

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

TESE

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
CLORETOS DE 1, 3, 4-TIADIAZÓLIO-2-FENILAMINAS E 1, 3, 4-
TRIAZÓLIO-2-TIOLATOS EM MEIO ÁCIDO**

CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

2017



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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
CLORETOS DE 1, 3, 4-TIADIAZÓLIO-2-FENILAMINAS E 1, 3, 4-
TRIAZÓLIO-2-TIOLATOS EM MEIO ÁCIDO**

CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

Sob orientação da Professora
Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Tese submetida como
requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Ciências,
no Curso de Pós-Graduação em
Química, Área de Concentração
em Química Orgânica.

Seropédica, RJ
Setembro de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F237s Frauches dos Santos, Cristiane , 1984-
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
CLORETOS DE 1,3,4-TIADIAZÓLIO-2-FENILAMINAS E 1,3,4
TRIAZÓLIO-2-TIOLATOS EM MEIO ÁCIDO / Cristiane
Frauches dos Santos. - 2017.
252 f.

Orientadora: Aurea Echevarria Aznar Neves Lima.
Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química/ Síntese
Orgânica, 2017.

1. Inibidores orgânicos de corrosão. 2. cloridratos
mesoiônicos. 3. atividade anticorrosiva. 4.
espectroscopia de impedância eletroquímica. 5.
polarização potenciodinâmica. I. Echevarria Aznar Neves
Lima, Aurea , 1950-, orient. II Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em
Química/ Síntese Orgânica III. Título.

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

CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica.

TESE APROVADA EM 25/09/2017.

Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt, UFRRJ

Dra. Eliane D'Elia, UFRJ

Dra. Maria da Graças Nascimento, UFSC

Dr. João Batista Neves da Costa, UFRRJ

Dra. Márcia Cristina Campos de Oliveira, UFRRJ

Dra. Letícia Vitorazi, UFF

Seropédica, RJ
Setembro de 2017

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

*Dedico este trabalho ao meu Deus todo
poderoso por ser tão bom e por todas graças
que um dia pedi ou pensei e alcancei.
Dedico também aos meus pais, Antônio
Carlos e Eva Maria (Fátima) e ao meu
irmão, Thiago, e a todos meus amigos.
Agradeço também pela oportunidade,
incentivo e apoio de todos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, meu Senhor, muito obrigada Senhor, por Tua misericórdia, bênção e proteção. Sua presença é fundamental em minha vida.

A minha família, que sempre esteve ao meu lado, me dando força, atenção e incentivo.

A Professora Aurea Echevarria, pela orientação, paciência, amizade e confiança dedicadas.

Aos meus amigos da UFRRJ, Carol Passos, Mariana Almeida, Danilo Sousa, Carla Cristina, Emanuel Hottes, João Paulo, Natália Lopes, pela amizade, carinho, paciência e pelas aventuras depois das aulas e do laboratório.

A todos os colegas do Laboratório 29 e 61, pelo auxílio e pela paciência.

A coordenação do curso de Pós-Graduação e a todos os funcionários pelas inúmeras colaborações.

A UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

A CAPES, pela bolsa recebida e auxílio no desenvolvimento desta Tese.

A FAPERJ, CNPq e Petrobrás pela contribuição junto ao laboratório.

A banca examinadora, por aceitar o convite.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane. Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de cloretos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas e 1,3,4-triazólio-2-tiolatos em meio ácido. 2017. 251p Tese (Doutorado em Química, Ciência exatas, síntese orgânica). Departamento de química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

A corrosão é um dos sérios problemas enfrentados nos processos industriais, gerando enormes prejuízos financeiros. Diversas técnicas são utilizadas para evitar ou remediar a corrosão nos diferentes materiais que ela afeta. Dentre elas o uso de agentes inibidores orgânicos ou inorgânicos tem sido muito utilizado. Assim, neste trabalho de tese foram sintetizados 34 compostos heterocíclicos, sendo 18 cloretos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas (11 inéditos) e os outros 16 compostos pertencentes à classe dos mesoiônicos 1,3,4-triazólio-2-tiolato (15 inéditos), com o objetivo de avaliar sua eficiência como inibidores de corrosão em meio ácido. Os derivados sintetizados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas foram obtidos com grau de pureza e rendimentos satisfatórios na faixa de 42-96% e, da classe dos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos em 20-97%. Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de IV, RMN de ^1H e ^{13}C . Foi realizado o estudo de modelagem molecular, utilizando o programa SPARTAN-PRO com o método semi-empírico, hamiltoniano AM1, para determinação das propriedades estruturais e eletrônicas dos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas que pudessem contribuir para a eficiência de inibição da corrosão. Os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para tal avaliação foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de Polarização potenciodinâmica (PP), Resistência à polarização linear (RPL) e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram percentuais significativos de inibição da corrosão em ambas soluções ácidas, alcançando o índice de até 95% de eficiência para o composto cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina na concentração de $3,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para a solução de HCl e, 99% de eficiência para os compostos 2'-cloro e 2'-fluor-substituídos na concentração de $3,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para a solução de H₂SO₄. Além das técnicas eletroquímicas, foi utilizada a técnica gravimétrica que apresentou 99% de eficiência anticorrosiva para o derivado 2'-trifluormetil-substituído da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina que mostrou o melhor efeito inibidor em solução HCl. No entanto, o derivado 2'-trifluormetil-substituído da classe 1,3,4-triazólio-2-tiol apresentou menor eficiência anticorrosiva do que seu isômero correspondente. As metodologias utilizadas para avaliação da atividade anticorrosiva (PP, RPL e EIE), incluindo a avaliação teórica por modelagem molecular, indicaram os cloridratos mesoiônicos como eficientes inibidores de corrosão mistos.

Palavras-chave: Inibidores orgânicos de corrosão, cloridratos mesoiônicos, atividade anticorrosiva, Modelagem Molecular, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ABSTRACT

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane. Synthesis and evaluation of the anticorrosion activity of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine chlorides and 1,3,4-triazolium-2-thiolates chlorides in acidic medium. 2017. 251p Thesis (Doctorate in Chemistry, exact science, organic synthesis). Department of Chemistry, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Corrosion is one of the serious problems faced in industrial processes, generating enormous financial losses. Several techniques are used to prevent or remedy corrosion in the different materials it affects. Among them, the use of organic or inorganic inhibitors has been widely used. Thus, in this thesis were synthesized 34 heterocyclic compounds, 18 chlorides of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines, (11 unpublished), and the other 16 compounds belonging to the class of mesoionic 1,3,4-triazolium -2-thiolate, (15 unpublished), with the objective of evaluating its efficiency as inhibitors of corrosion in acidic corrosion. Derivatives of the class 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines were obtained with satisfactory purity and yields in the range of 42-96% and, in the class of 1,3,4-triazolium-2-thiolates in 20 -97%. All compounds were characterized by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies. The theoretical study was conducted using the SPARTAN-PRO program in the semi-empirical method with the Hamiltonian AM1, to determine its structural and electronic properties of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines that could contribute to the efficiency of inhibition of corrosion. The compounds of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine class were tested against corrosion of AISI 1020 carbon steel in $0.5 \text{ mol L}^{-1}\text{HCl}$ and in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. For this evaluation, the electrochemical techniques of Potentiodynamic Polarization (PP), Resistance to Linear Polarization (RPL) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used. The results showed significant percentages of corrosion inhibition in both acidic solutions, reaching the rate of up to 95% efficiency for the compound 4-phenyl-5-(3'-methoxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine chloride in the concentration of $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ for the HCl solution, and 99% efficiency for the 2'-chloro and 2'-fluorosubstituted compounds in the concentration of $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ for the H_2SO_4 solution. In addition to the electrochemical techniques, the gravimetric technique was used, which presented 99% of anticorrosive efficiency for the 2'-trifluoromethyl-substituted 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine derivative, showed the best inhibitory effect in HCl solution. However, the 2'-trifluoromethyl-substituted 1,3,4-triazolium-2-thiol derivative showed less corrosion efficiency than its corresponding isomer. The methodologies used to evaluate the corrosion activity (PP, RPL and EIE), including the theoretical evaluation by molecular modeling, indicated the mesoionic chloridates as efficient mixed corrosion inhibitors.

Key-words: Organic corrosion inhibitors, mesoionic hydrochlorides, anticorrosive activity, Molecular Modeling, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais absorções na região do IV para a 1,4-difeniltiossemicabazida.....	70
Tabela 2: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C em DMSO- d_6 como solvente, para 1,4-difeniltiossemicarbazida.....	70
Tabela 3: Rendimentos, tempo de reação e pontos de fusão dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina.....	73
Tabela 4: Deslocamentos químicos, dos grupos substituintes e N-H nos espectros de RMN de ^1H obtidos em DMSO- d_6 dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.....	75
Tabela 5: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.....	76
Tabela 6: Rendimentos, tempo de reação e pontos de fusão para os cloridratos mesoiônicos da classe triazólio-tiolato obtidos através de rearranjo molecular via irradiação de micro-ondas.....	78
Tabela 7: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 para os mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato sintetizados.....	80
Tabela 8: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 para os mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato sintetizados.....	81
Tabela 9: Energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO calculadas para os cloridratos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-tiolato sintetizados.....	83
Tabela 10: Momentos de dipolo (μ) calculados para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	89
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L $^{-1}$ na ausência.....	93
Tabela 12: Valores de resistência à polarização linear para o aço carbono em 0,5 mol L $^{-1}$ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.....	98
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de H $_2$ SO $_4$ 0,5 mol L $^{-1}$ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos.....	101

Tabela 14: Parâmetros físico-químicos obtidos utilizando a resistência à polarização linear para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ com os cloridratos mesoiônicos MI-2Cl, MI-4Cl, MI-2F e MI-4F em diferentes concentrações.....	102
Tabela 15: Parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica e dados para o cálculo da capacitância da dupla camada (C _{dl}) para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.....	104
Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos obtidos por EIS para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ na ausência e presença de cloretos mesoiônicos.....	114
Tabela 17: Parâmetros derivados da isoterma de Langmuir para os derivados tiadiazólicos em HCl 0,5 mol L ⁻¹	117
Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos da adsorção para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.	118
Tabela 19: Valores obtidos através das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin para os compostos MI-4Cl, MI-4F, MI-2Cl e MI-2F nos ensaios em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	120
Tabela 20: Valores obtidos através das isotermas de Langmuir modificada para os compostos MI-4Cl, MI-4F, MI-2Cl e MI-2F nos ensaios em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	120
Tabela 21: Perda de massa para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico MI-3CF ₃ na concentração de 3,15 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	121
Tabela 22: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença do cloridrato mesoiônico MI-3CF ₃ T.	123
Tabela 23: Valores dos parâmetros obtidos através da técnica de resistência à polarização linear para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico MI-3CF ₃ T em diferentes concentrações.....	124
Tabela 24: Parâmetros de impedância eletroquímica e dados para o cálculo da capacitância da dupla camada (C _{dl}) para aço carbono em 0,5 mol L ⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico MI-3CF ₃ -T em diferentes concentrações.....	124
Tabela 25: Parâmetros termodinâmicos derivados da isoterma de Langmuir e Frumkin para MI-3CF ₃ -T.....	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: A corrosão envolve a diminuição da energia livre (PANNONI, 2015).	29
Figura 2: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MAINIER, 2006). 31	
Figura 3: Estrutura química da 2-tio-hidantoína.	32
Figura 4: Estrutura química da tiossemicarbazonas e semicarbazonas avaliadas frente a corrosão do aço carbono (GOULART et al., 2013).	33
Figura 5: Estrutura química das tiossemicarbazonas avaliadas em microemulsões frente a corrosão do aço carbono (MOURA et al., 2013).	33
Figura 6: Estrutura da desidroditizona.	34
Figura 7: Formas canônicas da <i>N</i> -fenilsidnona.	35
Figura 8: Sobreposição dos orbitais <i>p</i> do anel das sidnonas.	35
Figura 9: Fórmula estrutural e processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.	36
Figura 10: Estruturas do 2-amino-5- <i>n</i> -pentil-1,3,4-tiadiazol (6), do 2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol (7) e do 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (8).	36
Figura 11: Derivados de triazóis, 1-[2-(4-NITRO-fenil)-5-[1,2,4]]triazol-1-ilmetil-[1,3,4]oxadiazol-3-il]-entanona (NTOE) e 1-(4-metoxi-fenil)-2-(5-[1,2,4]triazol-1-ilmetil-4H-[1,2,4]triazol-3-ilsulfanil)-etanona (MTTE) (Zhang et al., 2009).....	37
Figura 12: Nome e estrutura molecular dos derivados de triazóis (SUDHEER; QURAIISHI, 2013).	38
Figura 13: Nome e estrutura molecular dos derivados de triazóis. (GURUDATT et al., 2015).	38
Figura 14: Síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -tioacilidrazinas e dicloretos de isocianetos de arila (OLLIS; RAMSDEN, 1971).	39
Figura 15: Síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -alquil- <i>N</i> -tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila (NEWTON et al., 1982).	39
Figura 16: Síntese de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e <i>N</i> -tiobenzoilidrazinas, também substituídas (NEWTON et al., 1982).	40
Figura 17: Síntese de mesoiônicos utilizando cloretos de ácido e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL et al., 1998).	40
Figura 18: Síntese de mesoiônicos utilizando aldeídos aromáticos e 1,4-difeniltiossemicarbazida (FERREIRA et al., 2008).	40

Figura 19: Síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas. Reagentes e Condições: 1,4-dioxano, ácido de Lewis (SOCl ₂ ou TMS-Cl), MW, durante 5 min (a) ou)) durante 10 min (b) (REIS et al., 2011).	41
Figura 20: Rotas sintéticas utilizadas na preparação do sistema 1,3,4-triazólio-2-tiolato. .	41
Figura 21: Síntese de derivados da classe 1,3,4-triazólio-2-fenilaminas.	42
Figura 22: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).	43
Figura 23: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (adaptado de WOLYNEC, 2003).	44
Figura 25: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).	45
Figura 25: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (adaptado de WOLYNEC, 2003).	46
Figura 26: Diagrama de Nyquist (I) e Diagrama de Bode (II) para sistema eletroquímico simples.	47
Figura 27: Circuito equivalente Handles (adaptado de Rojas, 2014).	47
Figura 28: Fotos dos eletrodos utilizados para as técnicas eletroquímicas, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (UFRRJ-PPGQ).	66
Figura 29: Foto do aparelho AUTOLAB utilizado para as técnicas eletroquímicas (UFRRJ-PPGQ).	66
Figura 30: Rota retrossintética para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos.	68
Figura 31: Reação para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazida.	68
Figura 32: Mecanismo proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas (MACIEL et al., 1998).	69
Figura 33: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos mesoiônicos.	71
Figura 34: Estruturas químicas dos cloridratos mesoiônicos que serão sintetizados neste trabalho.	72
Figura 35: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando SOCl ₂ como ácido de Lewis (adaptado de Reis, 2008).	74
Figura 36: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos.	76

Figura 37: Estruturas químicas dos compostos da classe dos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos mesoiônicos sintetizados neste trabalho.	77
Figura 38: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção do composto mesoiônico da classe tiadiazólio-aminada para a classe triazólio-tiolato na presença de alumina (FÁVARO-BEVILACQUA, 1998).	79
Figura 39: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoiônicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.	87
Figura 40a: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L ⁻¹ , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em frente ao aço carbono AISI 1020.91	
Figura 40b: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L ⁻¹ , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos frente ao aço carbono AISI 1020.	92
Figura 41: As curvas de polarização do aço carbono em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos 1-4 nas seguintes concentrações: + Branco (sem inibidor); ● 3,15x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ▲ 9,4 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ◆ 1,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; * 2,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; ■ 3,15 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	100
Figura 42a: Diagramas de Nyquist em solução de HCl 0,5 mol L ⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos.	108
Figura 42b: Diagramas de Nyquist em solução de HCl 0,5 mol L ⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença do cloridrato mesoiônicos.	109
Figura 43a: Bode (log f vs log Z e log f vs angulo de fases) do aço carbono em HCl 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: ○ Branco(sem inibidor); ● 3,15x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ▲ 9,4 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ◆ 1,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; * 2,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; ■ 3,15 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	110
Figura 44. Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros de impedância eletroquímica.	112
Figura 45: Diagrama de Nyquist em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ do aço carbono na ausência e presença dos compostos nas seguintes concentrações: + Branco (sem inibidor); ● 3,15x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ▲ 9,4 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; ◆ 1,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; * 2,5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; ■ 3,15 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	113
Figura 46: Bode (log f vs log Z e log f vs angulo de fases) do aço carbono em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: ○	

Branco(sem inibidor); ● $3,15 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; ▲ $9,4 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; ◆ $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; * $2,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; ■ $3,15 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹	115
Figura 47: Isotermas de Langmuir para os cloridratos mesoiônicos em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L ⁻¹	116
Figura 48: Isoterma de Langmuir (a), Frumkin (b) e Temkin (c) para os cloridratos mesoiônicos MI-4Cl, MI-4F, MI-2Cl e MI-2F em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	119
Figura 49: Ensaio de perda de massa, sem inibidor (a) e com inibidor (b) em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L ⁻¹	121
Figura 50: Diagrama de Nyquist em solução de HCl 0,5 mol L ⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença do mesoiônico triazólico MI-3CF ₃ -T.	125
Figura 52: Bode (log f vs log Z e log f vs angulo de fases) do aço carbono em HCl 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença do mesoiônico triazólico nas seguintes concentrações: ○ Branco (sem inibidor); ● $3,15 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; ▲ $9,4 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; ◆ $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; * $2,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; ■ $3,15 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹	125
Figura 53. Circuito equivalente utilizado para ajustar o espectro de impedância eletroquímica para o derivado MI-3CF ₃ -T.	126
Figura 54: Isoterma de Langmuir (a) e Isoterma de Frumkin (b) para os mesoiônicos em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L ⁻¹	126

ÍNDICE DE ANEXOS

9.1. Espectro de IV da 1,4-difeniltiossemicarbazida	146
9.2. Espectro de RMN de ¹³ C (DEPTQ, DMSO) da 1,4-difeniltiossemicarbazida	147
9.3. Espectro de RMN de ¹ H da 1,4-difeniltiossemicarbazida	148
9.4. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	149
9.5. Espectro de RMN de ¹ H do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	150
9.6. Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	151
9.7. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	152
9.8. Espectro de RMN de ¹ H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	153
9.9. Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	154
9.10. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	155
9.11. Espectro de RMN de ¹ H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	156
9.12. Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	157
9.13. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	158
9.14. Espectro de RMN de ¹ H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	159
9.15. Espectro de RMN de ¹³ C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	160
9.16. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	161
9.17. Espectro de RMN de ¹ H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	162

9.18. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	163
9.19. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	164
9.20. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	165
9.21. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	166
9.22. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	167
9.23. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	168
9.24. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	169
9.25. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	170
9.26. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	172
9.27. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	173
9.28. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	174
9.29. Espectro De RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	175
9.30. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	176
9.31. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	177
9.32. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	178
9.33. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	179

9.34. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	180
9.35. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	181
9.36. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	182
9.37. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	183
9.38. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	184
9.39. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	185
9.40. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.....	186
9.41. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	187
9.42. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F).....	188
9.43. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F).....	189
9.44. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F).....	190
9.45. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F)	191
9.46. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F).....	192
9.47. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F).....	193
9.48. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F)	194
9.49. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F).....	195

9.50.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F).....	196
9.51.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	197
9.52.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	198
9.53.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	199
9.54.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	200
9.55.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	201
9.56.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina.....	202
9.57.	Espectro IV do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	203
9.58.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	204
9.59.	Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	205
9.60.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	206
9.61.	Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	207
9.62.	Espectro IV do 4-fenil-5-(2'-triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina...	208
9.63.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	209
9.64.	Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'- triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz)	210
9.65.	Espectro IV do 4-fenil-5-(3'-triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	211
9.66.	Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'- triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	212
9.67.	Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(3'- triflúormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)	213

9.68.	Espectro IV do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	214
9.69.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(4'- trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	215
9.70.	Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'- trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)	216
9.71.	Espectro IV do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	217
9.72.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	218
9.73.	Espectro de RMN de DEPTQ do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz).....	219
9.74.	Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	220
9.75.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	221
9.76.	Espectro de RMN de DEPTQ do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz).....	222
9.77.	Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	223
9.78.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	224
9.79.	Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (43) (DMSO, 500MHz).....	225
9.80.	Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	226
9.81.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	227
9.82.	Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz).....	228
9.83.	Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	229
9.84.	Espectro de RMN de ¹ H do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	230
9.85.	Espectro de RMN de ¹³ C(DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz).....	231
9.86.	Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-bromo -fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina	232

9.87. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	233
9.88. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz).....	234
9.89. Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-flúor -fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	235
9.90. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	236
9.91. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz).....	237
9.92. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-flúor -fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	238
9.93. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	239
9.94. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz).....	240
9.95. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	241
9.96. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	242
9.97. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	243
9.98. Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	244
9.99. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	245
9.100. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	246
9.101. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	247
9.102. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	248
9.103. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz).....	249
9.104. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina.....	250
9.105. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500Hz).....	251

9.106. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MH.....	252
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE	Varição da Energia do Orbital Molecular
μ	Momento de dipolo
δ	Deslocamento químico
AIE	Agência Internacional de Energia
AM1	Austin Model 1
β_a	Coefficiente anódico de Tafel
β_c	Coefficiente catódico de Tafel
BI	Benzimidazol
BMIC	1-butil-3-metilimidazólio
BMIM	1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato
BNS	Benzotiazol
BTA	Benzotriazol
BTD	Benzotiadiazol
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
CE	Contra-eletrodo
C_{inb}	Concentração de inibidor
D	Decibyes
d	Dupleto
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMTD	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
E	Potencial de eletrodo
E_{corr}	Potencial de corrosão
EI	Eficiência de inibição
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital)
HSC	Corrosão de sulfeto de hidrogênio
I	Corrente
i	Densidade de corrente
i_a	Densidade de corrente anódica
i_c	Densidade de corrente catódica

i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap (Intermediário de Negligência de Sobreposição Diferencial)
IV	Infravermelho
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
m	Multiplete
M	Molar (mol L^{-1})
MDTT	5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona de potássio
MEV	Microscopia de Varredura
MINDO/3	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap (Intermediario de Negligência de Sobreposição Diferencial Modificado)
MM	Mecânica Molecular
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap (Negligência de modificação de Superposição Diatômica)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap (Negligência de Diatômica Sobreposição Diferencial)
pH	potencial hidrogeniônico
PM3	Parametric Method 3 (Método Parâmetro 3)
PP	Polarização potenciodinâmica
R_{ct}	Resistências de transferência de carga
RMN de ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RPL	Resistência a polarização linear
s	Simpleto
t	Triplete
TMS	Tetrametilsilano
v	Estiramento
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs padrão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1. A Corrosão.....	27
1.2. Química Verde	27
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	29
2.1. A Corrosão no Mundo Moderno	29
2.2. As Técnicas Anticorrosivas	31
2.2.1. Inibidores de corrosão.....	31
2.2.1.1. Compostos orgânicos anticorrosivos.....	31
2.2.1.2. Os compostos mesoiônicos	34
2.3. Síntese de Compostos Meso-iônicos.....	39
2.4. Principais Métodos para Avaliação da Ação Anticorrosiva	42
2.4.1. Técnicas gravimétricas.....	42
2.4.2. Técnicas eletroquímicas	43
2.4.2.1. Determinação do potencial de corrosão.....	43
2.4.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	44
2.4.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	45
2.4.3. Resistência à polarização linear	48
2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
2.4.5. Modelagem molecular	50
2.5. Mecanismos de Adsorção	52
2.5.1. Isotermas de adsorção	52
3. OBJETIVOS	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Materiais	55
4.1.1. Equipamentos e programas	55
4.1.2. Reagentes e solventes.....	55
4.2. Metodologias Sintéticas	56
4.2.1. Procedimento de preparação da 1,4-difeniltiossemicarbazida.....	56
4.2.2. Procedimento para preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	56

4.2.4.	Procedimento de preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato.....	57
4.3.	Caracterização Espectroscópica dos Compostos Sintetizados.....	58
4.3.1.	1,4-difeniltiossemicarbazida (TIO)	58
4.3.2.	Cloridratos da série 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas.....	58
4.3.3.	Compostos da série 1,3,4-triazólio-2-tiolato	62
4.4.	Modelagem Molecular	65
4.5.	Determinações Eletroquímicas	65
4.5.1.	Preparo das soluções	65
4.5.2.	Ensaio de polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.....	65
4.5.3.	Análise Gravimétrica	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.	Preparação do intermediário 1,4- difeniltiossemicarbazida	68
5.1.1.	Proposta do mecanismo de reação para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazida.....	69
5.1.2.	Caracterização espectroscópica da tiossemicarbazida.....	69
5.2.	Preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina por irradiação de micro-ondas.....	70
5.2.1.	Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclização.....	73
5.2.2.	Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos.....	74
5.2.2.1.	Infravermelho	74
5.2.2.2.	Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	74
5.3.	Preparação dos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos.....	76
5.3.1.	Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclização.....	78
5.3.2.	Caracterização espectroscópica dos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos.....	79
5.3.2.1.	Infravermelho	79
5.3.2.2.	Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	79
5.4.	Modelagem Molecular	81
5.5.	Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas dos compostos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas em meio ácido	90
5.5.1.	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	90

5.5.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	103
5.6.	Mecanismo de Adsorção	115
5.7.	Análise Gravimétrica	120
5.8.	Avaliação do efeito anticorrosivo do cloreto de 1,3,4-trifenil-5-(3'-trifluormetil- fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiol (MI-3CF ₃ T).....	121
5.8.1.	Ensaio Eletroquímico	122
5.8.1.1.	Curvas de polarização potenciodinâmica (MI-3CF ₃ -T).....	122
5.8.1.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (MI-3CF ₃ -T)	124
5.8.2.	Mecanismo de Adsorção (MI-3CF ₃ -T)	126
6.	CONCLUSÃO.....	128
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
8.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	143
8.1.	Artigo Publicado	143
8.2.	Capítulo de livro.....	143
8.3.	Comunicações em Congressos	143
9.	ANEXOS	145

1. INTRODUÇÃO

1.1.A Corrosão

Um dos maiores problemas que acompanha o homem desde a pré-história, quando se adquiriu a habilidade do trabalho com os metais, é a corrosão. Este problema consome direta ou indiretamente cerca de 5% do PIB (produto interno bruto) de uma nação industrializada, além de envolver grandes catástrofes quando não corretamente tratado (RIBEIRO, 2014).

O material mais usado em equipamentos industriais é o aço carbono. As indústrias de refinarias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração do petróleo até o refino (SANTOS, 2008).

O fenômeno da corrosão é descrito como a destruição dos materiais metálicos e não metálicos em contato com o meio ou ambiente, devido a interações químicas e/ou eletroquímicas aliada ou não a esforços mecânicos. Os custos diretos e principalmente, os indiretos atingem somas astronômicas (MARTINS, 2012).

Através do conhecimento dos meios agressivos e suas características responsáveis pela deterioração dos materiais, métodos eficazes para combater a corrosão podem ser desenvolvidos. O método a ser escolhido depende da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). O custo e o tempo necessários para o emprego do método devem ser considerados. Atualmente, diversas técnicas anticorrosivas têm sido utilizadas, como os revestimentos, a proteção catódica e anódica e o uso de inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo, assim, a possibilidade de haver corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Uma alternativa que tem sido empregada para prevenir a corrosão é o uso de inibidores orgânicos. A maior parte dos inibidores orgânicos são compostos que contêm átomos de nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio. Tem sido relatado que compostos heterocíclicos contendo heteroátomos tais como N, O, S, são inibidores eficazes para corrosão de aço carbono em meio ácido (ABDUL NABI; HUSSAIN, 2012).

1.2. Química Verde

A síntese de compostos orgânicos tem sido modernamente proposta com a utilização de metodologias no âmbito da Química Verde que apresenta alternativas logísticas para a economia de energia, tempo, a ausência de resíduos tóxicos, ausência do uso de solventes orgânicos entre outras (MACHADO, 2011).

A literatura relata, com sucesso, o uso do forno de micro-ondas, como uma das metodologias dentro dos conceitos da Química Verde, para a preparação de compostos heteropolares como as tiossemicarbazidas e tiossemicarbazonas (REIS *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2011), assim como uma variedade de compostos heterocíclicos (RODRIGUES-SANTOS; ECHEVARRIA, 2011; KUMAR *et al.*, 2011). Dentre os compostos heterocíclicos relatados na literatura utilizando-se a irradiação de micro-ondas, podemos citar os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas (REIS *et al.*, 2011). Essa classe de compostos apresenta variadas aplicações biológicas.

Neste trabalho de tese apresenta-se, a síntese de 2 classes de compostos mesoiônicos na forma de cloridratos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas e 1,3,4-triazólio-2-tiolato, via irradiação de micro-ondas. Além disso, apresenta-se a investigação do comportamento anticorrosivo dos cloridratos mesoiônicos utilizando a técnica teórica de modelagem molecular (programa SPARTAN-PRO método semi-empírico AM1) para a previsão dessa atividade, perda de massa e, técnicas

experimentais eletroquímicas (Polarização Potenciodinâmica, Resistência a Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) em soluções ácidas (HCl e H₂SO₄) frente ao aço carbono AISI 1020.

2.REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1.A Corrosão

Uma definição, amplamente aceita, é a que afirma que corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica que ocorre quando um material reage com o ambiente aliado ou não a processos mecânicos (GENTIL, 2011). Os metais são produzidos a partir dos minérios, por exemplo, os óxidos existentes na natureza. Esses processos de produção consomem energia. É natural, portanto, que as ligas metálicas, quando expostas a seus ambientes, revertam ao seu estado natural, de menor energia, como mostra a Figura 1 (ASRI, 2017; PANNONI, 2015).



Figura 1: A corrosão envolve a diminuição da energia livre (PANNONI, 2015).

A corrosão pode afetar a população de várias maneiras, fazendo com que seja necessária a manutenção preventiva e corretiva, a utilização de materiais mais “nobres” e caros, parada temporária de equipamento ou da estrutura, além da contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros (RAMANATHAN, 1997; PANNONI *et al.*, 2007).

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas e petrolíferas, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011). Há também o seu lado positivo, pode-se citar como processos corrosivos benéficos e de grande importância industrial:

- Oxidação de aço inoxidável, com formação da película protetora de óxido de cromo, Cr_2O_3 ;
- Anodização do alumínio, ou suas ligas, que consiste na oxidação de peças de alumínio, colocadas no anodo de cuba eletrolítica: ocorre a formação de óxido de alumínio, Al_2O_3 , protetor, e confere bom aspecto decorativo à peça;
- Fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas. É a etapa fundamental no processo de pintura nas indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos;
- Proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço carbono usada em instalações submersas ou enterradas: formação de pilha galvânica na qual o catodo é o material a ser protegido, no caso o

aço carbono, e o anodo, material a ser corroído, pode ser zinco, alumínio ou magnésio. Observa-se que em troca da corrosão desses metais, tem-se a proteção, por exemplo, de tubulações, tanques de armazenamento e trocadores de calor;

- Aspecto decorativo de monumentos e esculturas de bronze: corrosão superficial com formação de pátinas constituídas, geralmente, de óxidos, sulfetos e sais básicos como carbonato, cloreto e sulfato básico de cobre que são insolúveis. Esses compostos conferem aos monumentos e/ou esculturas colorações características: escurecimento (óxidos, sulfetos), esverdeado (sais básicos).

A classificação quanto a corrosão pela aparência do metal corroído é a mais comumente utilizada, que pode ser uniforme ou localizada macroscópica e microscopicamente. Neste último, a quantidade de metal dissolvido é muito pequena, e um dano considerável pode ocorrer antes que o problema se torne visível a olho nu, exemplos são: corrosão intergranular e corrosão sob tensão. Já as formas macroscópicas podem ser: galvânica, por frestas, por pite, erosão e dissolução seletiva (PANNONI *et al.*, 2015).

Os materiais estão expostos a meios corrosivos: a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos, ocorrendo diferentes mecanismos para esses processos. O conhecimento dos mecanismos ajuda no controle das reações envolvidas no processo de corrosão. Os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico.

A corrosão química acontece quando há ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No caso de um metal ou liga, o processo consiste em uma reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica (MOURA, 2009).

A formação de uma película sobre a superfície metálica pode inibir ou impedir o processo corrosivo, a qual é denominada de passivação (MAINIER, 2006).

A taxa de corrosão pode ser acelerada com o aumento da temperatura, da pressão e de altas concentrações do meio corrosivo (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; MAINIER, 2006).

A corrosão eletroquímica trata de um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), gerando, como resultado final, a deterioração do metal. Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo, dentre outros (MAINIER *et al.*, 2007; WOLYNEC, 2003).

A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e a difusão de ânions e cátions na solução fechando o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no catodo ou, então, pelo número de elétrons que migram da região anódica para a catódica. A Figura 2 mostra as reações no anodo e no catodo em função do meio (MAINIER, 2001).

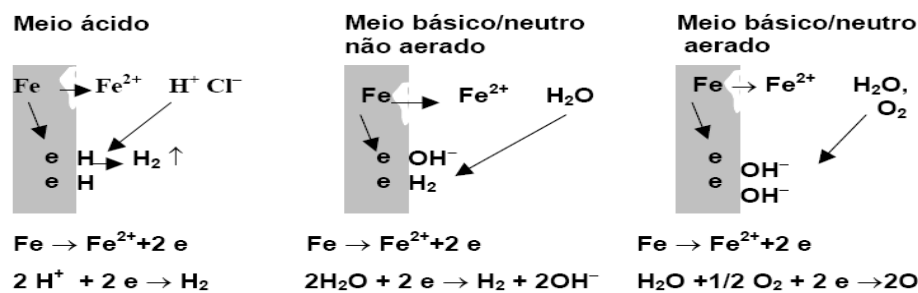


Figura 2: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MAINIER, 2006).

2.2.As Técnicas Anticorrosivas

As técnicas anticorrosivas que promovem a passivação ou a polarização do material, incluem os revestimentos, a proteção catódica, proteção anódica, como tintas; e as técnicas de modificação do meio (pH e aeração); e os inibidores de corrosão.

2.2.1.Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão. Para sua utilização eficiente, o inibidor deve ser compatível com o meio de aplicação, ser economicamente viável e contribuir positivamente com os resultados esperados como anticorrosivos (KINA; GOMES, 2011).

Os inibidores podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos, segundo sua composição, cujos mecanismos de atuação são bem distintos. Entretanto, a classificação mais usual encontrada na literatura e descrita por Gentil (2011) é a separação em inibidores catódicos, anódicos e de adsorção, de acordo com seu comportamento (KINA; GOMES, 2011).

Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Estes atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido (KINA; GOMES, 2011).

A propriedade de inibição destes compostos é atribuída à sua estrutura molecular. A eficiência dos inibidores de corrosão é relacionada à presença de funções polares, com átomos de enxofre, oxigênio ou nitrogênio na molécula, compostos heterocíclicos e elétrons π . A função polar é normalmente considerada o centro de quelação no processo de adsorção química (SOUZA; SPINELLI, 2009; KHAN *et al.*, 2017).

2.2.1.1.Compostos orgânicos anticorrosivos

A influência de compostos orgânicos na corrosão de metal tem sido extensivamente estudada em solventes orgânicos. Os resultados de estudos demonstram que a maior parte dos efeitos de inibição por compostos orgânicos é devido à adsorção na superfície do metal (ELEMKE *et al.*, 2017; VRACAR; DRAZIC, 2002).

A influência da estrutura de compostos orgânicos em solução aquosa na sua adsorção não foi estudada de forma sistemática e os resultados são por vezes contraditórios. Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre, têm apresentado comportamento eficaz para a inibição à corrosão do aço. Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada durante o processo

de adsorção química. Deste modo, o metal atua como um eletrófilo, enquanto os centros nucleófilos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons disponíveis para serem compartilhados (ELEMKE *et al.*, 2017; FANG; LI, 2002).

A planaridade e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos são características importantes que determinam a adsorção destas moléculas sobre a superfície metálica. Eles podem adsorver sobre a superfície do metal, bloquear os sítios ativos sobre a superfície e, assim, reduzir a taxa de corrosão (ABDUL NABI; HUSSAIN, 2012).

Damborenea e colaboradores (1997) sugeriram que a adsorção dos compostos orgânicos na superfície ativa aumenta com a sua massa molecular e momento dipolar. A interpretação consiste em que as moléculas orgânicas adsorvem quimicamente sobre a superfície do metal devido às ligações insaturadas e heteroátomos favorecendo a ligação eletrônica com o orbital *d* do metal (BENABID *et al.*, 2017; VRACAR; DRAZIC, 2002).

Shylesha e colaboradores (2011) relataram que a anilina tem efeito inibidor eficaz para o aço macio em ambos ácidos, HCl e H₂SO₄, mas ligeiramente melhor em HCl, que está relacionado com a adsorção sinérgica de moléculas do inibidor através do ânion cloreto na superfície metálica. A eficiência de inibição aumentou com a concentração do inibidor acima de 0,2 mol L⁻¹.

Yuce e colaboradores (2012) investigaram a eficácia de inibição de 2-tiohidantoínas (Figura 3) usando técnicas eletroquímicas e o possível mecanismo de inibição. A escolha deste composto como um inibidor foi baseada em considerações da estrutura molecular. A molécula 2-tiohidantoína tem dois átomos de nitrogênio, um de enxofre e um átomo de oxigênio, que se presume ser um centro ativo de adsorção. Após os testes verificou-se que a 2-tiohidantoína atua como um bom inibidor de corrosão para o aço mole em HCl 0,1 mol L⁻¹ e a sua eficácia de inibição depende tanto da concentração e do tempo de imersão.

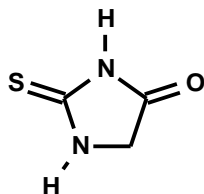


Figura 3: Estrutura química da 2-tiohidantoína.

Goulart e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade de inibição de quatro tiossemicarbazonas, sendo elas: 4-etoxibenzaldeído-tiossemicarbazona (a), 4-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (b), 4-etoxi-3-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona (c) e 2-piridinocarboxialdeído-tiossemicarbazona (d) (Figura 4), e duas semicarbazonas (2-indolcarboxialdeído-semicarbazonas (e) e 2-piridinocarboxialdeído-semicarbazonas (f) (Figura 4) em relação a corrosão do aço carbono em 1,0 mol L⁻¹ de HCl por modelagem molecular, e técnicas eletroquímicas (PP e EIE) em diferentes concentrações de inibidor. As curvas de polarização mostraram que todos os compostos avaliados agiram como inibidores mistos, aumentando a resistência de transferência de carga do processo de corrosão e aumentando a eficiência de inibição. As adsorções dos inibidores avaliados seguiram a isoterma de Langmuir. Os resultados teóricos foram corroborados por dados experimentais e mostraram que as tiossemicarbazonas são melhores inibidores de corrosão do que semicarbazonas.

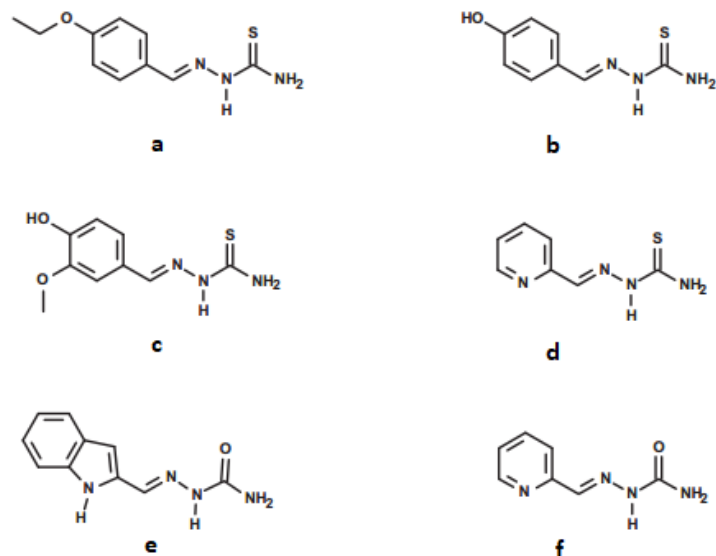


Figura 4: Estrutura química da tiossemicarbazonas e semicarbazonas avaliadas frente a corrosão do aço carbono (GOULART *et al.*, 2013).

Moura e colaboradores (2013) avaliaram as tiossemicarbazonas 4-*N*-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-*N*-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC), e 4-*N*-(4'-hidroxi-3'-metoxi-benzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC) (Figura 5) que foram solubilizadas em um sistema de microemulsão (ME-OCS) de óleo/água (O/W), formando os sistemas CTSC-ME-OCS, e MCTSC-ME-OCS, HMBTSC-ME-OCS. A eficácia destes sistemas no processo de inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020 foi avaliada em uma solução de soro fisiológico (NaCl 0,5%), utilizando um método galvanostático. As tiossemicarbazonas testadas mostraram efeitos inibitórios mais elevados (85,7% para CTSC-ME-OCS, 84% para MCTSC-ME-OCS, e 83,3% para HMBTSC-ME-OCS). O surfactante OCS (dissolvido em H₂O) e o sistema de ME-OCS mostraram eficácias inferiores, com 71% para o OCS e 74% para o sistema ME-OCS.

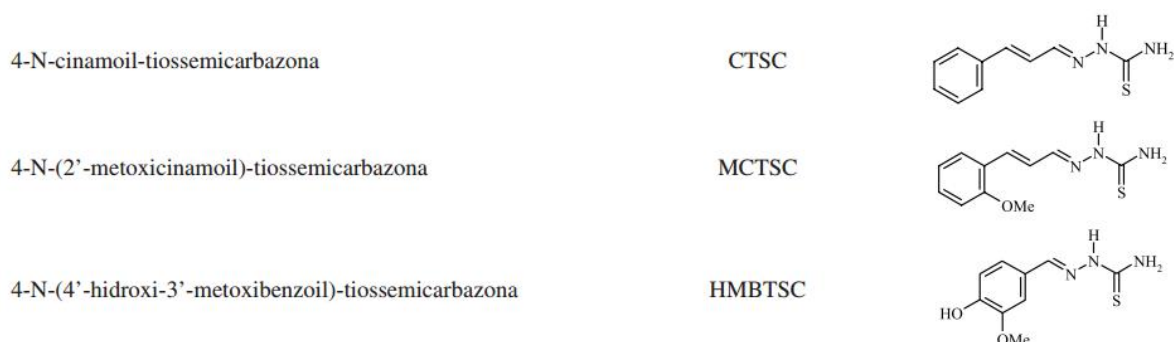


Figura 5: Estrutura química das tiossemicarbazonas avaliadas em microemulsões frente a corrosão do aço carbono (MOURA *et al.*, 2013).

Torres e colaboradores (2014) mostraram o comportamento anticorrosivo de 1,3-dibenziltioureia (DBTU) e 1-benzil-3-diisopropiltioureia (DPTU) investigadas como inibidores de corrosão do aço carbono em solução de HCl por meio de medições de perda de massa, curvas de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e análise de microscopia eletrônica de varredura. Cálculos químicos quânticos foram aplicados para correlacionar os parâmetros de estrutura eletrônica de derivados de toureia com suas performances de inibição. Resultados de DPTU foram ligeiramente superiores aos obtidos na presença de DBTU, mostrando que a substituição de um

grupo benzilo por dois grupos isopropilo melhoraram as propriedades inibidoras. Os derivados de 1,3-dibenziluréia também foram estudados de modo a avaliar a importância do átomo de enxofre para o efeito inibitório.

Benabid e colaboradores (2017) sintetizaram uma nova base de Schiff, a 1,13-bis-[(2-hidroxi-naftaldeído)4,7,10-trioxatridecanodimina] (HNTTD) e avaliaram seu comportamento de corrosão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em aço carbono. Todas as medidas mostraram que, a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor. As curvas de polarização indicaram que o composto estudado estava atuando como inibidor do tipo misto com eficiência catódica predominante. A adsorção de HNTTD em superfície de aço seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir (BENABID, 2017).

Khan e colaboradores (2017) estudaram o efeito inibidor de duas bases de Schiff 3-(5-metoxi-2-hidroxi-benzilideno-amino)-2-(5-metoxi-2-Hidroxifenil)-2,3-di-hidroquinazolina-4(1H)-ona (MMDQ) e 3-(5-nitro-2-hidroxi-benzilideno-amino)-2-(5-nitro-2-hidroxifenil)-2,3-di-hidroquinazolina-4(1H)-ona (NNDQ) na corrosão de aço em ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Os estudos foram realizados utilizando perda de massa, técnica de polarização potenciodinâmica e medições de espectroscopia de impedância eletroquímica à temperatura ambiente. A investigação dos resultados indicou que as bases de Schiff possuem uma eficiência média de 92% nas concentrações 1,0 mM como inibidores mistos. As eficiências de inibição, medidas por todas as técnicas, mostraram que aumentam com o aumento da concentração do inibidor. Isto revelou que o mecanismo dos inibidores foi, principalmente, devido à adsorção na superfície do aço, adequado ao modelo da isoterma de adsorção de Langmuir (KHAN *et al.*, 2017).

2.2.1.2. Os compostos mesoiônicos

Fischer e Besthorn (1882) sintetizaram os primeiros compostos mesoiônicos, que na época ainda não se conheciam suas estruturas, tendo sido propostas como bicíclicas. A Figura 6 mostra a estrutura bicíclica da desidroditizona, primeiro composto a ser descrito.

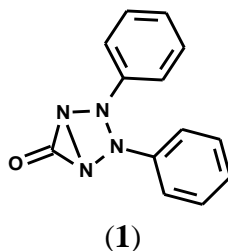


Figura 6: Estrutura da desidroditizona.

Posteriormente, no estudo desenvolvido por Baker e colaboradores (1949) foram propostas estruturas canônicas para a sidnona que não podiam ser representadas por apenas uma configuração totalmente covalente e polar, mas sim, por híbridos de ressonância, Figura 7. Outro fato verificado para a não representação da sidnona por apenas uma estrutura totalmente covalente é que não foi detectada a existência de uma forma opticamente ativa, já que a estrutura (Figura 7) apresenta três centros estereogênicos e, de acordo com a regra de Hückel, (4n+2) elétrons, apresentou n = 1 sugerindo-lhe um caráter aromático.

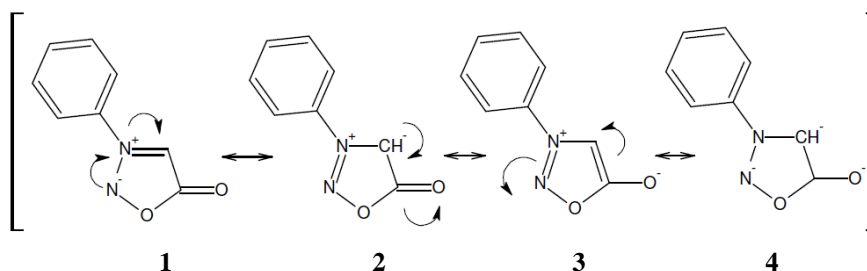


Figura 7: Formas canônicas da *N*-fenilsidnona.

Em 1949 estas fascinantes classes de heterocíclicos receberam o nome de compostos mesoiônicos, denominação dada por Baker e seus colaboradores (1949) por serem substâncias heterocíclicas que possuem características que oscilam entre os compostos mesoméricos e iônicos. E nesse mesmo ano foi proposta a primeira definição para essa classe de compostos:

- a) Anel aromático com cinco ou seis membros não representados por estruturas puramente covalentes;
- b) Os átomos do anel possuem elétrons π para formar o sexteto deslocalizados;
- c) O anel apresenta uma carga parcial positiva estabilizada por uma carga negativa de um grupo exocíclico;
- d) O anel é praticamente plano e possui considerável energia de ressonância.

Em 1976, OLLIS e RAMSDEN modificam esse conceito e limitaram o uso do termo mesoiônico apenas para compostos heterocíclicos de cinco membros.

Posteriormente POTTS (1978) classificou os compostos mesoiônicos como um sistema heterocíclico de cinco membros que não poderia ser representado por estruturas puramente covalentes ou polares sendo mais bem representada por seus híbridos de ressonância conferindo aos heterocíclicos um caráter aromático do tipo $(4n + 2)$ elétrons π no anel.

Essa definição pode ser estendida a uma grande variedade de sistemas com anéis de 5 membros, sendo que o “conceito de mesoiônico” (mesomérico + iônico) pode ser usado para anéis maiores e também condensados (OLLIS *et al.*, 1985).

Trabalhos fundamentados em estudos de difração de raios-X, cálculos teóricos e de reatividade química, permitiram propor um novo conceito para os mesoiônicos (ECHEVARRIA *et al.*, 1992; KAI-CHUNG *et al.*, 1993). Esse conceito sugeriu que o anel deve constituir um sistema planar ou quase planar, juntamente com o átomo α -exocíclico e ainda possuir uma substancial separação de carga levando à valores de momento dipolar em torno de 5 D.

Cheung e colaboradores (1992) concluíram que a aromaticidade dos derivados da sidnona poderia ser explicada pela teoria clássica do sexteto de elétrons. Um total de sete elétrons $2p_z$ é distribuído pelos cinco átomos do anel sendo um deles localizado no átomo exocíclico. O sexteto de elétrons vai ser obtido quando um dos sete elétrons $2p_z$ estiver pareado com o elétron do átomo exocíclico. O círculo, normalmente utilizado na representação destas estruturas, indica a deslocalização dos seis elétrons como mostra a Figura 8. Esta polarização de cargas é evidenciada por grandes momentos dipolares (4-6 Debyes) para os compostos mesoiônicos.

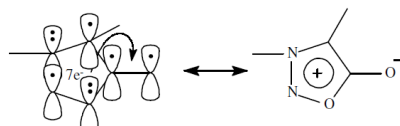


Figura 8: Sobreposição dos orbitais p do anel das sidnonas.

Diversas definições foram propostas nos últimos anos e neste trabalho usaremos a definição dada por OLIVEIRA e colaboradores (1996), que definem estes compostos como sendo: betaínas planas com cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo α também está no plano do anel e com momentos dipolo da ordem de 5D ($1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-1}$). Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões: o anel e a cadeia lateral. Uma região, a qual inclui o átomo π da cadeia lateral, está associada com o HOMO e uma carga π “negativa”, enquanto a outra está associada com o LUMO e uma carga π “positiva”.

Os compostos heterocíclicos com grupos funcionais polares, ligações conjugadas, ou com anéis aromáticos que atuam como inibidores de corrosão podem apresentar, eficazmente, a inibição à corrosão de metais, atuando, por exemplo, como resultado de polimerizações formando película sobre a superfície do metal (SHERIF, 2006; ANTONIJEVIC, PETROVIC, 2008).

Recentemente, foi investigado por Qin e colaboradores (2011) o efeito do composto 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) (Figura 9) sobre a corrosão do cobre em solução ácida. A simulação molecular mostrou que as moléculas foram adsorvidas sobre o cobre formando uma monocamada hidrofílica através dos três átomos de enxofre. Como esperado, as películas protegem contra corrosão (QIN *et al.*, 2011).

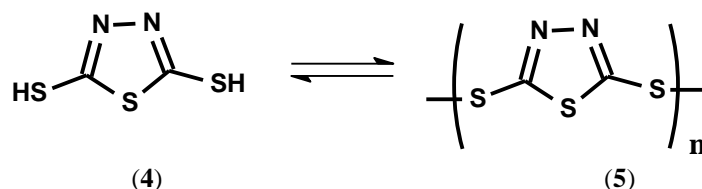


Figura 9: Fórmula estrutural e processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

Chen e colaboradores (2012) estudaram o efeito anticorrosivo do derivado tiadiazol MPTT (5-mercaptop-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona de potássio) sobre o cobre uma solução aquosa de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A influência da concentração do MPTT, o tempo de exposição, e a temperatura também foram investigados usando a técnica de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica. O composto MPTT apresentou propriedades de inibição à corrosão do cobre em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, e as curvas de polarização demonstraram que a inibição ocorreu via anódica e catódica (CHEN *et al.*, 2012).

Palomar-Pardavé e colaboradores (2012) estudaram a eficiência de três derivados tiadiazólicos como inibidores corrosivos: o 2-amino-5-*n*-pentil-1,3,4-tiadiazol (6), o 2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol (7) e o 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (8), Figura 10. Os resultados indicaram que o mecanismo de inibição na superfície do aço macio pelos derivados citados mostra que o processo de adsorção obedece a isoterma de Langmuir. Além disso, os resultados mostraram claramente que o comprimento da cadeia do substituinte alquila desempenha um papel importante na eficácia de inibição.

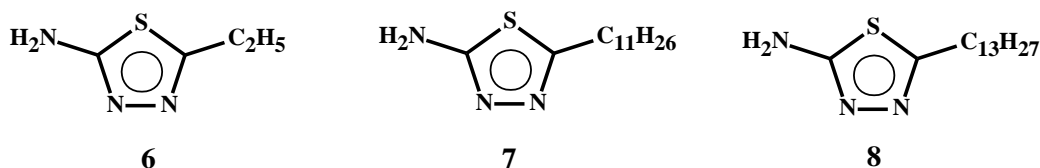


Figura 10: Estruturas do 2-amino-5-*n*-etil-1,3,4-tiadiazol (6), do 2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol (7) e do 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (8).

Segundo Al-Kharafi e seus colaboradores (1986) o benzotriazol (BTA) formava uma película de proteção sobre a superfície do cobre com formação do complexo de benzotriazolcuproso [Cu(I)BTA]. Fox e Bradley (1980), também citado em Al-Kharafi e colaboradores, relataram que 1,2,4-triazol formava um complexo com o Cu (II) como uma camada de proteção eficaz sobre a superfície do cobre. O XPS de 3-fenil-1,2,4-triazol-5-ona (PTR) em diferentes concentrações em solução de etileno glicol a 30% contendo 100 ppm SO_4^{2-} , 100 ppm de Cl^- e 100 ppm de HCO_3^- a $\pm 60^\circ\text{C}$. A natureza química do complexo formado entre o cobre e PTR foi determinado por XPS ser um complexo de Cu (II). Estudos de polarização do processo de inibição sugerem que a superfície é, em grande parte coberta pela o complexo (AL-KHARAFI *et al.*, 1986).

A eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão foi relatada, previamente, em Congresso Científico (CUNHA *et al.*, 2009). O efeito de inibição à corrosão promovida pelo mesoiônico foi avaliado após solubilização do heterociclo do tipo 1,3,4-triazólio-2-tiolato em sistema microemulsionado contendo tensoativo de óleo de coco saponificado. Várias análises foram realizadas pelo método de resistência de polarização linear, em meio salino (NaCl 0,5%), com variadas concentrações do mesoiônico, verificando-se efeito de inibição da corrosão do aço com elevada constante de adsorção. Este valor encontra-se relacionado com a presença de anéis aromáticos, bem como, uma ampla distribuição eletrônica e a presença de heteroátomos (ROSSI *et al.*, 2007).

Inibição de corrosão por dois derivados de triazóis, 1-[2-(4-nitro-fenil)-5-[1,2,4]-triazol-1-il-metil-[1,3,4]-oxadiazol-3-il]-entanona (NTOE) e 1-(4-metoxi-fenil)-2-(5-[1,2,4]-triazol-1-il-metil-4H-[1,2,4]-triazol-3-ilsulfanil)-etanona (MTTE), foram avaliadas frente ao aço carbono em soluções de HCl 1 mol L^{-1} através de perda de massa, técnicas eletroquímicas, análise de microscopia eletrônica de varredura e cálculos de química quântica. Os resultados indicaram que estes compostos atuam como inibidores de tipo misto nas reações de corrosão (ZHANG *et al.*, 2009).

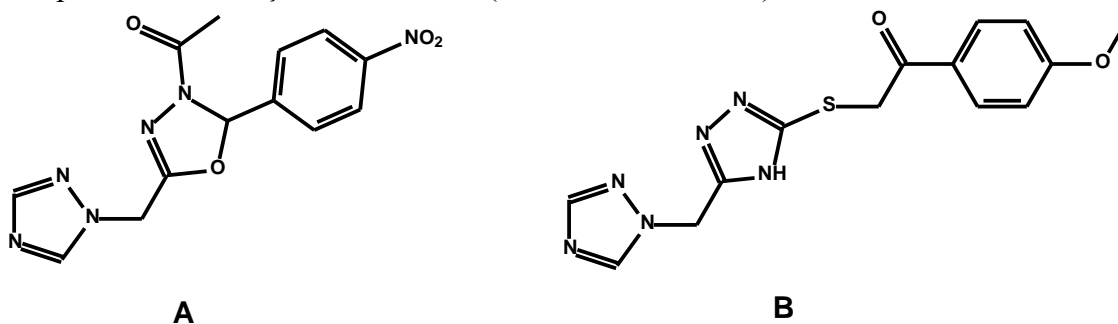


Figura 11: Derivados de triazóis, 1-[2-(4-NITRO-fenil)-5-[1,2,4]]triazol-1-il-metil-[1,3,4]oxadiazol-3-il]-entanona (A) e 1-(4-metoxi-fenil)-2-(5-[1,2,4]triazol-1-il-metil-4H-[1,2,4]triazol-3-ilsulfanil)-etanona (B) (Zhang *et al.*, 2009)

Um derivado de oxadiazol-triazólio (TOMP) recentemente sintetizado por Zhang e colaboradores (2010), foi investigado como inibidor de corrosão de aço macio em solução de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 usando métodos de medidas de perda de massa, polarização e impedância eletroquímica espectroscopia (EIS). Os resultados obtidos revelaram TOMP como inibidor de corrosão eficaz para aço macio em ácido sulfúrico e a sua eficiência atingiu 97,6 % a 298 K.

O efeito de inibição de três derivados triazólicos, ou seja, 4-amino-4H-1, 2, 4-triazol-3-tiol (ATT), 4-amino-5-metil-4H-1, 2, 4-triazol-3-tiol (AMTT) e 4-amino-5-etil-4H-1, 2, 4-triazol-3-tiol (AETT), figura 12, foram investigados contra a corrosão do cobre em solução de HCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$. As investigações foram analisadas por meio de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, métodos de perda de massa e

estudos teóricos. Medidas de polarização indicaram que os três compostos examinados são inibidores do tipo catódico. Entre os compostos estudados, o 4-amino-5-etil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol exibiu a melhor eficiência de inibição 96% a 2,58 mM. A adsorção destes compostos obedeceu à isoterma de Langmuir. As propriedades eletrônicas obtidas utilizando abordagem de química quântica foram correlacionadas com os resultados experimentais evidenciando sua eficiência anticorrosiva (SUDHEER; QURASHI, 2013).

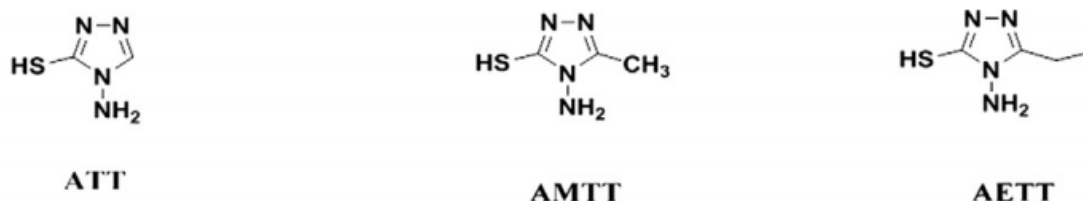


Figura 12: Código e estrutura molecular dos derivados de triazóis (SUDHEER; QURASHI, 2013).

Três derivados triazólicos, (3-fenilalilidina)-amino-5-(piridina-4-il)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (SB-1), 3-mercaptop-5-(piridina-4-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)-imino)-metil)-fenol (SB-2) e (4-nitrobenzilideno)-amino-5-(piridina-4-il)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (SB-3), foram sintetizados e investigados como inibidores de corrosão para o aço macio) em 1 mol L⁻¹ HCl. SB-1 apresentou melhor desempenho na inibição (96,6 g%) com 150 mg L⁻¹. Os inibidores estudados seguiram a isoterma de adsorção de Langmuir. O efeito da estrutura molecular na eficiência de inibição foi investigado por cálculos teóricos usando a teoria da função densidade (DFT) (ANSARI *et al.*, 2014).

Gurudatt e colaboradores (2015) sintetizaram e avaliaram as propriedades anticorrosivas de três derivados de 1, 2, 4-triazóis em aço carbono em solução 0,5 mol L⁻¹ de HCl na faixa de concentração de 0,01–0,05 g L⁻¹ por perda de massa e ensaios eletroquímicos. Os compostos avaliados foram 8-bromo-5-morfolino-3-(4-propilfenil)-[1, 2, 4]triazol[4,3-c]pirimidina (**5a**), 8-bromo-3-(2-fluor-3-metoxifenil)-5-morfolino-[1,2,4]triazol[4,3-c]pirimidina (**5b**) e 8-bromo-3-(2-flúor-4,5-dimetoxi-fenil)-5-morfolino-4-il- [1,2,4]triazol[4,3-c]pirimidina (**5c**), Figura 13. A ordem da eficiência de inibição dos derivados 1, 2, 4-triazólicos foi **5c** > **5b** > **5a** indicando, através dos ensaios de polarização, o comportamento de inibidores do tipo misto (Gurudatt, *et al*, 2015).

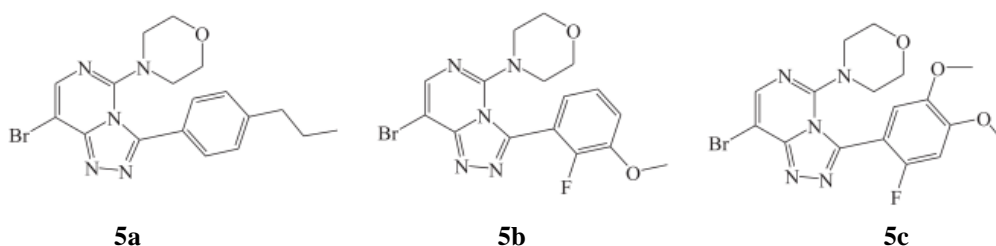


Figura 13: Código e estrutura molecular dos derivados de triazóis. (GURUDATT *et al.*, 2015)

Rugmini e colaboradores (2017) estudaram a eficiência de 4-(4-hidroxi-3-metoxibenzenoamino)-4-H-1,2,4-triazol-3,5-dimetanol (HMATD) como inibidor de corrosão para aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ através de técnicas de perda de massa e métodos eletroanalíticos. A influência de vários parâmetros como temperatura, concentração do inibidor na eficiência, também, foi estudada. Os resultados da espectroscópica de impedância eletroquímica revelaram a ação de inibição do HMATD pela redução da transferência de carga através de interface de solução de metal. As curvas de polarização indicaram o comportamento do tipo misto de HMATD. A molécula inibidora funcionou bloqueando os sítios ativos na superfície do metal por

adsorção de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir com eficiência de 95% (RUGMINI AMMAL, 2017).

Assim, os relatos encontrados na literatura sugerem que os mesoiônicos da classe 1, 3, 4-tiadiazólio e 1, 3, 4-triazólio, podem atuar como agentes quelantes e, conseqüentemente, inibidores de corrosão, se apresentando como mais uma alternativa para prevenir os processos corrosivos.

2.3.Síntese de Compostos Mesoiônicos

Na literatura existem diversas metodologias para a síntese de compostos mesoiônicos, específicas para cada classe desses heterociclos. Neste trabalho de tese, foram sintetizados compostos mesoiônicos da classe 1, 3, 4-tiadiazólio-2-fenilaminida e 1, 3, 4-triazólio-2-tiolatos. Assim, algumas das principais rotas de síntese para compostos dessas classes serão descritas a seguir.

A primeira síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida foi relatada por Ollis e Ramsden, em 1971, que consiste na reação de *N*-tioacilidrazinas com dicloretos de isocianetos de arila produzindo os respectivos cloridratos, que originam as correspondentes bases livres a partir do tratamento das soluções em clorofórmio com amônia gasosa. A Figura 14 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese (OLLIS; RAMSDEN, 1971).

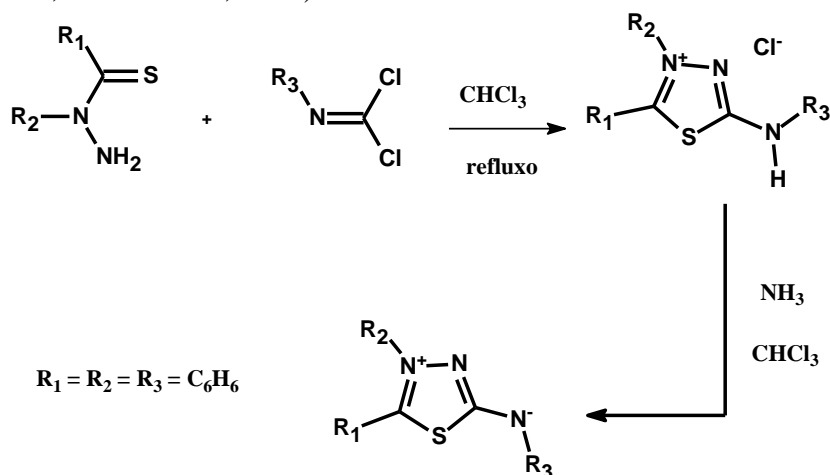


Figura 14: Síntese de mesoiônicos utilizando *N*-tioacilidrazinas e dicloretos de isocianetos de arila (OLLIS; RAMSDEN, 1971).

Newton e colaboradores (1982) relataram metodologia para a síntese de compostos mesoiônicos envolvendo a condensação de *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila. A Figura 15 mostra um exemplo para a rota citada.

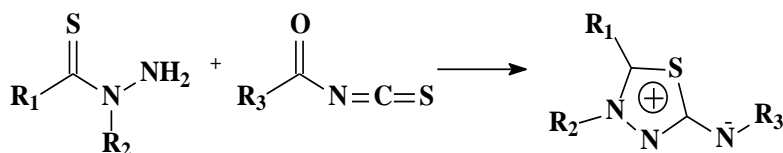


Figura 15: Síntese de mesoiônicos utilizando *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila (NEWTON et al., 1982).

Posteriormente, foi relatado na literatura a obtenção dos mesoiônicos da classe dos tiadiazólio-fenilaminidas a partir de dibromodiazobutadienos substituídos e *N*-

tiobenzolidrazinas, também substituídas (NEWTON *et al.*, 1982). A Figura 16 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

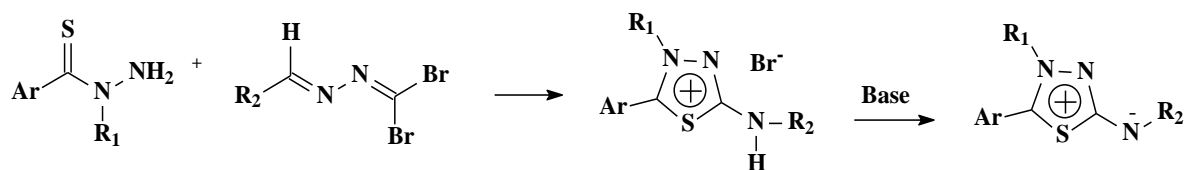


Figura 16: Síntese de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e N-tiobenzolidrazinas, também substituídas (NEWTON *et al.*, 1982).

Um outro método utilizado para a obtenção dos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas é através da reação de desacilação anidra dos intermediários acil-tiossemicarbazidas, obtidos a partir dos correspondentes cloretos de ácidos e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL *et al.*, 1998). A Figura 17 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

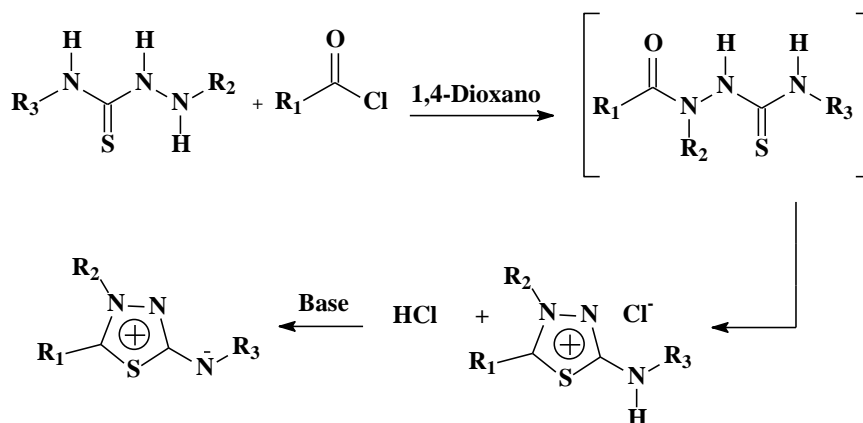


Figura 17: Síntese de mesoiônicos utilizando cloretos de ácido e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL *et al.*, 1998).

Em 2008, Ferreira e colaboradores relataram a síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando como reagentes a 1,4-difeniltiossemicarbazida, aldeídos aromáticos e cloreto de trimetilsilano como catalisador. A Figura 18 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese (FERREIRA *et al.*, 2008).

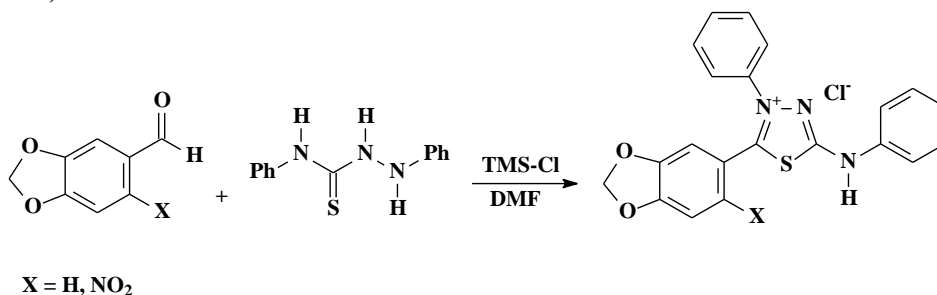
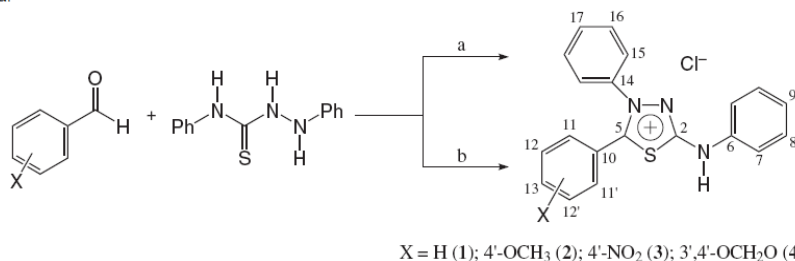


Figura 18: Síntese de mesoiônicos utilizando aldeídos aromáticos e 1,4-difeniltiossemicarbazida (FERREIRA *et al.*, 2008).

Em 2011, Reis e colaboradores realizaram uma nova e eficiente síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazolium-2-fenilaminas. A preparação desses compostos foi realizada utilizando cloreto de tionila ou cloreto de trimetilsilano como catalisadores sob irradiação de micro-ondas (a) ou de ultrassom (b). Os compostos foram obtidos com bons rendimentos e em tempo extraordinariamente curtos, 5 minutos sob irradiação de

micro-ondas e 10 minutos sob irradiação de ultrassom, quando comparados com a metodologia tradicional (24 a 48 h em repouso a temperatura ambiente). Os melhores rendimentos foram obtidos usando irradiação de micro-ondas e, de maneira geral, usando o cloreto de tionila ao invés de cloreto de trimetilsilano (REIS *et al.*, 2011). A Figura 19 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

Série saturada:



Série insaturada:

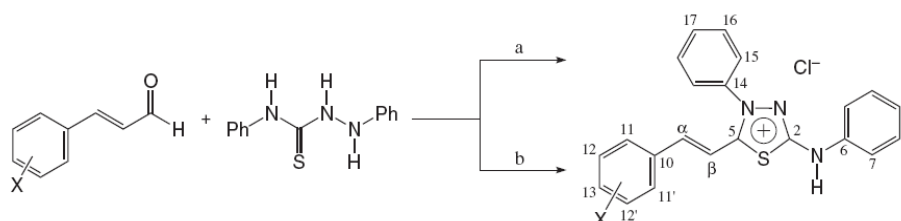


Figura 19: Síntese de derivados da classe 1,3,4-tiazólio-2-fenilaminas. Reagentes e Condições: 1,4-dioxano, ácido de Lewis (SOCl₂ ou TMS-Cl), MW, durante 5 min (a) ou)) durante 10 min (b) (REIS *et al.*, 2011).

A síntese de mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato também pode ser realizada através de diversas metodologias e, algumas rotas estão apresentadas na Figura 20 (MONTANARI, 1991).

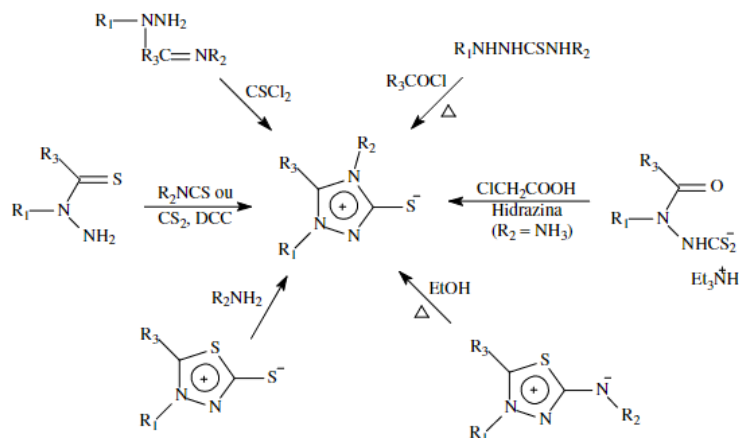


Figura 20: Rotas sintéticas utilizadas na preparação do sistema 1,3,4-triazólio-2-tiolato.

Os compostos da classe dos triazólios foram obtidos diretamente através das reações entre cloretos de ácido aromáticos em 1,4-dioxano adicionados, lentamente, sob agitação magnética a temperatura ambiente a uma suspensão de 1,4-difeniltiossemicarbazida em 1,4-dioxano e piridina fornecendo os intermediários aciltiossemicarbazidas e, após 24 a 96 h, os cloretos dos compostos mesoiônicos correspondentes, conforme a Figura 21 (MACIEL *et al.*, 1998).

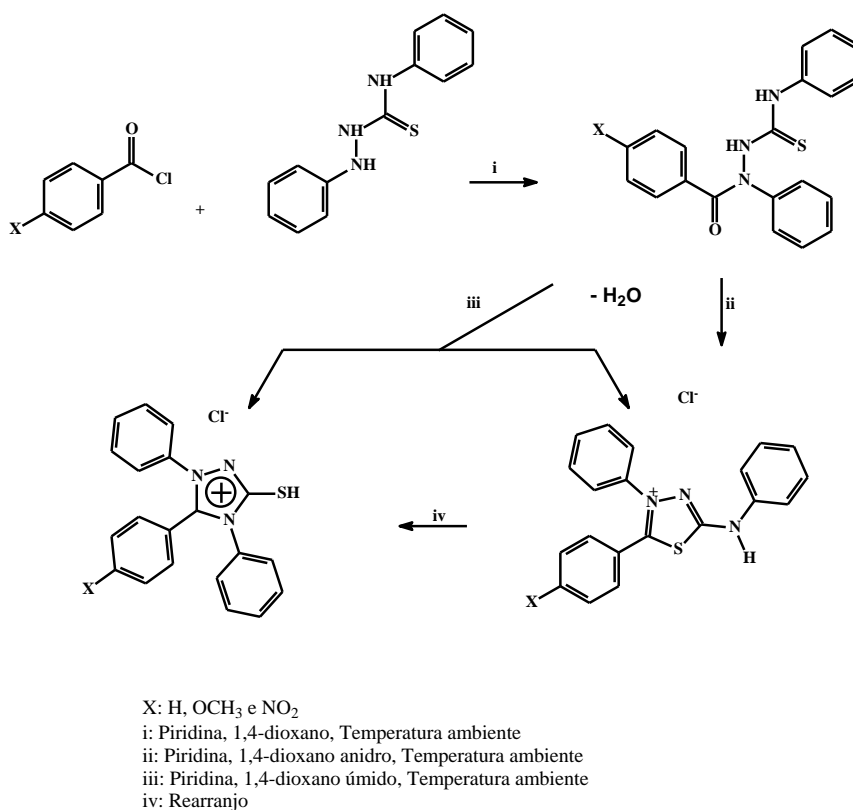


Figura 21: Síntese de derivados da classe 1,3,4-triazolio-2-fenilaminas.

2.4.Principais Métodos para Avaliação da Ação Anticorrosiva

Atualmente existem várias técnicas para caracterizar um determinado meio corrosivo, que estuda o mecanismo do processo corrosivo e a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva. Dentre as diversas técnicas destacam-se os ensaios de perda de massa que é uma técnica gravimétrica, as técnicas eletroquímicas, como o ensaio de determinação do potencial de corrosão, a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica, a microscopia de varredura (MEV), a determinação do potencial quelante por UV, além dos métodos teóricos, utilizando a modelagem molecular. Neste trabalho foram utilizadas a modelagem molecular, a polarização potenciodinâmica, a impedância eletroquímica, a resistência de polarização linear e técnica gravimétrica. Entretanto, conceitos gerais sobre todas as técnicas citadas serão abordadas a seguir.

2.4.1.Técnicas gravimétricas

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

O experimento de Perda de Massa consiste na verificação da quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico em um meio corrosivo, por um determinado tempo, no qual é feita uma medida da diferença entre a massa original de um corpo de prova e sua massa após a exposição à corrosão (GENTIL, 2011). Tal parâmetro é determinado pela Equação 1:

$$V_{\text{corr}} = \text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}} / \text{área} \times \text{tempo}$$

Equação 01

onde: V_{corr} é a velocidade de corrosão, as massas em miligramas, a área em polegadas quadradas da superfície exposta e o tempo em horas.

Essa técnica também é útil para determinar a eficiência de inibidores de corrosão. Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições. Para o cálculo da eficiência de inibição é utilizada a Equação 2:

$$EI_{AG}(\%) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad \text{Equação 02}$$

onde m_1 e m_2 são as perdas de peso por unidade de área na ausência e presença do inibidor, respectivamente (HEGAZY *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2008). A desvantagem desta técnica é a perda da amostra durante a análise.

2.4.2. Técnicas eletroquímicas

2.4.2.1. Determinação do potencial de corrosão

Esta técnica surgiu na década de 1950 nos EUA e, a partir daí, passou a ser muito usada, tanto no seu país de origem quanto nos demais países (CASCUDO, 1997).

O potencial de corrosão, E_{corr} , é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e corresponde ao potencial de eletrodo desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica. Para fazer a medida deste potencial, com relação a um eletrodo de referência, é necessário utilizar um multímetro de alta impedância acoplado a um registrador e um computador com o software adequado (MENNUCCI, 2006; WOLYNEC, 2003). A Figura 22 mostra o esquema experimental para obtenção do potencial de corrosão.

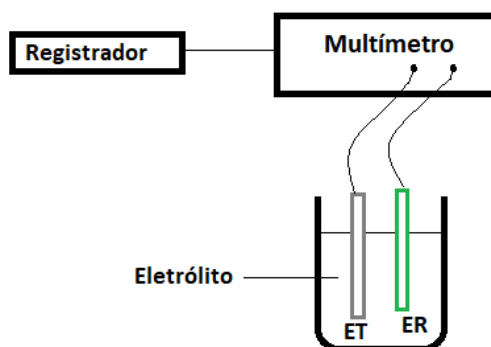


Figura 22: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (adaptado de WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de trabalho, representado no esquema, é constituído do metal cujo potencial de corrosão será medido. O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003). Uma destas informações é a caracterização do tipo de inibidor quanto à reação predominantemente afetada por sua presença, ou seja, se o inibidor atua reprimindo reações anódicas (inibidor anódico), catódicas (inibidor catódico), ou ambas (inibidor misto), uma vez que os inibidores anódicos causam aumento do E_{corr} enquanto os inibidores catódicos promovem uma diminuição do E_{corr} (MENNUCCI, 2006).

2.4.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica são representações gráficas das relações entre corrente e potencial de um sistema de corrosão (CASCUDO, 1997).

Estes ensaios permitem avaliar o comportamento que um material assume quando em uma dada solução, sob uma determinada temperatura, é submetido a perturbações, aumento ou diminuição de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada (WOLYNEC, 2003).

Através desta técnica é possível estudar o comportamento de materiais metálicos em meios corrosivos (por exemplo, soluções ácidas ou básicas), na presença e na ausência de agentes inibidores de corrosão, verificando o quanto estes agentes interferiram nas reações anódica e catódica responsáveis pelo processo corrosivo.

A técnica de polarização consiste na aplicação de sobretensões em relação a E_{corr} (potencial de corrosão), através do uso de um potenciostato, exercendo-se assim uma polarização no metal. Na polarização potenciodinâmica varia-se continuamente o potencial de eletrodo E , e registra-se a variação de Δi (i =densidade de corrente). A Figura 23 mostra o arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

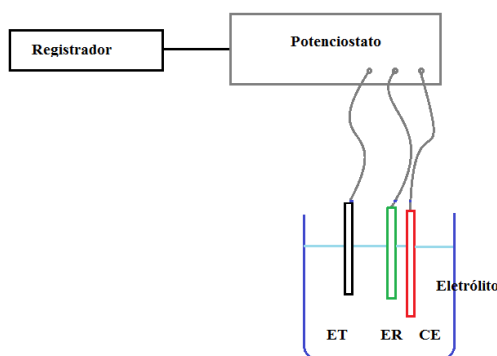


Figura 23: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (adaptado de WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo do comportamento dos materiais frente à corrosão, um exemplo é a utilização das curvas na avaliação do desempenho de inibidores de corrosão (WOLYNEC, 2003), fornecendo informações valiosas a respeito do mecanismo dada reação do eletrodo, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel e as densidades de corrente de corrosão, i_{corr} , sendo i_a a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico E versus $\log |\Delta i|$, para facilitar a obtenção do i_{corr} , determinado através da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} (MENNUCCI, 2006), como mostra a Figura 24.

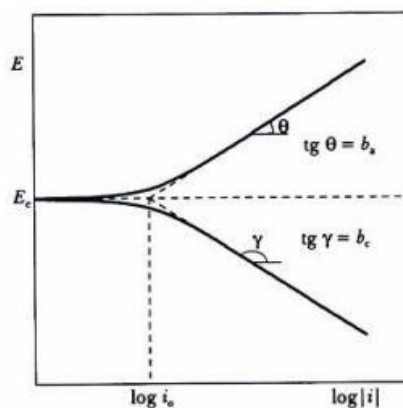


Figura 24: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

Numa curva de polarização é possível observar o comportamento que um material pode assumir durante a polarização anódica ou catódica, realizada sob diferentes condições e o mecanismo do eletrodo no eletrólito (meio corrosivo), como a densidade de corrente e a resistência a polarização R_p . O valor de R_p é dado pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação da corrente (ΔI), conforme a Equação 3:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad \text{Equação 03}$$

O valor da densidade de corrente, i_{corr} , pode ser calculado pela Equação 4:

$$i_{corr} = b_a b_c / 2,303(b_a + b_c) \quad \text{Equação 04}$$

onde R_p é dado em ohm, i_{corr} é obtido em $\mu A/cm^2$, e b_a e b_c são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

Em relação ao desempenho de um inibidor, pode-se verificar se uma substância favorece ou não a inibição do processo corrosivo a partir da observação do potencial de corrosão e da comparação dos valores da densidade de corrente obtidas nas polarizações com e sem inibidor. Este método permite a obtenção do desempenho de diferentes materiais frente à corrosão (GENTIL, 2011).

2.4.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica é a aplicação de corrente alternada com diferentes valores de frequência e utiliza sinais de pequena amplitude para perturbar um determinado potencial ou uma determinada corrente aplicada no sistema eletroquímico. A utilização de sinais de pequena amplitude permite uma análise linear dos resultados que são fornecidos na forma senoidal, podendo diferir do sinal aplicado em fase e amplitude (WOLYNEC, 2003).

A impedância eletroquímica permite distinguir os diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo-meio corrosivo tais como: transferência de carga; adsorção de compostos e fenômenos de transporte de matéria entre outros.

Uma corrente alternada passa através da interface metal-solução, devido a:

1. Corrente faradaica, aquela que ocorre entre a superfície metálica e a solução.
2. Corrente capacitiva, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.

Este método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, sendo entre elas: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as

propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema mostrado na Figura 25.

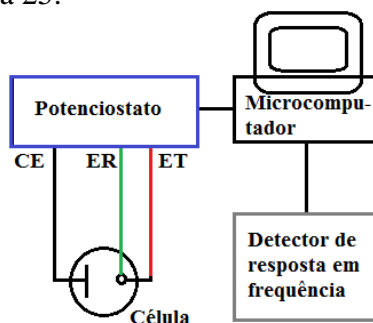


Figura 25: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (adaptado de WOLYNEC, 2003).

No sistema de medidas de impedância eletroquímicas, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador (WOLYNEC, 2003).

A impedância pode então ser definida, como a medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE e a resposta em variação de corrente ΔI .

Pela Lei de Ohm (Equação 5), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R).

$$E = I \times R \quad \text{Equação 05}$$

Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a Equação 6:

$$E = I \times Z \quad \text{Equação 06}$$

Na Equação 06, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um sistema equivalente à resistência no sistema corrente alternada. A impedância, similar a resistência, também é medida em ohms. Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também impedem o fluxo de elétrons no circuito.

Em uma célula eletroquímica, cinética do eletrodo, reações químicas e a difusão da solução impedem o fluxo de elétrons, e podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

A impedância de um sistema é formada pela capacidade da dupla camada elétrica em paralelo com a impedância apresentada pela reação do eletrodo.

A impedância pode ser representada por dois tipos de gráficos, o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist (Figura 27-I) apresenta o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetros onde R_p é a resistência à polarização, R_e é a resistência à eletrólito e C_{dl} é a capacitância da dupla camada.

A principal desvantagem da representação de Nyquist (Figura 26-I) é que os dados não são apresentados em função da frequência. As representações de Bode (Figura 26-II) são uma alternativa a essa limitação, e permitem que os resultados dos ensaios de impedância possam ser analisados pela módulo de impedância ou pelo ângulo de fase, em função da frequência (MACDONALD, 1992; MCCFFERTY, 2010; LOPES, 2012).

O diagrama de Bode (Figura 26-II) apresenta os dados do módulo da impedância ($|Z|$), o ângulo de fase (θ), em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ vs $\log \Omega$ pode-se obter os valores de R_Ω e R_p . Em altas frequências a resistência ôhmica é que domina e o $\log R_\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, assim o $\log (R_\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências.

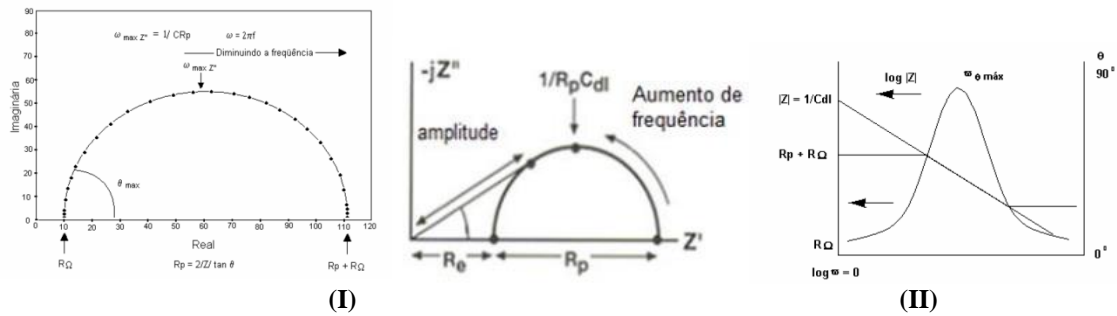


Figura 26: Diagrama de Nyquist (I) e Diagrama de Bode (II) para sistema eletroquímico simples.

A impedância pode ser representada como um vetor no plano real-imaginário, e pode ser definido mediante seu módulo $|Z|$ e o ângulo θ . Têm-se as seguintes equivalências: $Z' = Z \cos \theta$ $Z'' = Z \sin \theta$ onde: Z' = parte real (eixo x) Z'' = parte imaginária (eixo y) da impedância.

Geralmente, o comportamento dos sistemas eletroquímicos é caracterizado em termos de um padrão de circuito equivalente, que podem ser compostos de elementos passivos (resistências, condensadores e indutores), um componente dependente da frequência, impedância Warburg, onde se encontram envolvidos fenômenos de difusão (MORALES, 2009).

O circuito equivalente que simula o processo eletroquímico mais simples que ocorre na interface eletrodo-solução é chamado deandles, o qual está integrado, por um elemento resistivo que representa a resistência da solução ou a resistência ôhmica (R_{sol} ou R_Ω) entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Também possui um elemento que representa a capacitância da dupla camada (C_{dl}), a qual geralmente se encontra em paralelo com a resistência de transferência de carga (R_p), como é mostrado na Figura 27. O elemento de fase constante (CPE) pode substituir o capacitor (C), quando o arco capacitivo apresenta certa deformação (capacitor não ideal) (ROJAS *et al.*, 2014).

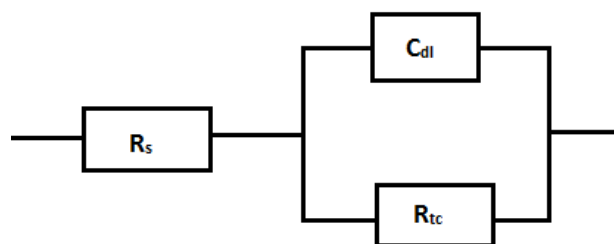


Figura 27: Circuito equivalenteandles (adaptado de Rojas, 2014).

Assim como a polarização, a impedância eletroquímica pode ser utilizada no estudo de inibidores de corrosão. Essa técnica tem sido muito utilizada na indústria de automóveis, tintas, companhias siderúrgicas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço. Uma das limitações é que esta técnica determina somente a resistência de polarização, assim, as tangentes de Tafel (b_a e b_c) têm que ser determinadas através de outros métodos (WOLYNEC, 2003).

Com a construção dos diagramas de Nyquist ou de Bode pode ser verificado o desempenho de uma substância como inibidor num determinado meio. Em princípio, assume-se que o mecanismo de corrosão e ou inibição determine o perfil do diagrama de impedância eletroquímica, seja ele, na representação de Nyquist ou de Bode.

2.4.3. Resistência à polarização linear

O método da resistência à polarização linear (RPL) determina a resistência efetiva da interface metal-solução em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente medida (COTTIS, 2006).

A resistência à polarização está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele. As medidas de resistência a polarização constituem um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada. Ela tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM G 59-97, 2014).

Os pesquisadores Stern e Geary (WOLINEC, 2003) obtiveram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a equação de Wagner-Traud (Equação 07) com relação a ΔE chegando a equação de Stern-Geary (Equação 08) e em seguida a equação 09:

$$\Delta i = i_{corr} [\exp(2,303\Delta E/\beta_a) - \exp(2,303\Delta E/\beta_b)] \quad \text{Equação 07}$$

$$d\Delta i/d\Delta E = i^*[(2,303/b_a)\exp(2,303\Delta E/b_a) - (2,303/b_c)\exp(2,303\Delta E/b_c)] \quad \text{Equação 08}$$

$$R_p = (d\Delta E/d\Delta i)_{\Delta i=0} \quad \text{Equação 09}$$

R_p é designado como resistência de polarização onde é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus i . ΔE é variação da tensão em torno do potencial de corrosão e i é a densidade de corrente lida para cada variação de tensão. Onde: “ i_{corr} ” é a densidade de corrente de corrosão, em A/cm^2 , “ β_a ” é a inclinação anódica de Tafel e “ β_c ” é a inclinação catódica de Tafel, ambas em V/década, “ R_p ” é a resistência à polarização, em ohm/cm^2 e B coeficiente de Stern-Geary em V. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada com a resistência a polarização pelo coeficiente de Stern-Geary, B (ASTM G 59-97, 2014):

$$i_{corr} = 10^6 \left(\frac{B}{R_p} \right) \quad \text{Equação 10}$$

O coeficiente de Stern-Geary está relacionado aos coeficientes das rampas anódica e catódica da curva de Tafel, sendo dado pela equação 11 (WOLINEC,2003):

$$B = \frac{\beta_a|\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{Equação 11}$$

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos

declives de Tafel (β_a e β_c) e, para o cálculo da taxa de corrosão, i_{corr} , é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado a partir da curva de polarização obtida do gráfico E vs. Δi , traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão. Como já foi citado, R_p é o declive dessa tangente (WOLINEC, 2003).

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 12, onde E_q é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e ρ é a densidade do material corroído, em g/cm^3 (ASTM G 59-97, 2014).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} E_q}{\rho} \quad \text{Equação 12}$$

A grande vantagem deste método com relação à extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados (WOLINEC, 2003).

A validade dessa aproximação tem sido questionada por vários pesquisadores, que a consideram, em alguns casos, inaceitável. No entanto, ela rapidamente passou a constituir-se como base de diversos equipamentos comerciais para a medida da taxa de corrosão, com grande aceitação nas indústrias, principalmente de processos químicos (WOLINEC, 2003).

2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento que trouxe uma nova dimensão ao estudo da morfologia da corrosão, que produz imagens de alta resolução e ampliação (até 300.000 vezes) foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Diferentemente das imagens geradas por microscopia óptica, aquelas formadas por MEV são de caráter virtual. As amostras não são vistas diretamente e suas imagens são formadas em um monitor através da codificação dos sinais gerados pela interação elétron-amostra (MANNHEIMER, 2002).

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro gerado em filamento de tungstênio, existem outras fontes de emissão de elétrons sendo esta a mais utilizada, por efeito termoiônico, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID *et al.* 2007). Os elétrons gerados sob alto vácuo são acelerados por uma diferença de potencial que varia entre 0,3 keV a 30 keV. Os elétrons têm seu percurso e diâmetro corrigido por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Estas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra. Logo acima da objetiva, duas bobinas eletromagnéticas são as responsáveis pela varredura das amostras. Da colisão dos elétrons com a amostra, é gerada uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (MANNHEIMER, 2002).

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, um dos efeitos observados é a geração de raios X. Esses raios X são formados quando um elétron de uma camada energética mais interna do átomo é arrancado, gerando uma vacância. Esta vacância passa então a ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa, que libera energia sob a forma de raios X. Um detector acoplado ao MEV, o EDS (Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia), mede o valor dessa energia, que é característica para cada elemento. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da amostra (MANNHEIMER, 2002).

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

2.4.5. Modelagem molecular

A modelagem molecular é a investigação das estruturas e das propriedades moleculares usando a química computacional e as técnicas de visualização gráfica visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de circunstâncias (SANT'ANNA, 2002). Consiste na geração, manipulação e/ou representação realista de estruturas moleculares e cálculo das propriedades físico-químicas associadas. O instrumento matemático usado é a química teórica e a computação gráfica é a ferramenta para manusear os modelos (ELIAS, 2010).

É uma ferramenta de predição do comportamento de sistemas moleculares, por investigação de parâmetros geométricos e eletrônicos, e possibilita o cálculo de sistemas mais complexos (LEACH, 2001; RODRIGUES, 2001; SANTOS, 2001; ARROIO *et al.*, 2010).

Os métodos de cálculos usados na modelagem molecular podem ser clássicos, como a mecânica molecular (MM), ou quânticos, como os métodos *ab initio* e semi-empírico (ELIAS, 2010).

Métodos de mecânica molecular (MM), também conhecidos como métodos de campo de forças, que calculam a energia do sistema em função das posições nucleares. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, em que os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser tratados separadamente. A MM é caracterizada por considerar os movimentos nucleares e não tratar os movimentos eletrônicos explicitamente (COELHO *et al.*, 1999; LEACH, 2001; RODRIGUES, 2001; CARVALHO *et al.*, 2003).

Os métodos de mecânica quântica descrevem as moléculas em termos de interações entre o núcleo e os elétrons. Os únicos sistemas para os quais a equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma analítica são os sistemas de um elétron. Em um sistema multieletrônico e multinuclear, o número de termos no hamiltoniano aumenta, o que torna a solução analítica do problema impossível.

Algumas das vantagens da mecânica molecular são: a rapidez e a economia de tempo de computação. Quando um tratamento mais refinado é requerido, a geometria otimizada pela MM pode ser usada como ponto de partida para cálculos quanto-mecânicos de orbitais moleculares (ELIAS, 2010).

Algumas desvantagens dos métodos de MM são que algumas classes de moléculas de interesse não estão corretamente parametrizadas e a MM não é apropriada para a determinação de propriedades, onde efeitos eletrônicos (por exemplo, interações de orbitais, quebra de ligações, entre outros) são predominantes. Como exemplo de métodos empíricos, pode-se citar o MM2, MMX e AMBER (YOUNG, 2001; CLARK, 1985).

Os métodos principais, *ab initio* e semi-empíricos, permitem a definição de um grande número de propriedades atômicas e moleculares, caracterizando propriedades relacionadas à reatividade, forma e modo de ligação de fragmentos e substituintes moleculares (ARROIO *et al.*, 2010).

Os métodos *ab initio* representam um tratamento teórico mais rigoroso e fornecem informações relativamente mais precisas sobre o comportamento eletrônico,

porém exigem um custo computacional maior em comparação aos métodos semi-empíricos (ARROIO *et al.*, 2010).

Os métodos semi-empíricos envolvem simplificação dos cálculos, pois utilizam parâmetros obtidos de dados experimentais. Com isso, consegue-se uma redução dos custos de memória e tempo computacional e elevação na velocidade de processamento dos cálculos (MORGON; COUTINHO, 2007).

Devido às dificuldades encontradas na aplicação de métodos *ab initio* para moléculas médias e grandes, vários métodos semi-empíricos foram desenvolvidos. Os métodos semi-empíricos são rápidos e precisos o suficiente para permitir aplicações rotineiras em sistemas moleculares maiores. O objetivo fundamental dos métodos semi-empíricos é o desenvolvimento de um tratamento quantitativo de propriedades moleculares com precisão, confiabilidade e viável custo computacional (YOUNG, 2001). Dentre os métodos semi-empíricos destacamos o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3), que utilizam a aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), e o MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) com aproximação INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) (MURREL; HARGET, 1972).

A energia dos orbitais de fronteira, que envolvem o orbital molecular ocupado de maior energia (*HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) são descritores químico-quânticos bastante utilizados que desempenham um papel importante nas reações químicas e na formação de diversos complexos de transferência de cargas (SANT'ANNA, 2002).

A energia de LUMO mede o caráter elétron-aceptor e está relacionada à afinidade eletrônica de uma molécula e à sua reatividade como eletrófilo. A energia de HOMO mede o caráter elétron-doador e está relacionada ao potencial de ionização de uma molécula e a sua reatividade como nucleófilo (ARROIO *et al.*, 2010).

O momento dipolo fornece a polaridade global da molécula. É uma propriedade que mede a deslocalização de carga quando átomos de eletronegatividade diferentes estão interligados. A direção do momento dipolar de uma molécula é baseada na distribuição de cargas, resultante da densidade eletrônica na molécula, e o valor é obtido pelo vetor resultante dos momentos de dipolo de cada ligação presente na molécula (ARROIO *et al.*, 2010).

Diversas propriedades moleculares influenciam a eficiência de um composto como inibidor de corrosão. Tais propriedades, como o momento de dipolo, a polarizabilidade e as energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) podem ser determinadas com o uso de programas de modelagem molecular. Estes programas permitem uma prévia análise teórica da capacidade anticorrosiva de um composto, facilitando a pré-seleção de moléculas com estruturas mais ativas (GECE, 2008).

Em um importante trabalho, Moura e colaboradores (1996) apresentaram um estudo teórico utilizando o método semi-empírico AM1 para calcular propriedades elétricas de anéis mesoiônicos e os altos valores da primeira hiperpolarizabilidade encontrados para alguns compostos mostraram que estes são também pontes eficientes no processo de transferência de carga e que podem vir a substituir as cadeias poliênicas. Goulart e colaboradores (2013) também trabalharam com estes parâmetros para calcular as propriedades de compostos orgânicos para avaliação de predição como composto anticorrosivos.

2.5. Mecanismos de Adsorção

Adsorção é o fenômeno pelo qual as moléculas ou átomos de um fluido (gás, vapor ou líquido) podem ser ligados de duas maneiras a uma superfície sólida, de forma física ou química (ATKINS; PAULA, 2008).

Na adsorção física a interação existente entre o adsorbato e o adsorvente é a de van der Waals ou a interação dipolo-dipolo. Esta interação é de longo alcance. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (ATKINS; PAULA, 2008; CASTELLAN, 1995).

Quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, a adsorção é química. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, variando de alguns kJ até, aproximadamente, 400 kJ (ATKINS; PAULA, 2008; CASTELLAN, 1995).

2.5.1. Isotermas de adsorção

Atkins e Paula (2008) apresentam que a isoterma de adsorção em termos da variação de θ (recobrimento relativo) com a pressão, a uma temperatura constante, em que, o gás livre e o adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e o grau de recobrimento da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio.

Na literatura diversos modelos descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção, entre eles temos:

- Isoterma de Langmuir: A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula do inibidor, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (DOTTO *et al.*, 2011; KICIR *et al.*, 2016). A isoterma de Langmuir é representada pela equação 13:

$$C_{inib}/\theta = 1/(K_{ads}) + C_{inib} \quad \text{Equação 13}$$

onde C_{inib} é a concentração de inibidor, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e θ é a cobertura de superfície.

- Isoterma de Frumkin: A isoterma de Frumkin é um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Esta isoterma correlaciona à densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A cobertura de monocamada é considerada não-ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares, que devem ocorrer somente entre moléculas vizinhas (DOTTO *et al.*, 2011). A isoterma de Frumkin é representada pela equação 14:

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C_{inh}}\right) = \log K_{ads} + g\theta \quad \text{Equação 14}$$

onde C_{inh} é a concentração do inibidor, θ é o grau de cobertura de superfície, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e g é o grau de interação entre as moléculas adsorvidas.

- Isoterma de Temkin: A isoterma de Temkin considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorbato e

adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação (DOTTO *et al.*, 2011). A isoterma de Temkin é representada pela equação 15:

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log K_{ads} + g\theta \quad \text{Equação 15}$$

onde C_{inh} é a concentração do inibidor, θ é o grau de cobertura de superfície, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e g é o grau de interação entre as moléculas adsorvidas.

3.OBJETIVOS

3.1.Objetivo Geral

Sintetizar uma série de cloridratos mesoiônicos e seus compostos mesoiônicos isoméricos para avaliação anticorrosiva em meio ácido, utilizando modelagem molecular e técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância).

3.2.Objetivo Específico

Os objetivos deste trabalho de tese foram:

1) Sintetizar, via irradiação em reator de micro-ondas em meio sólido, uma série de cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida derivados de diferentes aldeídos substituídos e 1,4-difeniltiossemicarbazida;

2) Sintetizar os correspondentes compostos mesoiônicos isoméricos da classe dos 1,2,4-triazólio-2-tiolato; através de rearranjos moleculares em fase sólida em reator de micro-ondas.

3) Caracterizar os compostos sintetizados por técnicas espectroscópicas de rotina, como infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C ;

4) Calcular por métodos de modelagem molecular as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) e o momento de dipolo das moléculas para a avaliação teórica do potencial anticorrosivo.

5) Avaliar a atividade anticorrosiva das substâncias sintetizadas frente ao aço carbono AISI 1020, em meio ácido, utilizando técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância) e por perda de massa.

6) Correlacionar os resultados teóricos obtidos com os resultados experimentais.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.Materiais

4.1.1.Equipamentos e programas

Os equipamentos e programas utilizados para a síntese e caracterização dos compostos mesoiônicos e determinações eletroquímicas foram:

- Placas de aquecimento e agitação da marca Fisatom;
- Balança de precisão com quatro casas decimais de OHAUS, para pesagem do material.
- Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho da marca GEHAKA.
- Evaporador rotatório da marca Büchi.
- Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1600/1605FTIR para obtenção dos espectros na região do infravermelho (IV), sendo calibrados com filme de poliestireno a 1600 cm^{-1} e as amostras analisadas em pastilhas de KBr.
- Espectrofotômetro de marca Bruker, modelo AVANCE-500 MHz e AVANCE-400 MHz para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C (DEPT-Q)). Foi utilizado como referência interna o tetrametilsilano (TMS) e os solventes: metanol (CD_3OD) e dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) na solubilização das amostras. Os deslocamentos químicos (δ) foram medidos em unidade de parte por milhão (ppm).
- Micro-ondas, um forno doméstico da marca Philco, modelo 18LPMS18N2 com potência 700 W, frequência de 60 Hz e frequência de micro-ondas 2450 MHz.
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N Potentiostat/galvanostat para a realização dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância.
- Software* NOVA 1.8 utilizado em microcomputador Dell para analisar os resultados obtidos no potenciostato.
- Programa SPARTAN-PRO utilizado em computador Dell para realiza os cálculos teóricos obtidos.

4.1.2.Reagentes e solventes

Os solventes utilizados nas sínteses, purificações, cromatografia em camada fina e medidas eletroquímicas foram: água Milli-Q, 1,4-dioxano, éter etílico, metanol e tolueno de grau PA da Vetec.

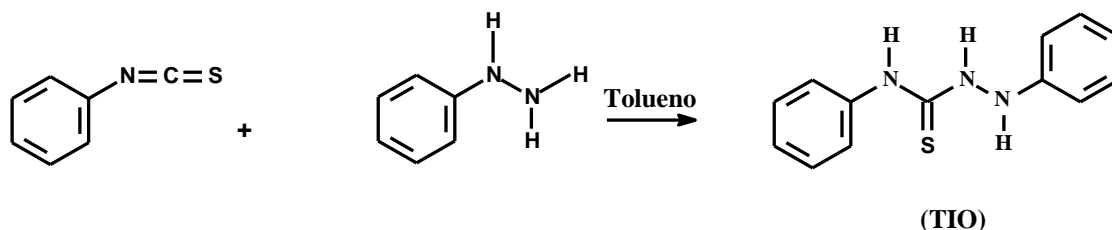
Os reagentes utilizados nas sínteses da tiossemicarbazida e compostos mesoiônicos foram:

- | | |
|--|---------------------------------|
| •isotiocianato de fenila (Aldrich); | •4-bromobenzaldeído (Aldrich); |
| •fenil hidrazina (Aldrich); | •2-fluorbenzaldeído (Aldrich); |
| •2-hidróxibenzaldeído (Aldrich); | •3-fluorbenzaldeído (Aldrich); |
| •3-hidróxibenzaldeído (Aldrich); | •4-fluorbenzaldeído (Aldrich); |
| •4-hidróxibenzaldeído (Aldrich); | •2-clorobenzaldeído (Aldrich); |
| •2-(trifluormetil)benzaldeído (Aldrich); | •3clorobenzaldeído (Aldrich); |
| •3-(trifluormetil)benzaldeído (Aldrich); | •4-clorobenzaldeído (Aldrich); |
| •4-(trifluormetil)benzaldeído (Aldrich); | •Diclorometano (Vetec); |
| •2-metóxibenzaldeído (Aldrich); | •Carbonato de potássio (Vetec); |
| •3-metóxibenzaldeído (Aldrich); | •Alumina (Vetec); |

- 4-metóxi-benzaldeído (Aldrich);
- 2-bromobenzaldeído (Aldrich);
- 3-bromobenzaldeído (Aldrich);
- ácido clorídrico PA (Vetec);
- cloreto de tionila (Fluka).

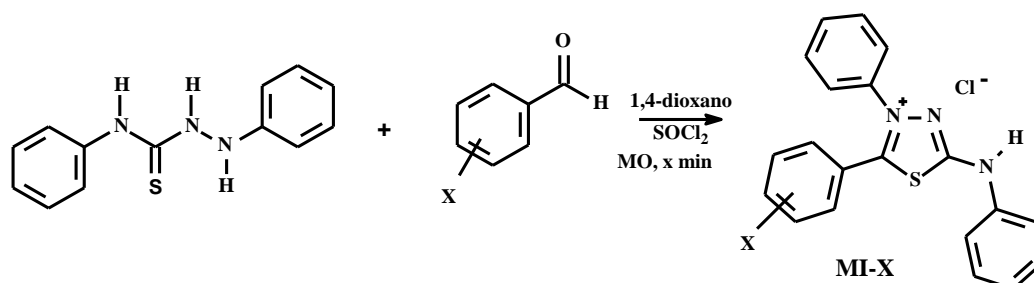
4.2. Metodologias de Síntese

4.2.1. Procedimento de preparação da 1,4-difeniltiossemicarbazida



Em um balão de duas bocas de 100 mL com condensador acoplado, foram adicionados 53 mmol de isotiocianato de fenila e 70 mL de tolueno anidro, após entrar em refluxo, adicionou-se, lentamente, 53 mmol de fenil hidrazina. A reação foi exotérmica e a cristalização do produto de interesse quase que imediata. Posteriormente, o sólido, em forma de flocos de coloração branca, foi filtrado à vácuo, lavado a frio com um o mínimo de tolueno e depois com éter etílico gelado. O ponto de fusão obtido foi de 175 °C (176 °C, SANTOS, 1993), e o rendimento de 75%.

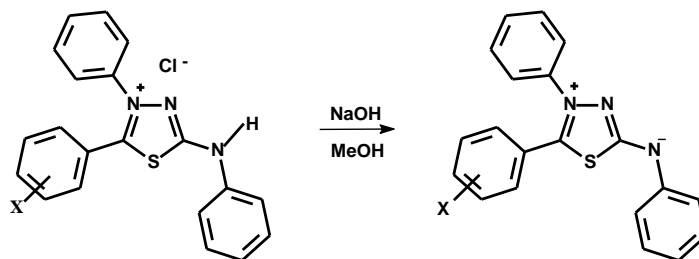
4.2.2. Procedimento para preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



X= hidrogênio (MI-H); o-hidroxi (MI-2OH); m-hidroxi (MI-3OH); p-hidroxi (MI-4OH); o-trifluormetil (MI-2CF₃); m-trifluormetil (MI-3CF₃); p-trifluormetil (MI-4CF₃); o-metoxi (MI-2OCH₃); m-metoxi (MI-3OCH₃); p-metoxi (MI-4OCH₃); o-bromo (MI-2Br); m-bromo (MI-3Br); p-bromo (MI-4Br); o-fluor (MI-2F); m-fluor (MI-3F); p-fluor (MI-4F); o-cloro (MI-2Cl); m-cloro (MI-3Cl); p-cloro (MI-4Cl).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 0,38 mmoles de 1,4-difeniltiossemicarbazida com 0,38 mmol do aldeído substituído e gotas de 1,4-dioxano para homogeneizar a mistura reacional. Em seguida, acrescentou-se 1,14 mmols de cloreto de tionila (3x excesso). Posteriormente, submeteu-se a mistura reacional ao micro-ondas a 1100 W de potência. Após a irradiação a mistura reacional ficou em repouso por 24 horas. O sólido obtido foi colocado em 1,4-dioxano, filtrado e lavado sucessivamente com 1,4-dioxano gelado e água destilada gelada (Reis et al., 2011). Os rendimentos estão descritos na Tabela 4 no item de Resultados e Discussão.

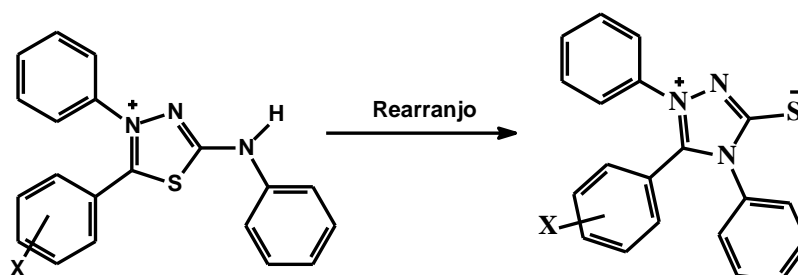
4.2.3. Procedimento de preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida



X= hidrogênio (MI-H); o-hidroxi (MI-2OH); m-hidroxi (MI-3OH); p-hidroxi (MI-4OH); o-trifluormetil (MI-2CF₃); m-trifluormetil (MI-3CF₃); p-trifluormetil (MI-4CF₃); o-metoxi (MI-2OCH₃); m-metoxi (MI-3OCH₃); p-metoxi (MI-4OCH₃); o-bromo (MI-2Br); m-bromo (MI-3Br); p-bromo (MI-4Br); o-fluor (MI-2F); m-fluor (MI-3F); p-fluor (MI-4F); o-cloro (MI-2Cl); m-cloro (MI-3Cl); p-cloro (MI-4Cl).

Adicionou-se 0,6 mmol do respectivo cloreto de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina em um Erlenmeyer e acrescentou-se metanol suficiente para que todo o sal se dissolvesse, com agitação magnética constante. Fez-se a adição de 0,6 mmol de NaOH através de uma solução de concentração de 0,5 mol/L por intermédio de uma bureta. Após 24 horas em repouso o precipitado obtido foi filtrado e lavado com éter etílico e depois foi seco à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido amorfo de coloração alaranjada. A Tabela 3, no item de Resultados e Discussão, indica os rendimentos dos produtos.

4.2.4. Procedimento de preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato



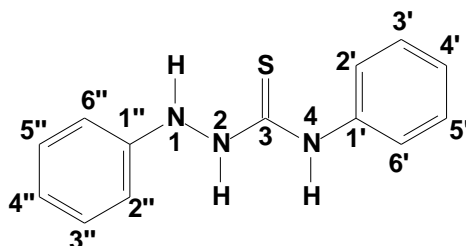
X= hidrogênio (MI-HT); o-hidroxi (MI-2OHT); m-hidroxi (MI-3OHT); p-hidroxi (MI-4OHT); o-trifluormetil (MI-2CF₃T); m-trifluormetil (MI-3CF₃T); p-trifluormetil (MI-4CF₃T); o-metoxi (MI-2OCH₃T); m-metoxi (MI-3OCH₃T); p-metoxi (MI-4OCH₃T); o-bromo (MI-2BrT); m-bromo (MI-3BrT); p-bromo (MI-4BrT); o-fluor (MI-2FT); m-fluor (MI-3FT); p-fluor (MI-4FT); o-cloro (MI-2ClT); m-cloro (MI-3ClT); p-cloro (MI-4ClT).

Foram pesadas quantidades equimolares dos respectivos cloridratos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida correspondentes (0,6 mmol) e carbonato de potássio (1,2 mmol). O carbonato foi pulverizado e misturado com 7,0 g de alumina neutra. Os sais de mesoiônicos foram solubilizados em uma quantidade mínima de diclorometano e adicionados sobre a mistura sólida do K₂CO₃ e alumina em béquer. A suspensão adquiriu uma coloração vermelho intenso. Após evaporação do solvente, por aquecimento em banho-maria, a mistura sólida apresentou uma coloração amarela. Em um béquer a mistura sólida foi submetido a irradiação por micro-ondas, em potência de

1100 W por diferentes minutos, dependendo do substituinte, com interrupções a cada 10 minutos para homogeneização da mistura. Os produtos foram isolados após sucessivas lavagens da alumina com diclorometano. O solvente foi evaporado e, os sólidos obtidos caracterizados. A Tabela 6, no item de Resultados e Discussão, indica os rendimentos dos produtos obtidos.

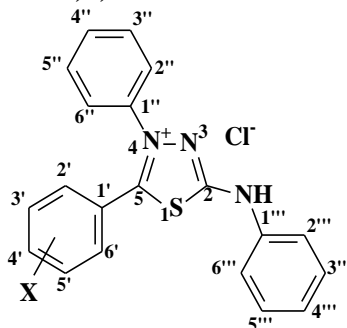
4.3.Caracterização Espectroscópica dos Compostos Sintetizados

4.3.1.1,4-difeniltiossemicarbazida (TIO)



Rendimento: 75%; Ponto de fusão 175°C (176°C, SANTOS,1993). Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3282,3; 3212,88; 3170,43 (N-H); 1496,51; 1542,8; 1594,87 (C=C), 1270,88 (C=S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): δ 9,82 (s, 1, H-4); 9,70 (s, 1H, H-2); 8,07 (s, 1H, H-1); 7,53 (s, 1H); 7,28 (d, $J = 22$ Hz, 2H); 7,23 (d, $J = 22$ Hz, 2H); 7,12 (s, 1H, H-8); 6,78 (s, 1H, H-14). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): δ 181,1 (C-3); 148 (C-1''); 139,2 (C-1'); 128,9 (C-3'', C-5''); 127,9 (C-3', C-5'); 125,1 (C-4'); 124,7 (C-2', C-6'); 119,8 (C-4''); 113,1 (C-2'', C-6'').

4.3.2.Cloridratos da série 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas



X= hidrogênio (**MI-H**); *o*-hidroxi (**MI-2OH**); *m*-hidroxi (**MI-3OH**); *p*-hidroxi (**MI-4OH**); *o*-trifluormetil (**MI-2CF₃**); *m*-trifluormetil (**MI-3CF₃**); *p*-trifluormetil (**MI-4CF₃**); *o*-metoxi (**MI-2OCH₃**); *m*-metoxi (**MI-3OCH₃**); *p*-metoxi (**MI-4OCH₃**); *o*-bromo (**MI-2Br**); *m*-bromo (**MI-3Br**); *p*-bromo (**MI-4Br**); *o*-fluor (**MI-2F**); *m*-fluor(**MI-3F**); *p*-fluor(**MI-4F**); *o*-cloro (**MI-2Cl**); *m*-cloro (**MI-3Cl**); *p*-cloro(**MI-4Cl**).

Cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-H**)

Rendimento: 60%; Ponto de fusão: 355,6°C(356-358°C, Reis *et al.*, 2011). Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3049,1 (C-H aromático); 2721,24 (C=N⁺); 1604,59 (C=N); 1567,94 – 1444,52 (C=C aromático); 1319,16 (C-S); 754,08 (C-H, 5H); 688,54 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,88 (s, 1H, N-H); 7,72 – 7,13 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 164,2 (C5); 160,6 (C2); 138,5 (C1'''); 137,7 (C1''); 133,2 (C3'); 131,4 (C4'); 130,2 (C4''); 129,9 (C3''/C5''); 129,5 (C2''/C6''); 129,3 (C3''/C5''); 126,2 (C2'/C6'); 124,0 (C4'''); 123,2 (C1'); 118,3 (C2'''/C6''').

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-2OH**)

Rendimento: 93%; Ponto de fusão: 222°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3431,16 (O-H; N-H); 3004,92 (C-H aromático); 2959,59 (C=N⁺); 1603,72 (C=N); 1567,07-1450,38 (C=C aromático); 1131,28 (C-S); 751,23 (C-H, 5H); 691,44 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,35 (s, 1H, N-H); 11,71 (s, 1H, O-H); 7,67 – 6,79 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 161,3 (C5); 160,4 (C2); 156,5 (C2'); 138,7 (C1'''); 138,6 (C1''); 135,2 (C4'); 131, 29 (C4''); 129,9 (C3''/C5''); 129,5 (C2''/C6''); 123,9 (C3'); 119,3 (C4'''); 118,4 (C6'); 116,8 (C2'''/C6'''); 110,2 (C1').

Cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-3OH**)

Rendimento: 89%; Ponto de fusão: 290°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3435,02 (O-H; N-H); 3006,17 (C-H aromático); 2848,69 (C=N⁺); 1611,43 (C=N); 1569-1545,85 (C=C aromático); 1233,4 (C-O); 1119,61 (C-S); 755,09 (C-H, 5H); 691,44 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,78 (s, 1H, N-H); 10,23 (s, 1H, O-H); 7,68 – 6,86 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 163,9 (C5); 160,32(C2); 157,7 (C3'); 138,5 (C1'''); 137,8 (C1''); 131,3 (C3'''/C5'''); 130,5 (C3''/C5''); 129,8 (C4''); 129,4 (C2''/C6''); 125,9 (C4'''); 123,98 (C1'); 123,9 (C5'); 120,5 (C2'''/C6'''); 120,2 (C6'); 118,3 (C2'); 116,4 (C4').

Cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-4OH**)

Rendimento: 77%; Ponto de fusão: 299°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3432,12 (O-H; N-H); 3060,85 (C-H aromático); 2920,05 (C=N⁺); 1607,57 (C=N); 1568,03-1434,95 (C=C aromático); 1289,34 (C-O); 1174,58 (C-S); 839,95 (C-H, 2H); 754,12 (C-H, 5H); 689,51 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,42 (s, 1H, N-H); 10,86 (s, 1H, O-H); 7,68 – 6,81 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 164,6 (C5); 162,3 (C4'); 159,4 (C2); 138,6 (C1'''); 138,1 (C1''); 132,3 (C2''/C6''); 131,3 (C4''); 130,0 (C3'''/C5'''); 129,3 (C3''/C5''); 128,8 (C2''/C6''); 126,1 (C4'''); 118,3 (C2'''/C6'''); 113,3 (C5'); 113,2 (C3'); 116,30(C1').

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-2CF₃**)

Rendimento: 88%; Ponto de fusão: 284°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3434,05 (N-H); 3027,1 (C-H aromático); 2761,9 (C=N⁺); 1614,32 (C=N); 1570,93-1449,42 (C=C aromático); 1315,37 (C-F_(poli)); 1184,22 (C-S); 1073,32 (C-F); 834,16 (C-H, 2H); 753,16 (C-H, 5H); 691,44 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 13,11 (s, 1H, N-H); 8,13 – 7,14 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 162,28 (C5); 160,23 (C2); 138,25 (C1'''); 137,07 (C1''); 120,28 (C1').

Cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-3CF₃**)

Rendimento: 89%; Ponto de fusão: 289,6°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3433,09 (N-H); 3070,49 (C-H aromático); 2732,97 (C=N⁺); 1622 (C=N); 1572,86-1449,42 (C=C aromático); 1336,59 (C-F_(poli)); 1132,15 (C-S); 1077,18 (C-F); 831,27 (C-H, 2H); 753,16 (C-H, 5H); 692,4 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,37 (s, 1H, N-H); 7,98 – 7,16 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 163,0 (C5); 161,9 (C2); 138,8 (C1'''); 138,76 (C3'); 137,7 (C1''); 135 (C5'); 132,1 (C4''); 130,39 (C3''/C5''); 129,8 (C2''/C6''); 129,68 (C4'); 127,1 (C6'); 126,6 (C3'''/C5'''); 124,8 (C4'''); 124,7 (C1'); 123,0 (C2'); 119 (C2'''/C6'''); 139,01; 137,74; 124,74; 120,41 (C-F).

Cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**MI-4CF₃**)

Rendimento: 72%; Ponto de fusão: 299°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3435,11 (N-H); 3049,36 (C-H aromático); 2833,34 (C=N⁺); 1571,93-1485,14 (C=C aromático);

1323,12 (C-F_(poli)); 1137,96 (C-S); 848,65 (C-H, 2H); 746,43 (C-H, 5H); 688,56 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,91 (s, 1H, N-H); 7,92 -7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C 4''). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 162,6 (C5); 161,3 (C2); 138,9 (C1'''); 137,6 (C1''); 133,9 (C-F); 132,3 (C4'); 131,8 (C3'/C5'); 131,6 (C4''); 130,1 (C2''/C6''); 129,6 (C3''/C5''); 129,4 (C2'/C6'); 126,3 (C3'''/C5'''); 124,2 (C1'); 122,7 (C4'''); 118,5 (C2'''/C6''').

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2OCH₃)

Rendimento: 78%; Ponto de fusão: 249°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3441,77 (N-H); 3071,46 (C=C-O); 3022,27 (C-H aromático); 2663,54 (C=N⁺); 1598,89 (C=N); 1569,96-1490,89 (C=C aromático); 1254,64 (Ar-OR); 1014,5 (C-S); 854,41 (C-H, 2H); 758,94 (C-H, 5H); 690,47 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,73 (s, 1H, N-H); 7,62 -7,05 (m, 14H, H-C aromático); 3,67 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 161,5 (C5); 160,5 (C2); 156,4 (C2'); 138,5 (C1'''); 138,4 (C1''); 135,5 (C5'); 131,6 (C4''); 131,3 (C4'); 129,7 (3''/5''); 129,5 (3'''/5'''); 125,2 (C2''/C6''); 124,0 (C6'); 121,0 (C4'''); 118,4 (C2'''/C6'''); 112,6 (C3'); 111,6 (C1'); 56,1 (C6).

Cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3OCH₃)

Rendimento: 88%; Ponto de fusão: 232°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3435,02 (N-H); 3060,85 (C=C-O); 2836,16 (C=N⁺); 1598,89 (C=N); 1570,93-1450,38 (C=C aromático); 1242,08 (Ar-OR); 1010,64 (C-S); 868,88 (C-H, 2H); 757,02 (C-H, 5H); 691,44 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,77 (s, 1H, N-H); 7,62 -7,05 (m, 14H, H-C aromático); 3,67 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 163,7 (C5); 160,6 (C2); 159,0 (C3'); 138,4 (C1'''); 137,7 (C1''); 124,1 (C1'); 131,4 (C4''); 130,7 (3''/5''); 129,8 (3'''/5'''); 126,1 (C2''/C6''); 124,1 (C1'); 124 (C4''); 122,4 (C6'); 118,8 (C4'); 118,4 (C2'''/C6'''); 55,4 (C6).

Cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4OCH₃)

Rendimento: 96%; Ponto de fusão: 257°C (253-254°C, OLIVEIRA, 2009). Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3433,09 (N-H); 3049,28 (C=C-O); 2933,55 (C-H); 2661,61 (C=N⁺); 1598,89 (C=N); 1567,07-1494,74 (C=C aromático); 1266,33 (Ar-OR); 1026,07 (C-S); 830,31 (C-H, 2H); 752,19 (C-H, 5H); 694,33 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,81 (s, 1H, N-H); 7,91 -7,24 (m, 14H, H-C aromático); 4,00 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 164,2 (C5); 162,9 (C4'); 159,8 (C2); 138,5 (C1'''); 137,9 (C1''); 132,2 (C3''/C5''); 131,3 (C4''); 130,0 (C3'''/C5'''); 129,4 (C2''/C6''); 126,1 (C2''/C6''); 123,9 (C4''); 118,3 (C2'''/C6'''); 114,9 (C3'/C5'); 114,9 (C1'); 55,3 (C6).

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2Br)

Rendimento: 67%; Ponto de fusão: 293,3°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3059,71 (N-H); 2998 (C-H); 2720,28 (C=N⁺); 1616,16 (C=N); 1566,98-1448,37 (C=C aromático); 1319,16 (N-H); 1118,58 (C-S); 833,15 (C-H, 5H); 747,33 (C-Br); 685,61 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,7 (s, 1H, N-H); 7,90 - 7,16 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 161,9 (C5); 162,4 (C2); 138,2 (C1'''); 137,2 (C1''); 134,6 (C3'); 133,3 (C4'); 133,2 (C5'); 131,7 (C4''); 129,7 (C3''/C5''); 129,6 (C2''/C6''); 128,3 (C6'); 125,4 (C3'''/C5'''); 124,4 (C1'); 124,3 (C4''); 122,1 (C2'); 118,6 (C2'''/C6''').

Cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3Br)

Rendimento: 92%; Ponto de fusão: 279°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3055,85 (N-H); 2678,81 (C=N⁺); 1614,23 (C=N); 1567,94-1456,09 (C=C aromático); 1318,19 - 1296,98 (N-H); 1118,58 (C-S); 834,12 (C-H, 3H); 787,83 (C-H, 5H); 755,04 (C-Br);

686,58 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,6 (s, 1H, N-H); 7,82 -7,15 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,44 (C5); 161,18 (C2); 138,38 (C1'''); 137,43 (C1''); 135,7 (C4'); 132,6 (C5'); 131, (C4''); 131,2 (C2'); 129,9 (C3''/C5''); 129,6 (C2''/C6''); 129,4 (C3'''/C5'''); 126,1 (C4'''); 125,2 (C3'); 124,2 (C6'); 121,9 (C1'); 118,4 (C2''/C6''').

Cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4Br)

Rendimento: 42%; Ponto de fusão: 263°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3049,1 (N-H); 2697,14 (C=N⁺); 1614,23 (C=N); 1567,94-1450,3 (C=C aromático); 1321,02 (N-H); 1075,19 (C-S); 818,69 (C-H, 5H); 753,11 (C-Br); 690,44 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,96 (s, 1H, N-H); 7,74 -7,13 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 163,7 (C5); 160,0 (C2); 138,4 (C1'''); 137,5 (C1''); 132,3 (C3'/C5'); 132,1 (C4''); 131,5 (C3''/C5''); 129,9 (C2''/C6''); 129,5 (C2'/C6'); 127,1 (C4'); 126,1 (C3'''/C5'''); 123,9 (C4'''); 122,5 (C1'); 118,3 (C2'''/C6''').

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F)

Rendimento: 98%; Ponto de fusão: 206,8°C; Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3437,04 (N-H); 3057,07 (C-H aromático); 2663,61 (C=N⁺); 1570 (C=N); 1502,5-1448,49 (C=C aromático), 1323,12 (C-S); 1224,76 (C-F); 835,15 (C-H aromático, 2H); 754,14 (C-H aromático, 5H); 688,56 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,97 (s, 1H, N-H); 7,68 -7,35 (m, 13H, H-C aromático); 7,14 (t, 1H, H-C 4''). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 161,9 (C2); 159,5 (C5); 157,4 (C2'); 138,4 (C1''); 137,9 (C1'''); 135 (C4'); 130,2 (C4''); 129,9 (C2''/C6''); 129,8 (C5'); 129,5 (C3''/C5''); 127,7 (C6'); 125,4 (C3'''/C5'''); 124,1 (C4'''); 116,7; 116,8 (C3'); 118,5 (C2'''/C6'''); 111,5 (C1').

Cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F)

Rendimento: 83%; Ponto de fusão: 250,5°C; Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3435,11 (N-H); 3053,22 (C-H aromático); 2723,4 (C=N⁺); 1571,93 (C=N); 1504,43-1475,5-1450,42 (C=C aromático); 1230,54 (C-F); 856,37 (C-H, 2H); 788,86 - 756,07 (C-H, 5H); 686,64 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,9 (s, 1H, N-H); 7,69 -7,17 (m, 15H, H-C aromático). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,4 (C2); 162,35; 160,4 (C3'); 160,9 (C5); 138,4 (C1'''); 137,5 (C1''); 131,7; 131,6 (C5'); 131,5 (C4''); 129,9 (C3''/C5''); 129,5 (C2''/C6''); 127 (C6'); 126,1 (C3'''/C5'''); 125,0 (C1'); 124,1 (C4'''); 120,5; 120 (C4'); 119,4 (C2'''/C6'''); 117,3 (C2').

Cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F)

Rendimento: 75%; Ponto de fusão: 208,3°C; Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3435,11 (N-H); 3049,36 (C-H); 2773,55 (C=N); 1571,93 (C=N); 1500,57-1485,14-1452,35 (C=C aromático), 1323,12 (C-F); 1137,96 (C-S); 848,65 (C-H, 2H); 758-746,43 (C-H, 5H); 688,56 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,85 (s, 1H, N-H); 7,75 -7,41 (m, 14H, H-C aromático); 7,16 (t, 1H, H-C 4''). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 165,6 (C2); 163,5; 163,3 (C4'); 160,7 (C5); 138,8 (C1'''); 137,8 (C1''); 133,4 (C2'/C6'); 131,6 (C4''); 130,1 (C3''/C5''); 129,6 (C2''/C6''); 126,3 (C3'''/C5'''); 124,1 (C4'''); 119,9 (C1'); 118,5 (C2'''/C6'''); 116,8 (C3'/C5').

Cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2Cl)

Rendimento: 80%; Ponto de fusão: 258,1°C; Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3431,25 (N-H); 3059 (C-H aromático); 2688,68 (C=N⁺); 1568,08 (C=N); 1506,36-1419,56-1456,21 (C=C aromático); 839,01 (C-H, 2H); 761,86 (C-Cl); 790,79 (C-H, 5H); 688,56 (C-S). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,92 (s, 1H, N-H); 7,89-7,44 (m, 13H, H-C aromático); 7,16 (t, 1H, C-H). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,8 (C2); 160,9 (C5); 138,8 (C1'''); 137,8 (C1''); 132,8 (C2').

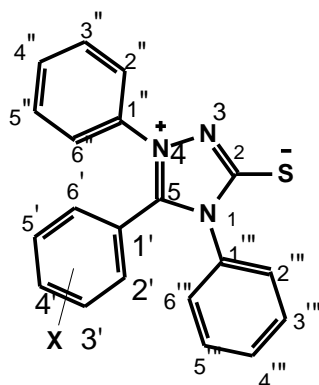
Cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3Cl)

Rendimento: 42%; Ponto de fusão: 249,8°C; Infravermelho (KBr; ν cm⁻¹): 3431,25 (N-H); 3059 (C-H aromático); 2688,68 (C=N⁺); 1568,08 (C=N); 1506,36-1419,56-1456,21 (C=C aromático); 839,01 (C-H, 2H); 761,86(C-Cl); 790,79 (C-H, 5H); 688,56 (C-S).RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,72 (s, 1H, N-H); 7,69 -7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C 4''').RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 162,3 (C2); 160,9 (C5); 138,2 (C3'); 137,2 (C1'''); 133,4 (C1''); 124,9 (C1')

Cloreto de 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4Cl)

Rendimento: 52%; Ponto de fusão: 262,4°C; Infravermelho (KBr; ν cm⁻¹): 3429,32 (N-H); 3049,36 (C-H aromático); 2848,77 (C=N⁺H); 1570 (C=N); 1541,07; 1496,71; 1473,57 (C=C aromático); 1321,2 (C-S); 831,29 (C-Cl); 754,14; 690,49 (C-H 5H vizinhos).RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,93 (s,1H, N-H); 7,94 – 7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C4''').RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 163,4 (C2); 161,1 (C5); 138,9 (C4'); 138,5 (C1'''); 138,0 (C1''); 122,6 (C1').

4.3.3.Compostos da série 1,3,4-triazólio-2-tiolato



X= hidrogênio (**MI-HT**); *o*-trifluormetil (**MI-2CF₃T**); *m*-trifluormetil (**MI-3CF₃T**); *p*-trifluormetil (**MI-4CF₃T**); *o*-metoxi (**MI-2OCH₃T**); *m*-metoxi (**MI-3OCH₃T**); *p*-metoxi (**MI-4OCH₃T**); *o*-bromo (**MI-2BrT**); *m*-bromo (**MI-3BrT**); *p*-bromo (**MI-4 BrT**); *o*-fluor (**MI-2FT**); *m*-fluor(**MI-3FT**); *p*-fluor(**MI-4 FT**); *o*-cloro (**MI-2ClT**); *m*-cloro (**MI-3ClT**); *p*-cloro(**MI-4ClT**).

4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-HT)

Rendimento: 55%; Ponto de fusão: 329,8°C (280 °C, MACIEL *et al.*, 1998). Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3058,75 (C-H); 2350,95 (C=N⁺); 1594,95 (C=N); 1508,16 – 1442,59 (C=C aromático); 1168,73 (C-S); 761,79 (C-H, 5H); 688,51 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,47-7,28 (m, 15H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 148,3 (C5); 136,1 (C1'''); 134,5 (C1''); 122,4 (C1').

4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-2CF₃T)

Rendimento: 88%; Ponto de fusão: 301,2°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3048,14 (C-H aromático); 2349,02 (C=N⁺); 1593,52 (C=N); 1551,55 – 1343,26 (C=C aromático); 1312,41 (C-F_(poli)); 1134,01 (C-S); 1031,8 (C-F); 760,83 (C-H, 5H); 692,36 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 10,56 (s, 1H, H-S); 8,37- 7,12 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,8 (C2); 165,6 (C1'''); 144,9 (C5); 135,4 (C1''); 127,9 e 127,7 (C2'); 119,1 (C1').

4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-3CF₃T)

Rendimento: 93%; Ponto de fusão: 319,8°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3059,71 (C-H aromático); 2919,89 (C=N⁺); 1594,95 (C=N); 1506,23 – 1347,12 (C=C aromático); 1313,37 (C-F_(poli)); 1119,55 (C-S); 1077,12 (C-F); 811,94 (C-H, 2H); 758,9 (C-H, 5H); 691,4 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,81 – 7,42 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,0 (C2); 146,7 (C5); 135,7 (C1'''); 134,1 (C1''); 123,4 (C1'); 124,6 (C7).

4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-4CF₃T)

Rendimento: 74%; Ponto de fusão: 308,4°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3059,71 (C-H aromático); 2349,89 (C=N⁺); 1594,95 (C=N); 1512,98 – 1371,23 (C=C aromático); 1320,12 (C-F_(poli)); 1130,15 (C-S); 1064,58 (C-F); 847,62 (C-H, 2H); 689,47 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,73 – 7,41 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,1 (C2); 146,8 (C5); 135,7 (C1'''); 131,6 (C1''); 125,5 (C1').

4-fenil-5-(2'-metoxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-2OCH₃T)

Rendimento: 85%; Ponto de fusão: 255°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3050,24 (C=C-O); 3021,31 (C-H aromático); 2841,94 (C=N⁺); 1669,29 (C=S); 1592,14 (C=N); 1508,24-1448,45 (C=C aromático); 1349,13 (C=S); 1015,46 (C-S); 799,45 (C-H, 2H); 765,69 (C-H, 5H); 692,4 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,52 -6,87 (m, 14H, H-C aromático); 3,55 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,7 (C5); 157,4 (C2'); 146,5 (C2); 136,4 (C1'''); 134,5 (C1''); 111,1 (C1'); 56,3 (C6); 112,4 (C3'); 134,3 (C4'); 132,3 (C5'); 121,4 (C6'); 124,9 (C2''/C6''); 129,8 (C3''/C5''); 130,3 (C4''); 128,5 (C2'''/C6'''); 129,2 (C3'''/C5'''); 130,3 (C4''').

4-fenil-5-(3'- metoxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-3OCH₃T)

Rendimento:88%; Ponto de fusão: 257°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3433,09 (N-H); 3056,03 (C=C-O); 3011,67 (C-H aromático); 2835,19 (C=N⁺); 1592,14 (C=N); 1507,28-1449,42 (C=C aromático); 1252,69 (Ar-OR); 1345,27 (C=S); 1036,68 (C-S); 853,45 (C-H, 2H); 766,66 (C-H, 5H); 692,4 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,47 - 6,92 (m, 14H, H-C aromático); 3,53 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,3 (C5); 159,0 (C3'); 148,3 (C2); 136,5 (C1'''); 134,8 (C1''); 123,8 (C1'); 55,6 (C6); 116,9 (C2'); 117,1 (C4'); 130,4 (C5'); 122,9 (C6'); 125,9 (C2''/C6''); 130,2 (C3''/C5''); 129,8 (C4''); 129,2 (C2'''/C6'''); 129,3 (C3'''/C5'''); 129,8 (C4''').

4-fenil-5-(4'-metoxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-4OCH₃T)

Rendimento:75%; Ponto de fusão: 271°C. Infravermelho(FTIR, ν cm⁻¹): 3433,09 (N-H); 3055,06 (C=C-O); 3012,63 (C-H aromático); 2839,05 (C=N⁺); 1612,39 (C=N); 1509,21-1445,56 (C=C aromático); 1260,41 (Ar-OR); 1026,07 (C-S); 841,88 (C-H, 2H); 761,84 (C-H, 5H); 690,47 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,40 -6,69 (m, 14H, H-C aromático); 3,66 (s, 3H, H-C6). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,6 (C5); 161,2 (C4'); 148,3 (C2); 136,2 (C1'''); 134,5 (C1''); 113,9 (C1'); 55,3 (C6); 129,3 (C2'/C6'); 114,1 (C3'/C5'); 125,6 (C2''/C6''); 132,1 (C3''/C5''); 128,8 (C4''); 128,9 (C2'''/C6'''); 129,3 (C3'''/C5'''); 128,8 (C4''').

4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-2BrT)

Rendimento: 20%; Ponto de fusão: 270,3°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3058,75 (C-H aromático); 3008,6 (C=N⁺); 1712,59 (C=N); 1593,02-1447,41 (C=C aromático); 1170,66 (C-S); 764,69 (C-Br); 693,33 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 8,10 – 7,34 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,5 (C2); 146,6 (C1''); 135,5

(C5); 134,2 (C3'); 133,9 (C4'); 133,5 (C1'''); 132,8 (C5'); 130,2 (C4''); 129,7 (C6'); 129,6 (C3''/C5''); 128,1 (C2'''/C6'''); 129,0 (C3'''/C5'''); 127,1 (C4'''); 124,6 (C2''/C6''); 123,6 (C1'); 122,6 (C2')

4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-3BrT)

Rendimento: 53%; Ponto de fusão: 282,3°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3056,82 (C=N⁺); 1593,02 (C=N); 1503,34 – 1450,8 (C=C aromático); 1075,19 (C-S); 767,58 (C-Br); 686,58 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 9,96 (s, 1H, S-H); 7,66 - 7,24 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 146,6 (C5); 135,7 (C1''); 134,4 (C5'); 134,1 (C1'''); 132,9 (C4'); 130,6 (C6'); 129,9 (C4'''); 131,6 (C4''); 129,7 (C2'); 129,5 (C3''/C5''); 129,4 (C3'''/C5'''); 128,9 (C2'''/C6'''); 128,7 (C2''/C6''); 125,5 (C4'); 124,4 (C3'); 121,3 (C1').

4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-4BrT)

Rendimento: 30%; Ponto de fusão: 292,3°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3053,92 (C=N⁺); 1593,98 (C=N); 1502,37 – 1467,66 (C=C aromático); 1072,3 (C-S); 744,44 (C-Br); 690,44 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,55 - 7,35 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 147,3 (C5); 135,8 (C1''); 134,2 (C1'''); 132,5 (C3''/C5''); 131,8 (C3'/C5'); 129,9 (C4''); 129,4 (C3''/C5''); 128,9 (C2'/C6'); 128,7 (C2''/C6''); 125,6 (C2'''/C6'''/C4'''); 125,6 (C4'); 121,6 (C1').

4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-2FT)

Rendimento: 73%; Ponto de fusão: 281°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3053,92 (C-H aromático); 1618,09 (C=N); 1504,3-1445,48 (C=C aromático); 1346,16 (C-F); 1026,97 (C-S); 753,11 (C-H, 5H); 689,47 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,67 - 7,19 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,9 (C2); 159,8/157,8 (C2'); 143,2 (C5); 135,6 (C1''); 135,2 (C3''/C5''); 135,1 (C4'); 133,7 (C1'''); 132,7 (C4'''); 130,2 (C5'); 129,7 (C3'''/C5'''); 129,6 (C6'); 129,0 (C2'''/C6'''); 128,1 (C4''); 125,1 (C3'); 116,2/116,0 (C2''/C6''); 110,1/110,0 (C1').

4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-3FT)

Rendimento: 56%; Ponto de fusão: 329°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3056,82 (C-H aromático); 1618,09 (C=N); 1509,12-1452,23 (C=C aromático); 1344,23 (C-F); 1077,12 (C-S); 797 (C-H, 5H); 688,51 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,47 - 7,25 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 162,0/160,0 (C3'); 146,8/146,7 (C5); 135,7 (C1''); 134,1 (C1''); 131,1/131,0 (C5'); 129,9 (C4''); 129,5 (C3''/C5''); 129,7 (C3'''/C5'''); 128,9 (C2''/C6''); 128,7 (C4'''); 127,0/127,0 (C6'); 125,5 (C2'''/C6'''); 124,3/124,2 (C1'); 125,1 (C3'); 118,8/118,7 (C4'); 117,7/117,5 (C2').

4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-4FT)

Rendimento: 65%; Ponto de fusão: 283°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3054,89 (C-H aromático); 1594,95 (C=N); 1509,12-1449,34 (C=C aromático); 1342,3 (C-F); 1160,05 (C-S); 839,9 (C-H, 2H); 760,83 (C-H, 5H); 686,58 (C-S). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,40 - 6,69 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,3; 164,9 (C4'); 170,1; 161,6 (C2); 148,7; 147,9 (C5); 136,6 (C1'''); 134,9 (C1''); 114,3 (C1').

4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-2ClT)

Rendimento: 11%; Ponto de fusão: 281°C. Infravermelho (FTIR, ν cm^{-1}): 3054,89 (N-H); 1592,05 (C=N); 1494,66-1436,8 (C=C aromático); 1336,51 (N-H); 1144,62 (C-S); 767,58 – 745,4 (C-H, 2H e 5H); 692,36 (C-S); 633,54 (C-Cl). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,97 - 7,39 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 170,9 (C2);

159,8/157,8 (C2'); 143,2 (C5); 135,6 (C1''); 135,2 (C3''/C5''); 135,1 (C4'); 133,7 (C1'''); 132,7 (C4'''); 130,2 (C5'); 129,7 (C3'''/C5'''); 129,6 (C6'); 129,0 (C2'''/C6'''); 128,1 (C4''); 125,1 (C3'); 116,2/116,0 (C2''/C6''); 110,1/110,0 (C1').

4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-3CIT)

Rendimento: 97%; Ponto de fusão: 304°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3054,89 (N-H); 1593,02 (C=N); 1502,37-1413,66 (C=C aromático); 1344,23 (N-H); 1161,01 (C-S); 789,76 (C-H, 3H); 752,15 (C-H, 5H); 684,65 (C-S); 638,36(C-Cl). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,55 -7,31 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 146,7 (C5); 135,7 (C3'); 134,1 (C1'''); 132,9 (C1''); 131,6 (C5'); 130,6 (C4'); 135,2 (C3''/C5''); 130,2 (C4''); 129,5 (C2''/C6''); 129,4 (C3'''/C5'''); 129,4 (C2'); 128,9 (C4'''); 128,7 (C6'); 125,5 (C2'''/C6'''); 124,3 (C1').

4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-4CIT)

Rendimento: 89%; Ponto de fusão: 319°C. Infravermelho (FTIR, ν cm⁻¹): 3057,78 (N-H); 1595,91 (C=N); 1504,3-1448,37 (C=C aromático); 1343,26 (N-H); 1162,94 (C-S); 828,33 (C-H, 2H); 746,36 (C-H, 5H); 690,44 (C-S); 641,26 (C-Cl). RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 7,48 - 7,38 (m, 14H, H-C aromático). RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 169,9 (C2); 147,2 (C5); 136,5 (C1''); 135,8 (C4'); 134,2 (C1''); 132,4 (C3'''/C5'''); 130,4 (C3'/C5'); 129,8 (C4''); 129,41 (C3''/C5'); 128,8 (C2''/C6''); 128,9 (C2'); 128,7 (C4'''); 125,5 (C2'''/C6'''); 121,2 (C1').

4.4.Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando-se o programa SPARTAN-PRO através do método semi-empírico com o hamiltoniano AM1. Esta metodologia se baseou na descrição realizada por Moura *et al.* (1996) e Goulart *et al.* (2013). Foram calculados as energias do orbital molecular de fronteira ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital molecular de fronteira desocupado de mais baixa energia (LUMO), a diferença entre orbitais $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$ e o momento de dipolo (μ) para todos os cloridratos dos mesoiônicos sintetizados. A palavra chave utilizada foi DIPOLE para o cálculo de μ .

4.5.Determinações Eletroquímicas

4.5.1.Preparo das soluções

Em um balão volumétrico de 10 mL preparou-se uma solução estoque na concentração de $6,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ da substância a ser testada diluída em metanol/água na proporção 7:3. Posteriormente esta solução foi diluída às concentrações $3,1 \times 10^{-5}$, $9,4 \times 10^{-5}$, $1,6 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$ e $3,15 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. O volume final foi de 40 mL.

4.5.2.Ensaios de polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020 embutido em resina, com área superficial de 0,786 cm², densidade 7,86 g/cm³ (Figura 28) onde foram lixados com lixas d'água (280, 600, 1200 grãos) . Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente. Inicialmente foi testada a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, ambos com MeOH/H₂O (1:1), em seguida, foram testadas as demais soluções em diferentes concentrações de cada inibidor dissolvido em metanol:água no meio ácido.

Foram realizadas varreduras de potencial entre +/- 200 mV, na velocidade de 1 mV/s, na amplitude de 0,01 A e na faixa de frequência de 0,01 – 100000 Hz para as técnicas de impedância e polarização. Nos ensaios de resistência à polarização linear, foram aplicados potenciais na faixa de -10 mV a +10 mV. A resistência à polarização (R_p) do aço carbono foi obtida pela inclinação da reta, e esse valor foi relacionado com a resistência à corrosão do material.

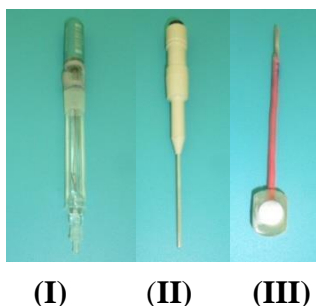


Figura 28: Fotos dos eletrodos utilizados para as técnicas eletroquímicas, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (UFRRJ-PPGQ).

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos resultados foram feitos através do *software* NOVA 1.9, contido no pacote de programas *Autolab*, Figura 29.



Figura 29: Foto do aparelho AUTOLAB utilizado para as técnicas eletroquímicas (UFRRJ-PPGQ).

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão por polarização potenciodinâmica (η_p) foram utilizados os resultados das varreduras realizadas para cada amostra na Equação 16.

$$n_p (\%) = \left(\frac{i_0 - i_1}{i_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

onde i_0 e i_1 são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador sendo ajustados no programa Origin Pro 8.1. Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_{EIS}) foram utilizados os resultados das varreduras realizada para cada amostra na Equação 17.

$$n_{EIS} (\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 17}$$

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

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão por polarização linear (η_{RPL}) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra usando a Equação 18.

$$n_{RPL}(\%) = \left(\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right) \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

onde R_p e R_p^0 são as resistências de polarização, na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

4.5.3. Análise Gravimétrica

O ensaio de análise gravimétrica (perda de massa) consiste na verificação da quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico em um meio corrosivo, por um determinado tempo, no qual é feita uma medida da diferença entre a massa original de um corpo de prova e sua massa após a exposição à corrosão (GENTIL, 2011).

Os ensaios gravimétricos foram realizados de acordo com a norma (ASTM G1-03, 2011), as chapas de aço carbono de $2,0 \times 2,0 \times 0,2$ cm foram lixadas com lixas d'água (280, 600 e 1200 grãos) e depois lavou-se com água destilada e etanol PA e secas com jato de ar quente. Depois foram pesados em balança analítica, e os espécimes foram imersos em um copo de 100 mL contendo solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem adição do inibidor, na sua maior concentração.

As soluções estavam em frascos fechados. Após os tempos determinados de imersão ácida, as chapas foram retiradas, lavadas com água destilada e colocadas em banho de ultrassom por 10 minutos em solução de etanol PA. Posteriormente, foram secas com vapor quente e pesadas em balança de precisão. Dentro dessa ordem para obter boa reprodutibilidade, todas as medições foram realizadas em triplicata.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho de tese foram sintetizados 35 compostos, sendo 1 composto da classe das tiossemicarbazidas, 19 cloridratos de 5-aryl-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina e 16 compostos da classe dos mesoiônicos 5-aryl-1,3,4-triazólio-2-tiolato. A Figura 30 mostra a rota retrossintética utilizada para a obtenção dos compostos sintetizados neste trabalho. Todos os compostos obtidos foram caracterizados através da análise dos espectros na região infravermelha e de RMN de ^1H e ^{13}C .

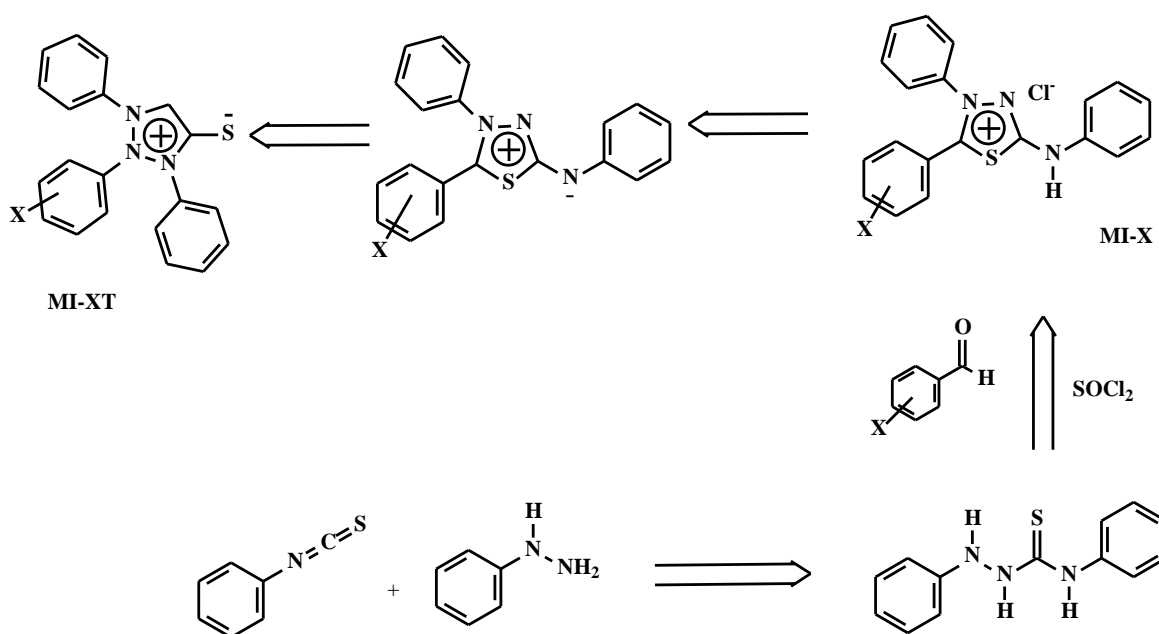


Figura 30: Rota retrossintética para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos.

Os compostos mesoiônicos foram previamente estudados através de modelagem molecular, obtendo-se informações teóricas a respeito de propriedades estruturais que influenciam na atividade anticorrosiva. Os compostos foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Para tal avaliação foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica e, para o composto mais ativo foi usada a técnica gravimétrica de perda de massa.

5.1.Preparação do intermediário 1,4- difeniltiossemicarbazida

Neste trabalho preparou-se a 1,4-difeniltiossemicarbazida (**TIO**), utilizada como intermediária na síntese dos compostos mesoiônicos, a partir da reação do isotiocianato de fenila (A), obtido comercialmente, com fenil hidrazina (B) em tolueno como solvente e sob refluxo. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada com eluente diclorometano/metanol (9:1). A Figura 31 mostra a reação utilizada para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazida.

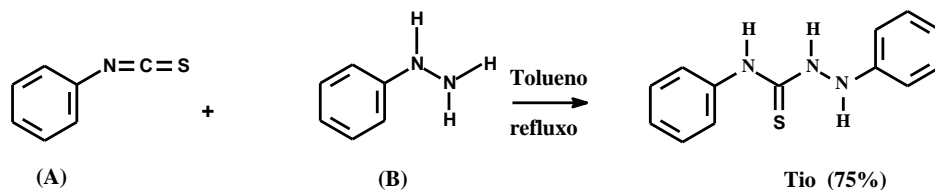


Figura 31: Reação para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazida.

Esta metodologia permitiu a obtenção do produto desejado, um sólido branco com textura similar ao do isopor, com rendimento satisfatório (75%), sem ter a necessidade de passar por nenhum método de purificação. O composto foi analisado por cromatografia em camada fina e caracterizado por ponto de fusão e análise dos espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C , em comparação com a literatura (SANTOS, 1993).

5.1.1. Proposta do mecanismo de reação para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazida

O mecanismo proposto para a obtenção da tiossemicarbazida inicia-se com o ataque nucleofílico do nitrogênio terminal da hidrazina ao carbono eletrofílico do isotiocianato de fenila, seguido de uma transferência de próton, e posteriormente a ligação C=S é restabelecida originando a tiossemicarbazida. A Figura 32 mostra o mecanismo sugerido para a obtenção da tiossemicarbazida.

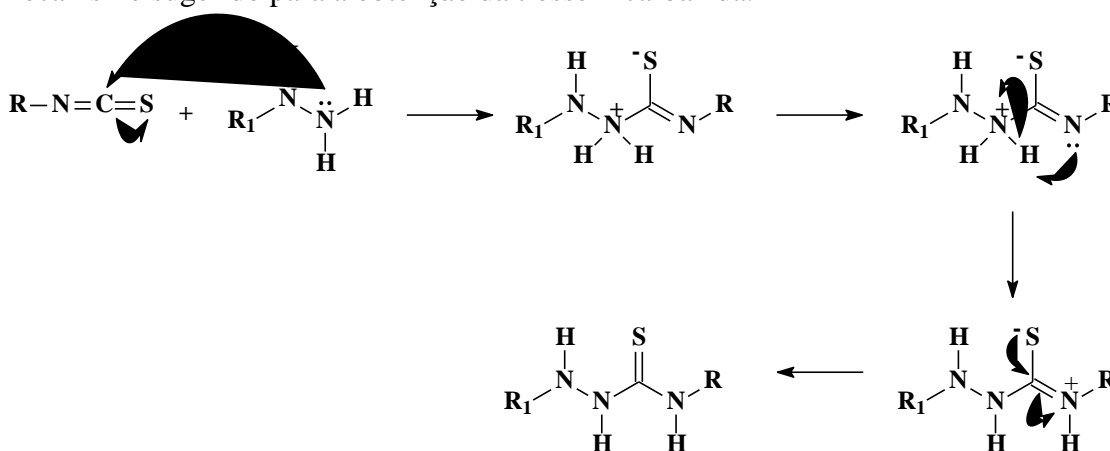


Figura 32: Mecanismo proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas (MACIEL et al., 1998).

5.1.2. Caracterização espectroscópica da tiossemicarbazida

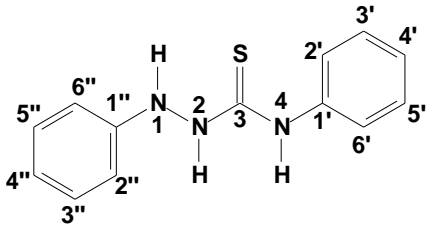
A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e RMN de ^1H e ^{13}C .

5.1.2.1. Infravermelho

O espectro de IV foi obtido em pastilha de KBr. As principais absorções observadas foram: estiramento da ligação N-H em 3282; 3212 e 3170 cm^{-1} ; deformação axial de C-H (carbono de aromático) em 3060 e 3031 cm^{-1} ; deformações axiais das ligações C=C de aromático em 1594; 1542 e 1496 cm^{-1} ; duas bandas C-H em 730 e 690 cm^{-1} , referentes a cinco hidrogênios vizinhos, e uma banda em 1270 e 1207 cm^{-1} que indicou a deformação axial C=S.

A ausência da banda da absorção devida ao estiramento assimétrico das ligações $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ entre 2100 e 2050 cm^{-1} e, a presença da banda de absorção em torno de 1280 cm^{-1} atribuída ao estiramento $-\text{NC}(=\text{S})\text{N}-$ permitiram concluir que a reação entre o isotiocianato de fenila e a fenil hidrazina, ocorreu fornecendo a tiossemicarbazida proposta. A seguir, na Tabela 1, estão listadas as principais bandas de absorção, no infravermelho, para as ligações mais características da 1,4-difeniltiossemicarbazida.

Tabela 1: Principais absorções na região do IV para a 1,4-difeniltiossemicarbazida (SANTOS, 1993).

	Frequência de absorção (cm ⁻¹)	
	ν _{N-H}	3282, 3212, 3170
ν _{C-H} *	3031	
ν _{C=C} **	1594, 1542, 1496	
δ _{C-H}	730, 690	
ν _{C=S}	1207	

*Estiramento C-H de aromático; **Vibração do esqueleto aromático.

5.1.2.2. Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C

O espectro de RMN de ¹H da 1,4-difeniltiossemicarbazida apresentou absorções na forma de singletos referentes aos hidrogênios 1, 2 e 4, que estão ligados aos átomos de nitrogênio com valores de δ 8,06, 9,72 e 9,82, respectivamente. Foram observados, também, sinais em δ 7,55 e 6,75 referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos.

O espectro de RMN de ¹³C mostrou um sinal em δ 181,14 que foi atribuído ao carbono ligado ao enxofre (C=S). Observaram-se, ainda, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre δ 113,10 e 148,03. A Tabela 3 mostra os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de ¹H e ¹³C para a 1,4-difeniltiossemicarbazida.

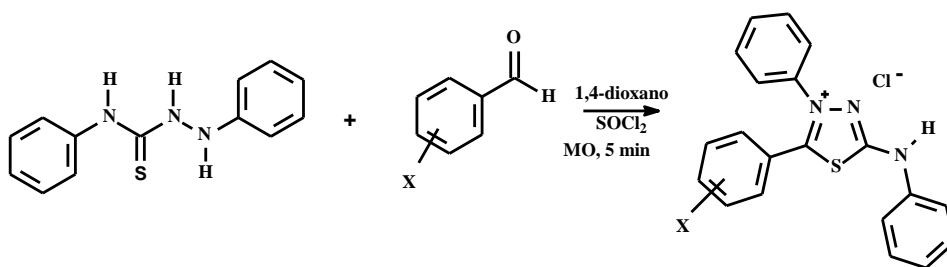
Tabela 2: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹H e RMN de ¹³C em DMSO-d₆ como solvente, para 1,4-difeniltiossemicarbazida (SANTOS, 1993).

RMN- ¹ H		RMN- ¹³ C	
N-H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
1	8,06 (s,1H)	3	181,14
2	9,70 (s,1H)	1'	139,20
4	9,82 (s,1H)	2', 6'	124,75
		3', 5'	127,92
		4'	125,15
		1''	148,03
		2'', 6''	113,10
		3'', 5''	128,90
		4''	119,85

5.2. Preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina por irradiação de micro-ondas

Os mesoiônicos, na forma de sais, foram obtidos utilizando uma metodologia alternativa, visando a diminuição nos tempos de reação e o número de etapas, adequando a preparação desses compostos aos princípios da Química Verde. A estratégia de síntese dos cloridratos mesoiônicos, para a metodologia alternativa utilizada neste trabalho, envolveu a reação da 1,4-difeniltiossemicarbazida com aldeídos aromáticos substituídos na presença de cloreto de tionila (SOCl₂) atuando como ácido de Lewis, conforme Figura 33. O uso do aldeído e do ácido de Lewis visou a eliminação

de uma etapa de reação em relação à metodologia tradicional (DA SILVA *et al.*, 2002), que utiliza o ácido carboxílico e a posterior preparação do cloreto de ácido. Além disso, a diminuição do tempo de obtenção dos compostos foi observada, sendo que na metodologia tradicional era de 4 horas de agitação a temperatura ambiente e 24 h de repouso na última etapa da síntese, enquanto que com a utilização da metodologia alternativa os tempos de reação variaram de 1 a 30 minutos, seguidos de repouso de 24 h (REIS *et al.*, 2011). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada com eluente diclorometano/metanol (9,5:0,5).



X= hidrogênio (**MI-H**); *o*-hidroxi (**MI-2OH**); *m*-hidroxi (**MI-3OH**); *p*-hidroxi (**MI-4OH**); *o*-trifluormetil (**MI-2CF₃**); *m*-trifluormetil (**MI-3CF₃**); *p*-trifluormetil (**MI-4CF₃**); *o*-metoxi (**MI-2OCH₃**); *m*-metoxi (**MI-3OCH₃**); *p*-metoxi (**MI-4OCH₃**); *o*-bromo (**MI-2Br**); *m*-bromo (**MI-3Br**); *p*-bromo (**MI-4Br**); *o*-fluor (**MI-2F**); *m*-fluor (**MI-3F**); *p*-fluor (**MI-4F**); *o*-cloro (**MI-2Cl**); *m*-cloro (**MI-3Cl**); *p*-cloro (**MI-4Cl**).

Figura 33: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos mesoiônicos.

Foram preparados 19 cloridratos mesoiônicos derivados de benzaldeídos substituídos, sendo 11 inéditos na literatura. Na Figura 34 encontram-se as estruturas dos compostos sintetizados.

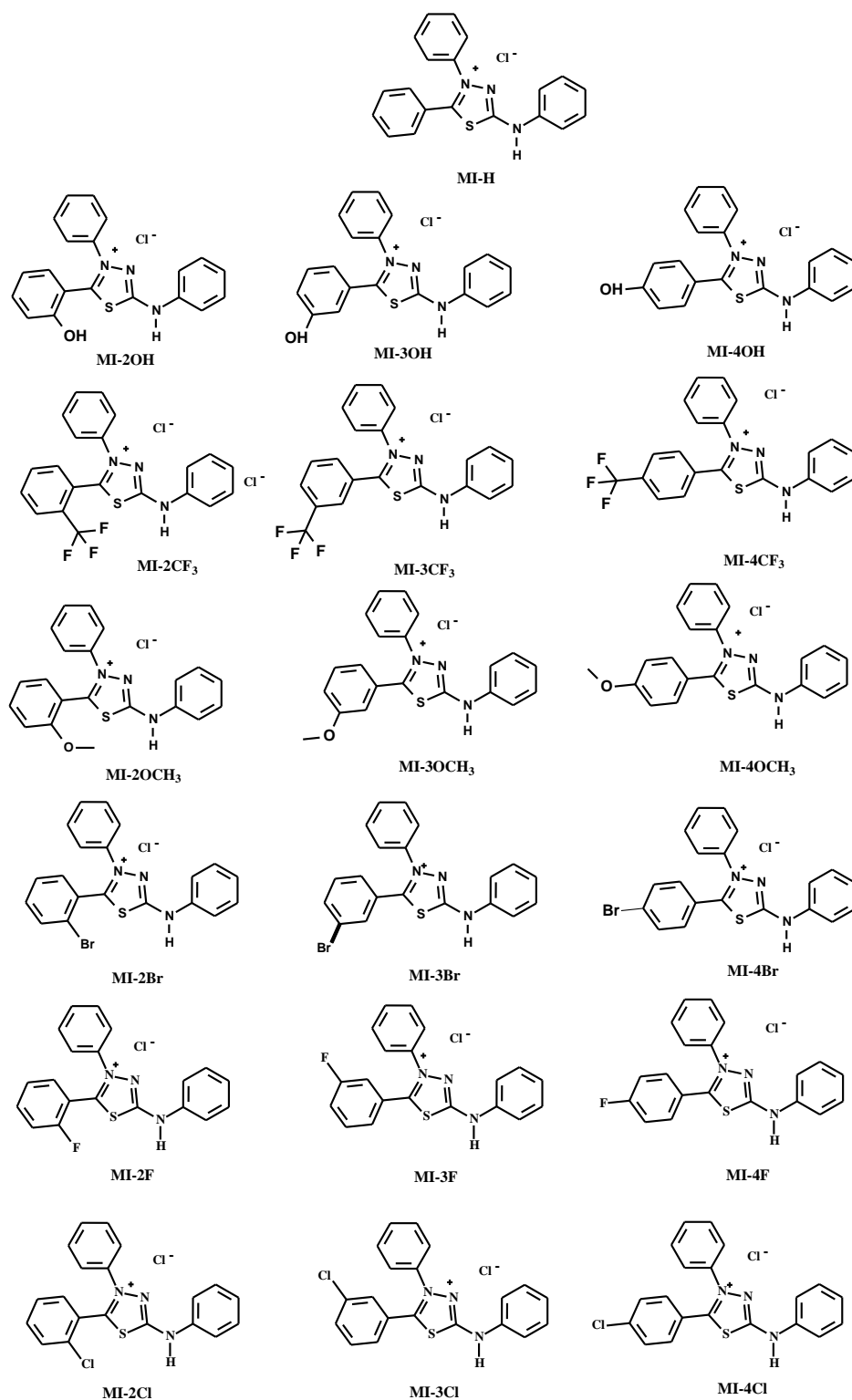


Figura 34: Estruturas químicas dos cloridratos mesoiônicos que serão sintetizados neste trabalho.

A escolha da natureza e posição dos substituintes foi realizada devido a presença de elétrons não-ligantes possibilitando a interação com metais consequentemente sua atividade anticorrosiva. As posições dos substituintes em *orto*, *meta* e *para* em relação ao heterociclo foram avaliadas para verificar a melhor atuação anticorrosiva frente ao aço carbono.

As reações para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos foram realizadas utilizando quantidades equivalentes do benzaldeído e da 1,4-difeniltiossemicarbazida

sob irradiação de micro-ondas, na presença de cloreto de tionila (3x excesso) como ácido de Lewis e gotas de 1,4-dioxano em quantidade suficiente apenas para homogeneizar os reagentes. O tempo de exposição (1 a 30 minutos) à irradiação do forno de micro-ondas variou de acordo para cada mesoiônico sintetizado na potência de 1100 W. Posteriormente, a mistura reacional foi vertida em 1,4-dioxano e deixada em repouso por 24 horas. O precipitado formado foi filtrado e lavado com 1,4-dioxano gelado e água destilada, também gelada, obtendo-se os produtos finais puros em rendimentos satisfatórios. Todos os compostos foram analisados por cromatografia em camada fina para verificar a pureza dos mesmos, e caracterizados através da análise dos espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C . A Tabela 3 mostra os rendimentos, tempos de reação e pontos de fusão dos sais mesoiônicos obtidos por irradiação de micro-ondas.

Tabela 3: Rendimentos, tempo de reação e pontos de fusão dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina.

Composto	Tempo de Reação (min)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)
MI-H	5	60	294-296
MI-2OH	12	93	220-224
MI-3OH	10	89	288-292
MI-4OH	12	77	299-302
MI-2CF ₃	22	88	283-285
MI-3CF ₃	3	89	230-235
MI-4CF ₃	7	72	298-300
MI-2OCH ₃	15	78	248-250
MI-3OCH ₃	18	88	230-234
MI-4OCH ₃	12	96	255-260
MI-2Br	30	58	293-294
MI-3Br	1	92	283-284
MI-4Br	2	42	265-266
MI-2F	10	98	257-258
MI-3F	9	83	249-250
MI-4F	6	79	262-263
MI-2Cl	9	85	206-207
MI-3Cl	9	52	250-251
MI-4Cl	5	58	208-209

5.2.1. Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclização

O mecanismo sugerido para a síntese dos sais mesoiônicos utilizando SOCl_2 envolveu, inicialmente, o ataque dos pares de elétrons não-ligantes do oxigênio da carbonila do aldeído ao átomo de enxofre do cloreto de tionila, formando um intermediário com um carbono de maior caráter eletrofílico. Em seguida, ocorreu o ataque nucleofílico da 1,4-difeniltiossemicarbazida a este carbono eletrofílico formando um intermediário *N*-acilado, que posteriormente foi atacado pelo átomo de enxofre do grupo tiocarbonila eliminando uma molécula de SO_2 e levando a formação do sistema cíclico. Posteriormente, ocorreu a aromatização do heterociclo com a retirada de um hidrogênio pelo íon cloreto formando ácido clorídrico. A Figura 35 mostra o mecanismo

de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos, utilizando cloreto de tionila como ácido de Lewis.

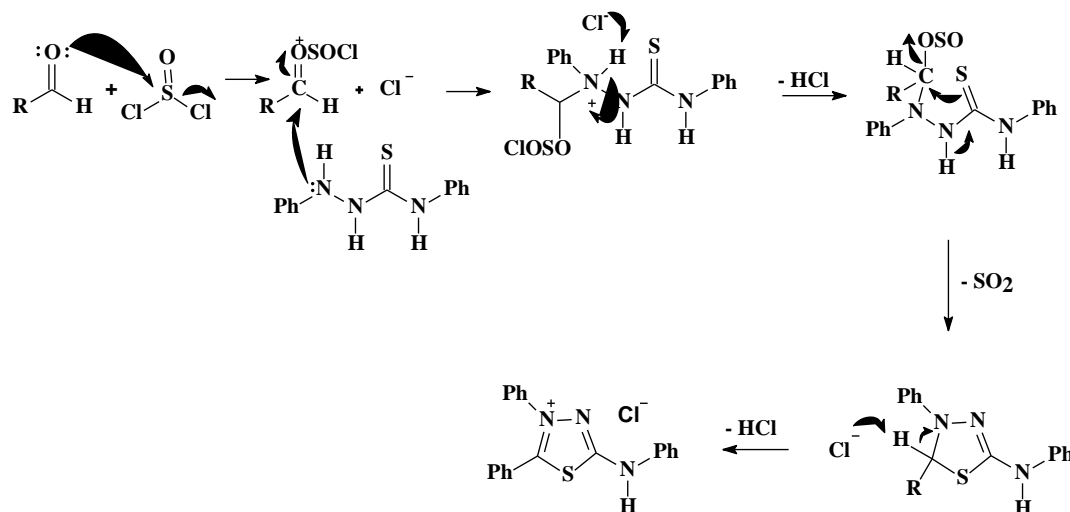


Figura 35: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando SOCl_2 como ácido de Lewis (adaptado de Reis, 2008).

5.2.2. Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos

A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de IV e RMN de ^1H e ^{13}C .

5.2.2.1. Infravermelho

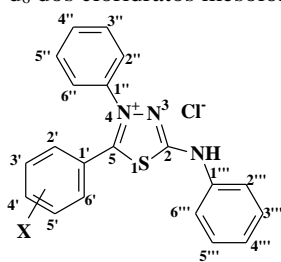
Os espectros de infravermelho dos cloridratos mesoiônicos sintetizados indicaram absorções características nas faixas correspondentes aos grupos N-H em torno de 3400 cm^{-1} na forma de uma banda média larga, $\text{C}=\text{NH}^+$ em 2660 cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ em 1560 cm^{-1} , $\text{C}-\text{S}$ em 1300 cm^{-1} e 695 cm^{-1} , além das bandas típicas referentes às ligações C-H e C=C aromáticas indicando o perfil de substituição (SILVERSTEIN, 2006). Os valores dos principais sinais dos espectros de infravermelho (Anexo1) para todos os cloridratos mesoiônicos estão indicados no item 4.3 de Materiais e Métodos.

5.2.2.2. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

A análise dos espectros de RMN de ^1H para os cloridratos mesoiônicos indicou deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios ligados aos nitrogênios exocíclicos na faixa de δ 12,35 a 13,11 ppm, sinais estes característicos desta classe de compostos, devido à forte desblindagem causada pelo anel aromático e anel heterocíclico. Os espectros indicaram, também, deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios ligados aos oxigênios das hidroxilas na faixa de δ 10,23 a 11,71 ppm e, dos hidrogênios ligados ao carbono do grupo metóxi na faixa de δ 3,63 a 4,00 ppm, quando presentes como substituintes.

Os valores dos principais deslocamentos químicos dos hidrogênios, assim como suas multiplicidades estão mostrados na Tabela 4 e os espectros se encontram no Anexo 1.

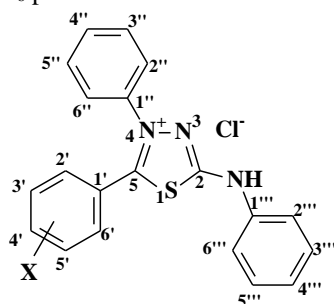
Tabela 4: Deslocamentos químicos, dos grupos substituintes e N-H nos espectros de RMN de ^1H obtidos em DMSO-d_6 dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.



Composto	δ N-H	δ O-H	δ OC-H	Composto	δ N-H	δ O-H	δ OC-H
MI-H	12,88	-	-	MI-3OCH ₃	12,77	-	3,63
MI-2OH	12,35	11,71	-	MI-4OCH ₃	12,81	-	4,00
MI-3OH	12,78	10,23	-	MI-2Br	12,7	-	-
MI-4OH	12,42	10,86	-	MI-3Br	12,60	-	-
MI-2CF ₃	13,11	-	-	MI-4Br	12,96	-	-
MI-3CF ₃	12,37	-	3,67	MI-2F	12,97	-	-
MI-4CF ₃	12,91	-	-	MI-3F	12,9	-	-
MI-2OCH ₃	12,73	-	-	MI-4F	12,91	-	-
				MI-2Cl	12,92	-	-
				MI-3Cl	12,71	-	-
				MI-4Cl	12,91	-	-

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos cloridratos mesoiônicos, foi possível observar os deslocamentos químicos característicos dos carbonos C-2 e C-5 do anel heterocíclico. Para esses compostos, C-5 foi assinalado com os maiores deslocamentos químicos, na faixa de δ 161,3 a 164,6 ppm, e o C-2 com os deslocamentos químicos na faixa de δ 159,4 a 161,9 ppm ambos carbonos quaternários e refletindo a natureza eletrônica dos grupos substituintes no anel aromático ligado ao C-5, de acordo com a literatura (SANTOS *et al.*, 1993). Os deslocamentos para os carbonos em posição *ipso* ao grupo substituinte no anel aromático, também foram observados e atribuídos considerando os efeitos eletrônicos desses grupos. Os valores dos principais deslocamentos químicos dos carbonos estão mostrados na Tabela 5 e os espectros encontram-se no Anexo 1.

Tabela 5: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO-d_6 para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.



Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>	Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>
MI-H	160,57	164,18	-	MI-2Br	161,92	162,39	122,08
MI-2OH	160,41	161,31	156,48	MI-3Br	161,18	162,44	125,24
MI-3OH	160,32	163,98	157,69	MI-4Br	160,04	163,66	127,14
MI-4OH	159,40	164,59	162,33	MI-2F	161,88	159,46	157,44
			128,24				
MI-2CF ₃	160,23	162,28	127,99	MI-3F	162,45	160,98	162,35/160,39
			127,74				
			127,55				
MI-3CF ₃	161,92	163,05	138,76	MI-4F	165,57	160,67	163,55
MI-4CF ₃	161,31	162,64	132,31	MI-2Cl	162,81	160,86	132,78
MI-2OCH ₃	160,48	161,47	156,41	MI-3Cl	162,27	160,97	138,20
MI-3OCH ₃	160,61	163,73	159,02	MI-4Cl	162,81	160,52	138,93
MI-4OCH ₃	159,76	164,22	162,98				

5.3. Preparação dos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos

A síntese dos mesoiônicos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos foi realizada envolvendo o rearranjo molecular dos correspondentes cloridratos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas na forma de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas. Os cloridratos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas foram dissolvidos em diclorometano com K_2CO_3 e alumina gerando as correspondentes bases livres 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas. Posteriormente, as soluções contendo as bases livres foram submetidas à irradiação de micro-ondas formando, então, os mesoiônicos da classe dos correspondentes 1, 3, 4-triazólio-2-tiolatos.

O uso da alumina e do K_2CO_3 visou a eliminação de uma etapa de reação em relação à metodologia tradicional, que utilizava a formação inicial das bases livres e, após seus isolamentos, o uso de refluxo em metanol, como solvente, por 8 horas e acetato de zinco como catalisador (BRAVO; ECHEVARRIA, 1995).

O uso da metodologia alternativa, ou seja, as bases livres, K_2CO_3 , na ausência de solvente e sob irradiação de micro-ondas, possibilitou à obtenção dos compostos mesoiônicos 1,4-difenil-5-(2', 4' ou 3'-X-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiolatos em tempos de reação de 10 a 45 minutos. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada com eluente diclorometano/metanol (9,5:0,5).

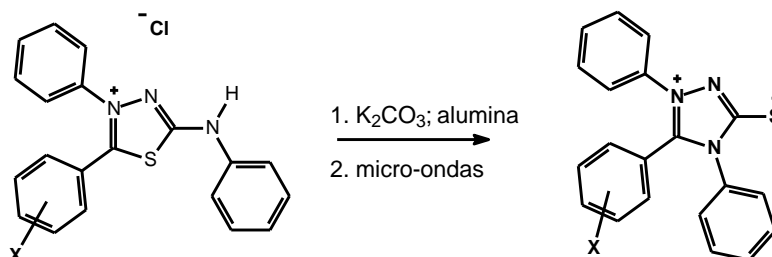


Figura 36: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos.

A Figura 37 mostra as estruturas dos compostos obtidos da classe dos 1,3,4-triazólio-2-tiolato.

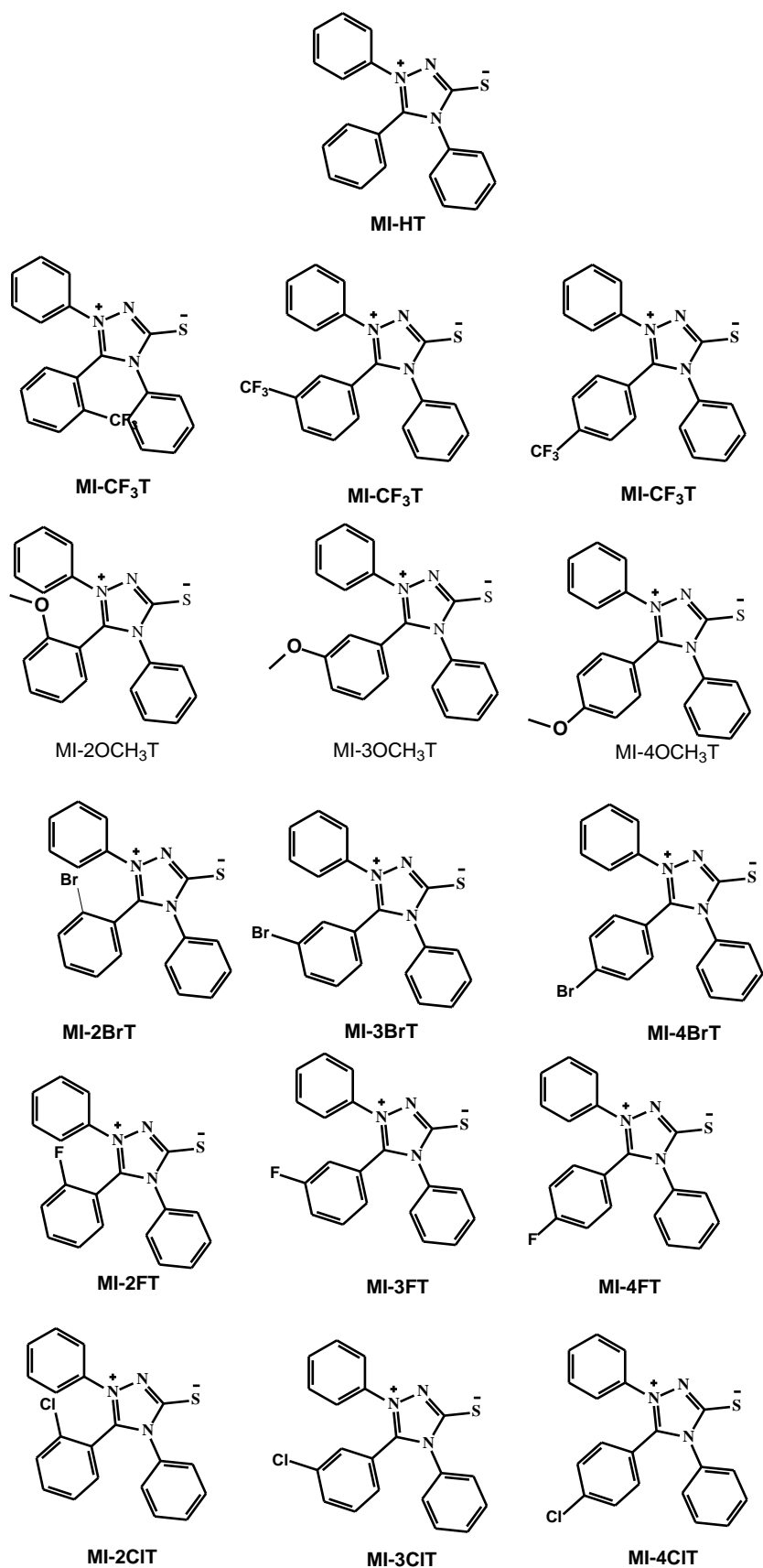


Figura 37: Estruturas químicas dos compostos da classe dos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos mesoiônicos sintetizados neste trabalho.

A Tabela 6 mostra os rendimentos, tempos de reação e pontos de fusão obtidos na preparação dos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolato.

Tabela 6: Rendimentos, tempo de reação e pontos de fusão para os cloridratos mesoiônicos da classe triazólio-tiolato obtidos através de rearranjo molecular via irradiação de micro-ondas.

Composto	Tempo de reação (min)	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)
MI-HT	20	55	328-330
MI-2CF₃T	10	88	301-302
MI-3CF₃T	30	93	319-320
MI-4CF₃T	15	74	308-309
MI-2OCH₃T	30	85	255-256
MI-3OCH₃T	45	88	257-258
MI-4OCH₃T	35	75	270-271
MI-2Br T	30	20	270-271
MI-3Br T	45	53	282-283
MI-4Br T	35	30	292-293
MI-2F T	15	73	281-282
MI-3F T	10	56	329-330
MI-4F T	30	65	284-285
MI-2Cl T	30	11	282-283
MI-3Cl T	30	97	304-305
MI-4Cl T	30	89	319-320

5.3.1. Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclização

O mecanismo do rearranjo intramolecular de 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida para seu isômero 1,3,4-triazólio-2-tiolato foi proposto anteriormente, Figura 38 (FÁVARO-BEVILACQUA, 1998). Inicialmente, propõe-se a aproximação do isômero tiadiazólio na forma de seu ácido conjugado, com a base que promove sua neutralização e torna mais efetiva a localização da carga negativa. O contato entre o cloridrato de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina com a base K₂CO₃ e a superfície básica da alumina levam à neutralização do sal mesoiônico gerando a base livre correspondente, 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida.

Na segunda etapa, o rearranjo intramolecular de 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida para seu isômero 1,3,4-triazólio-2-tiolato tem sido proposto ocorrendo na superfície da alumina quando submetida a aquecimento, tal como o modelo proposto por Knozinger & Ratnasami (1978). De acordo com essa teoria, o aquecimento da superfície da alumina provocaria espaçamentos em sua estrutura e haveria uma exposição maior dos sítios ácidos (Al⁺³) e básicos (HO⁻) favorecendo a interação com moléculas como os mesoiônicos dotados de cargas.

Deve-se levar em consideração que a isomerização ocorre através do ataque nucleofílico de uma base. Assim, na superfície da alumina, os grupos hidroxilas estariam mais expostos em função do aquecimento. Além disso, estes grupos hidroxilas vibram na frequência das micro-ondas, transmitindo a energia necessária para a isomerização.

No próximo passo, a presença da base, carbonato de potássio, pode auxiliar a desprotonação da água residual ou da própria hidroxila presente na superfície da alumina e promover o ataque nucleofílico ao anel mesoiônico, levando a sua abertura. Sugere-se, ainda, que este ataque seja facilitado pela interação com o sítio ácido da alumina, com consequente estabilização por parte do grupo fenilamina.

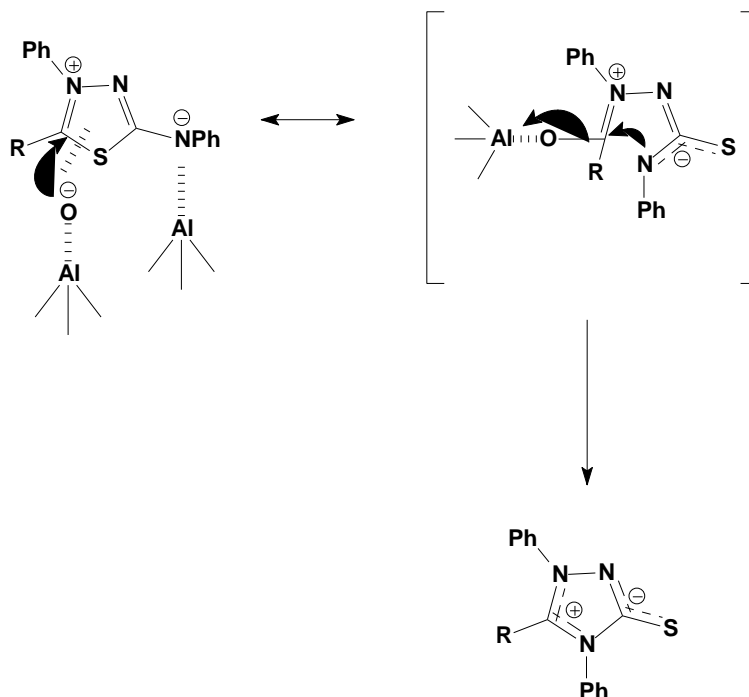


Figura 38: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção do composto mesoiônico da classe triadiazólio-aminida para a classe triazólio-tiolato na presença de alumina (FÁVARO-BEVILACQUA, 1998).

5.3.2. Caracterização espectroscópica dos mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos

A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e RMN de ^1H e ^{13}C .

5.3.2.1. Infravermelho

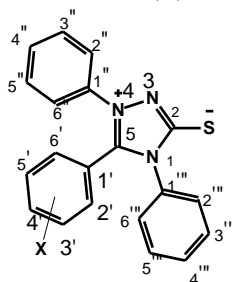
Os espectros de infravermelho dos mesoiônicos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos sintetizados indicaram absorções características nas faixas correspondentes aos grupos, C=N em 1600 cm^{-1} , C-S em 1036 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , além das bandas típicas referentes às ligações C-H e C=C aromáticas indicando o perfil de substituição. Os valores dos principais sinais dos espectros de infravermelho (Anexo 1) para todos os mesoiônicos sintetizados estão indicados no item 4.3 de Materiais e Métodos.

5.3.2.2. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os valores de deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo substituinte metoxila dos derivados triazólicos **MI-2OCH₃T**, **MI-3OCH₃T** e **MI-4OCH₃T** foram observados em $\delta 3,55$, $3,53$ e $3,66$ ppm, respectivamente. Os valores dos principais

deslocamentos químicos dos carbonos para os mesoiônicos 1, 3, 4-triazólio-2-tiolatos estão mostrados na Tabela 7 e os espectros se encontram em Anexo 1.

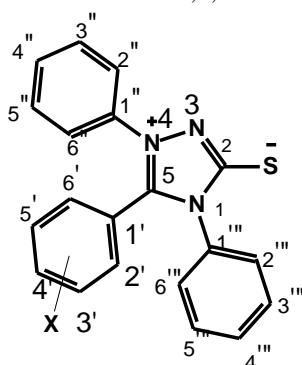
Tabela 7: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO-d_6 para os mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos sintetizados.



Composto	$\delta \text{CH}_{\text{aromático}}$	Composto	$\delta \text{CH}_{\text{aromático}}$
MI-HT	7,45-7,28		
MI-2CF ₃ T	8,37-7,12	MI-2F T	7,67-7,19
MI-3CF ₃ T	7,81-7,42	MI-3F T	7,47-7,25
MI-4CF ₃ T	7,73-7,41	MI-4F T	7,40-6,69
MI-2OCH ₃ T	7,52-6,87	MI-2Cl T	7,97-7,39
MI-3OCH ₃ T	7,47-6,92	MI-3Cl T	7,55-7,31
MI-4OCH ₃ T	7,46-6,81	MI-4Cl T	7,48-7,38
MI-2Br T	8,03-7,34		
MI-3Br T	7,66-7,24		
MI-4Br T	7,55-7,35		

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos mesoiônicos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos, foi possível observar os deslocamentos químicos característicos dos carbonos C-2 e C-5 do anel heterocíclico. Para esses compostos, o C-5 foi assinalado com os maiores deslocamentos químicos entre δ 170,9 e 169,6 ppm, e para o C-2 deslocamentos químicos entre δ 148,7 e 135,5 ppm. Os deslocamentos para os carbonos em posição *ipso* ao grupo substituinte no anel aromático, também foram observados e atribuídos. Os valores dos principais deslocamentos químicos dos carbonos para os mesoiônicos 1, 3, 4-triazólio-2-tiolatos estão mostrados na Tabela 8 e os espectros encontram-se no Anexo 1.

Tabela 8: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO-d_6 para os mesoiônicos da classe 1,3,4-triazólio-2-tiolatos sintetizados.



Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>	Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>
MI-HT	-	-	-				
MI-2CF ₃ T	170,78	144,99	127,71	MI-2F T	170,87	143,21	159,81 157,81
MI-3CF ₃ T	170,05	146,7	vários	MI-3F T	169,96	146,781 46,70	162,04 160,09
MI-4CF ₃ T	170,13	146,81	vários	MI-4F T	170,13 161,64	148,7 147,9	170,3 164,89
MI-2OCH ₃ T	170,68	146,47	157,42	MI-2Cl T	170,87	143,21	159,81
MI-3OCH ₃ T	170,29	148,31	159,03	MI-3Cl T	169,96	146,7	135,73
MI-4OCH ₃ T	169,64	148,28	161,17	MI-4Cl T	169,93	147,20	135,81
MI-2Br T	170,53	135,46	122,56				
MI-3Br T	169,96	146,59	124,42				
MI-4Br T	169,94	147,29	125,57				

5.4. Modelagem Molecular

A modelagem molecular é uma importante ferramenta para a pré-seleção de compostos para um determinado objetivo, como no caso deste trabalho de tese, a atividade anticorrosiva.

O estudo de propriedades estruturais que influenciam na eficiência da atividade anticorrosiva, foi realizado através do programa SPARTAN-PRO onde se utilizou o método semi-empírico com o hamiltoniano AM1. Foram calculadas as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia) e do LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia), a diferença entre esses orbitais ΔE (LUMO-HOMO), a carga de Mulliken e o momento dipolo (μ) dos cloridratos mesoiônicos sintetizados. Esta metodologia baseou-se na descrição realizada por Moura (1996) e Goulart (2013).

De acordo com a Teoria do Orbital de Fronteira, apenas orbitais moleculares são envolvidos nas interações entre moléculas. Desta forma, o HOMO e o LUMO podem ser considerados para análise de adsorção química dos compostos. A diferença entre os níveis de energias destes orbitais é um fator relevante no potencial de inibição à corrosão. Para os compostos orgânicos serem eficientes inibidores de corrosão, eles não só podem doar elétrons a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada, como também podem receber elétrons livres do mesmo (FANG; LI, 2002). Então, quanto mais alta a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os

elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal; e quanto mais baixa a energia do LUMO, maior é a facilidade da molécula inibidora receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior será o potencial de inibição do composto analisado.

A Tabela 9 mostra as energias do HOMO, do LUMO, e a diferença entre os níveis de energia destes orbitais para os cloridratos mesoiônicos 1, 3, 4-tiadiazólio-2-fenilaminas sintetizados neste trabalho.

Yurt e colaboradores (2006) relataram que no processo de adsorção química um aumento da energia do orbital molecular HOMO (E_{HOMO}) gera um aumento significativo na eficiência de inibição da corrosão. Assim, observando a Tabela 9, foi possível perceber que os compostos MI-4Cl e MI-3CF₃ apresentaram as menores diferenças entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO sendo, possivelmente os que apresentariam as melhores eficiências anticorrosivas.

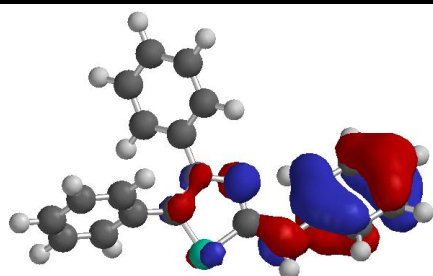
Tabela 9: Energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO calculadas para os cloridratos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-tiolatos sintetizados.

Composto	<i>E</i> (eV)		$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$ (eV)
	HOMO	LUMO	
MI-H	-11,9648	-5,0097	6,9551
MI-2OH	-11,8863	-4,7951	7,0912
MI-3OH	-11,9371	-5,0602	6,8769
MI-4OH	-11,8655	-5,0222	6,8433
MI-2CF₃	-12,0240	-5,0848	6,9394
MI-3CF₃	-12,0696	-5,2502	6,8194
MI-4CF₃	-12,1235	-5,2366	6,8869
MI-2OCH₃	-12,0190	-5,0706	6,9484
MI-3OCH₃	-11,8908	-5,0105	6,8804
MI-4OCH₃	-11,8101	-4,9443	6,8658
MI-2Br	-12,1357	-4,9102	7,2255
MI-3Br	-12,1659	-5,0482	7,1177
MI-4Br	-12,1755	-5,0276	7,1478
MI-2F	-12,1530	-4,9398	7,2132
MI-3F	-12,0342	-5,1335	6,9006
MI-4F	-11,9895	-5,1393	6,8502
MI-2Cl	-12,1530	-4,9398	7,2132
MI-3Cl	-11,9979	-5,1129	6,8850
MI-4Cl	-11,9572	-5,1390	6,8181

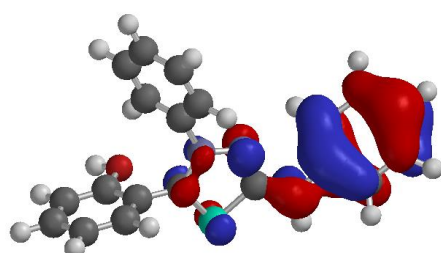
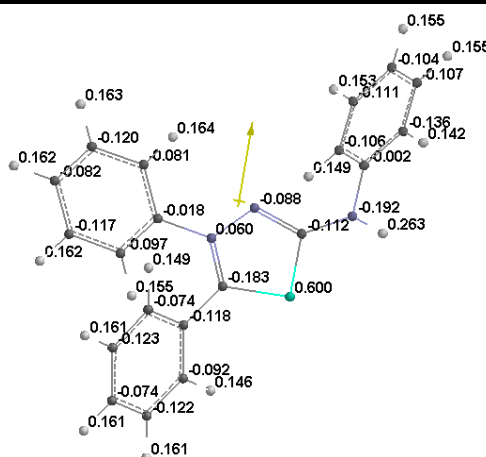
A distribuição das cargas de Mulliken e as populações do orbital HOMO têm sido amplamente utilizadas para prever os possíveis centros de adsorção dos inibidores. Geralmente, quanto mais carregado negativamente o heteroátomo, maior é a sua capacidade de doar elétrons (GAO *et al.*, 2007). As regiões com maior densidade eletrônica e com grande distribuição do HOMO são os centros mais prováveis de adsorção. As cargas de Mulliken para todos os compostos tiadiazólios estudados e a distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO estão mostradas nas Figuras 39a-39e.

Densidade do HOMO

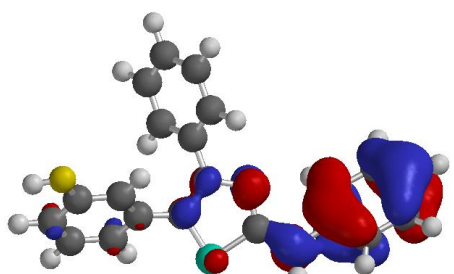
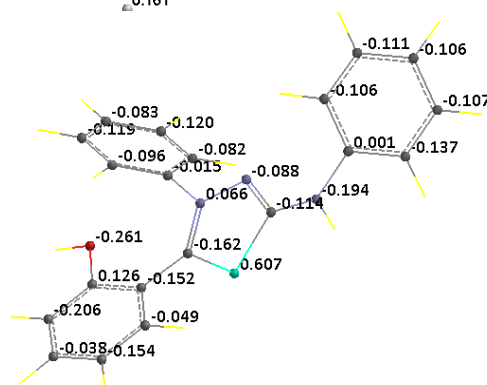
Cargas de Mulliken



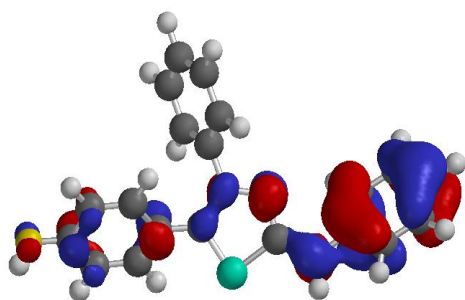
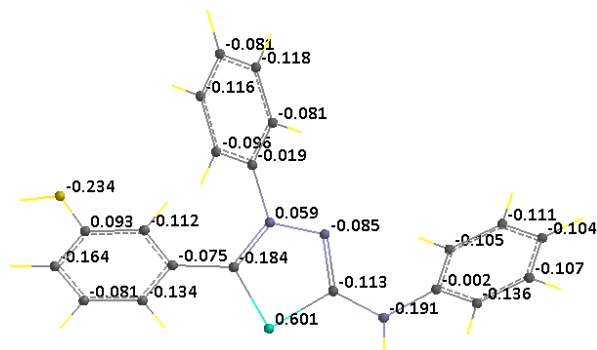
MI-H



MI-2OH



MI-3OH



MI-4OH

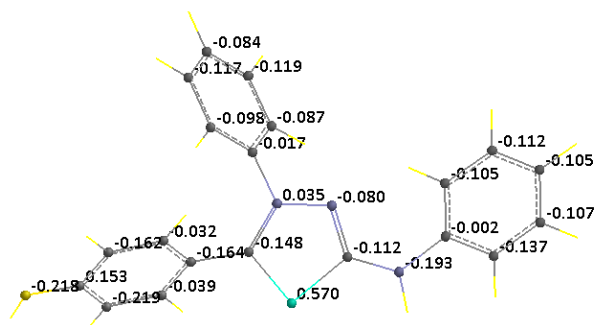


Figura 39a: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoiônicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

Densidade do HOMO

Cargas de Mulliken

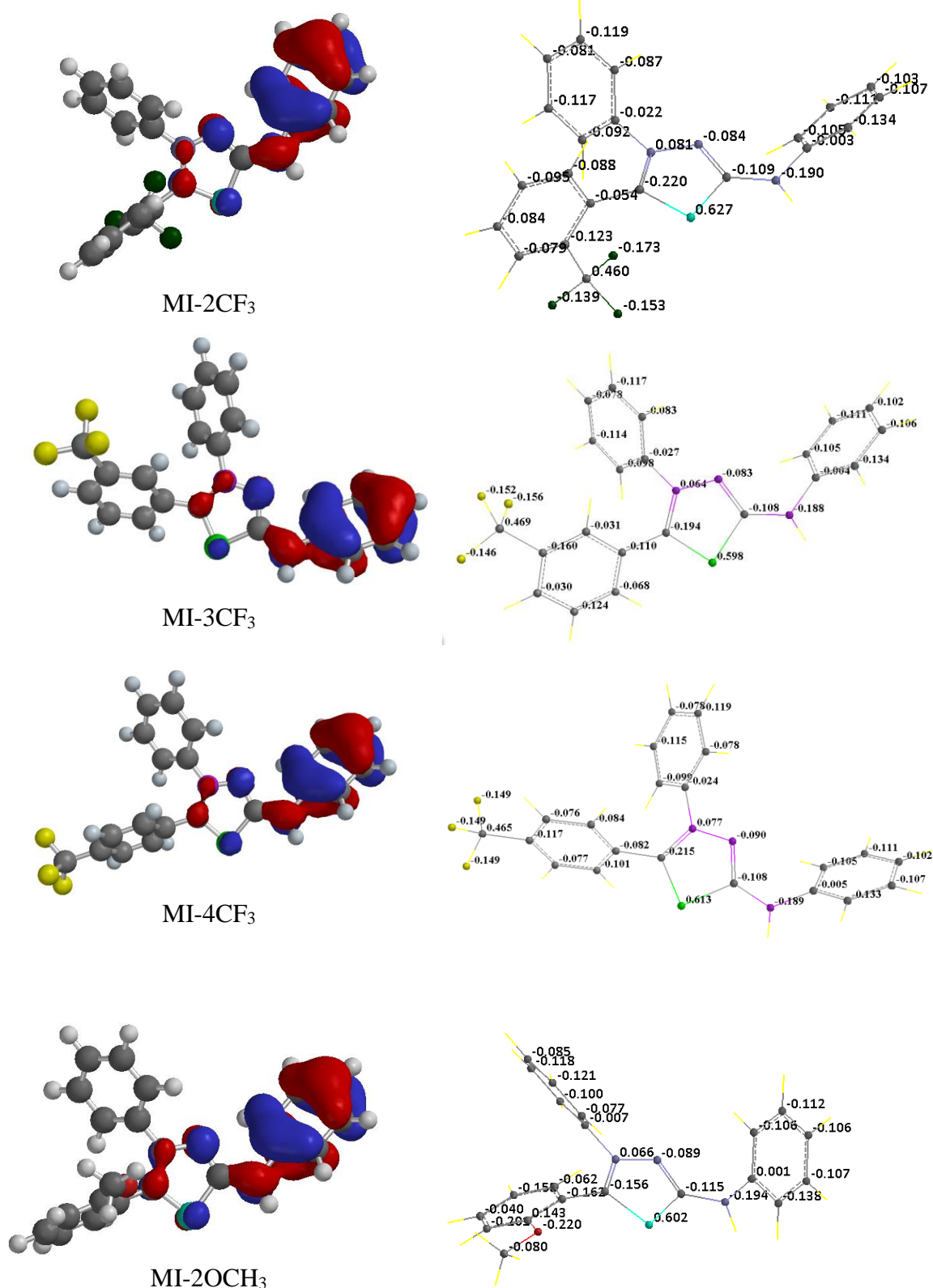


Figura 39b: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoiônicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

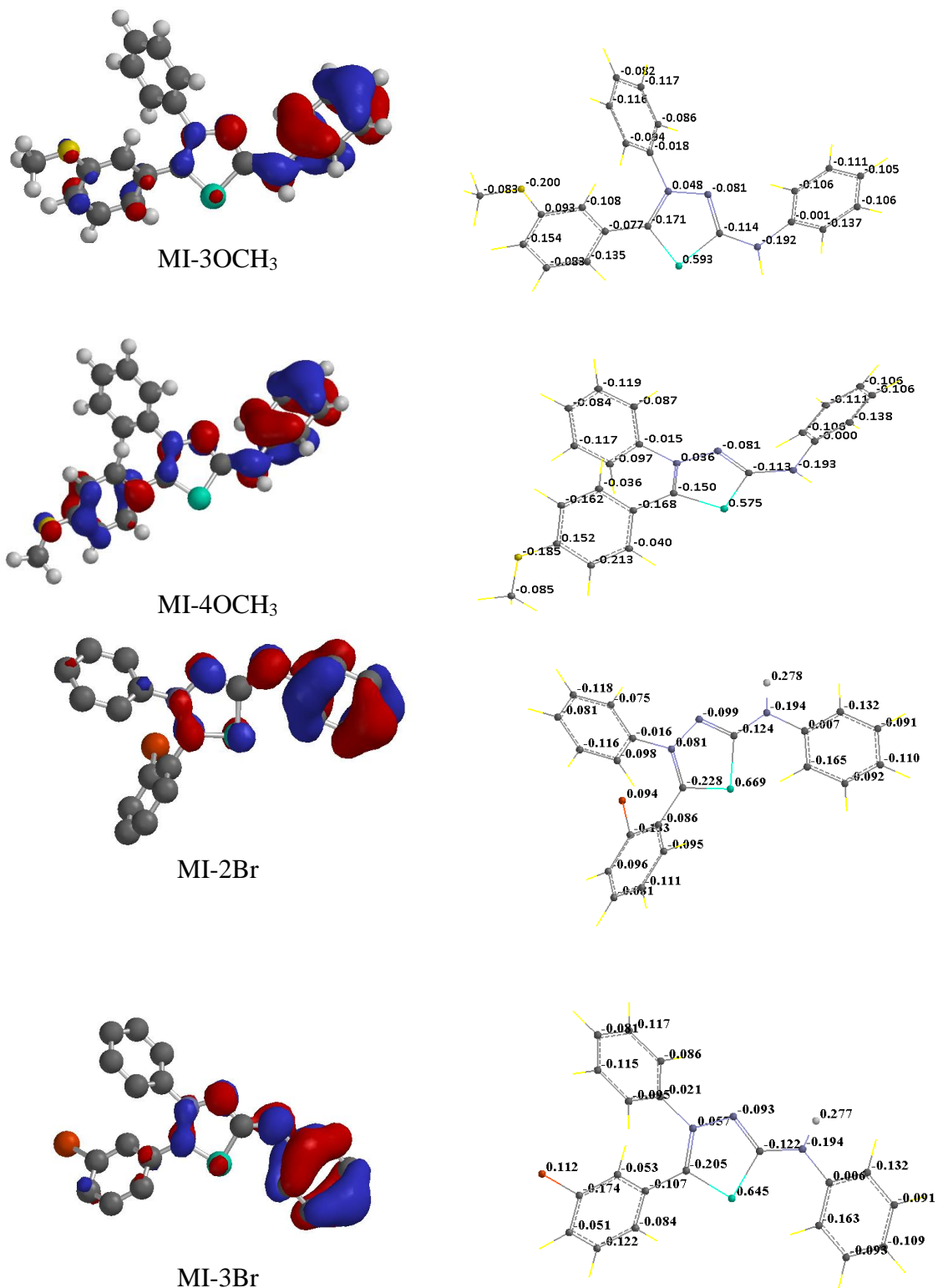


Figura 39c: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoiônicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

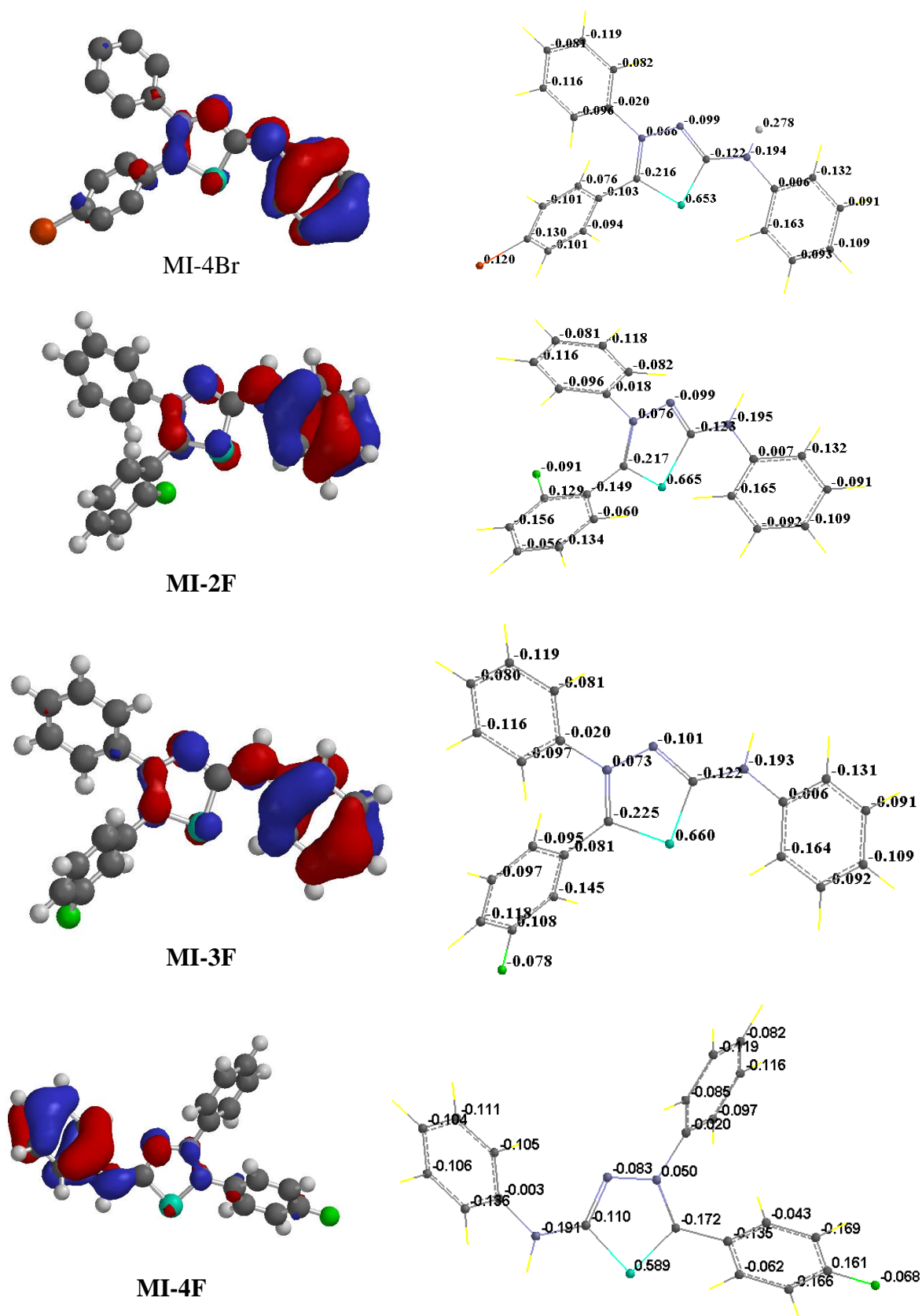


Figura 39d: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

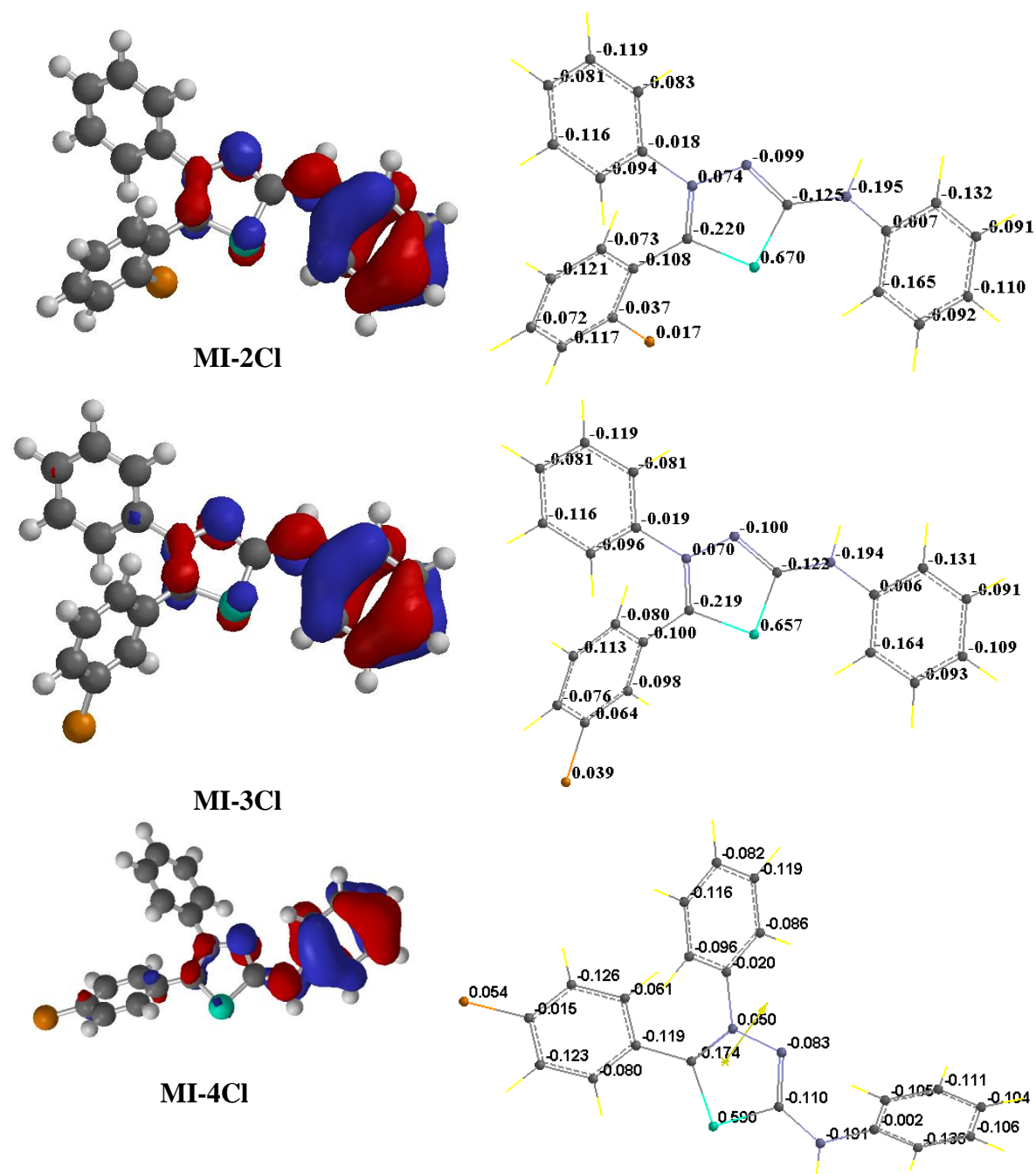


Figura 39e: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

Todos os compostos avaliados mostraram um excesso considerável de carga negativa em torno do nitrogênio exocíclico, nos nitrogênios remanescente presentes nas estruturas cíclicas e nos átomos de carbono dos anéis aromáticos. Nos cloridratos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas, o HOMO (Figura 39) foi mais distribuído, em alguns dos átomos de carbono do anel aromático ligado ao nitrogênio exocíclico, no átomo de nitrogênio do grupo NH, e uma pequena distribuição nos átomos de nitrogênio do heterociclo, o que indica estas regiões como prováveis centros de adsorção dos inibidores. Mostrando que, geralmente, os centros de adsorção são, principalmente, do anel aromático ligado ao NH exocíclico. De acordo com os valores da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, onde quanto menor for maior será o potencial de inibição do composto analisado, a ordem da eficiência prevista foi: MI-4Cl > MI-3CF₃ > MI-4F > MI-4OCH₃ > MI-3OH > MI-3OCH₃ > MI-3Cl > MI-4CF₃ como pode ser observado na Tabela 9.

O momento de dipolo, μ , é também um importante parâmetro físico-químico para avaliar a capacidade de adsorção do inibidor orgânico. Contudo, a correlação entre momento de dipolo e a eficiência da inibição pode ser interpretada de diferentes maneiras. Alguns resultados da literatura mostraram que, quanto maior o momento de dipolo maior será a eficiência de inibição de corrosão, ao passo que outros trabalhos indicaram que os valores baixos do momento dipolo podem favorecer a acumulação de moléculas inibidoras sobre a superfície metálica (GOULART *et al.*, 2013).

O momento de dipolo é a primeira derivada da energia no que diz respeito à aplicação de um campo elétrico, reflete a polaridade molecular que provavelmente dá origem a reatividade química elevada (MERT *et al.*, 2011). É uma medida da assimetria da distribuição de carga na molécula (KANDEMIRLI; SAGDING, 2007). Segundo Arab (2008), a eficiência de inibição aumenta com o aumento do valor do momento dipolo.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para os momentos de dipolo calculados para os cloridratos mesoiônicos.

Tabela 10: Momentos de dipolo (μ) calculados para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.

Composto	μ (D)	Composto	μ (D)
MI-H	0,861	MI-2Br	1,383
MI-2OH	4,519	MI-3Br	1,512
MI-3OH	4,453	MI-4Br	1,518
MI-4OH	4,471	MI-2F	1,343
MI-2CF₃	4,745	MI-3F	3,087
MI-3CF₃	5,704	MI-4F	3,281
MI-4CF₃	5,105	MI-2Cl	1,073
MI-2OCH₃	3,501	MI-3Cl	3,224
MI-3OCH₃	3,768	MI-4Cl	3,494
MI-4OCH₃	3,383		

Como mostrado na Tabela 10, os resultados que apresentaram os maiores valores de momento de dipolo, correspondem aos compostos que poderão apresentar potencial anticorrosivo, em especial o composto MI-3CF₃ com maior momento dipolar (5,704 D).

A análise experimental da eficiência dos compostos de interesse como inibidores de corrosão será apresentada e discutida nas seções a seguir. As correlações entre a eficiência de inibição à corrosão e a estrutura molecular dos compostos mesoiônicos estudados, serão feitas utilizando este estudo teórico.

5.5. Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas dos compostos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas em meio ácido

A eficiência anticorrosiva dos cloridratos mesoiônicos foi avaliada utilizando-se as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. As determinações foram realizadas, frente à corrosão de aço AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

5.5.1. Curvas de polarização potenciodinâmica

Os cloridratos mesoiônicos apresentaram diferenças em suas estruturas em função dos substituintes com natureza eletrônica de doadores de elétrons, ou seja, os grupos hidróxi e metóxi e, de retiradores de elétrons como os grupos trifluormetil, bromo, cloro e flúor no anel aromático em diferentes posições (*orto*, *meta* e *para*). No entanto, esses compostos mostraram pouca diferença nos resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

A avaliação foi realizada com os cloridratos mesoiônicos dissolvidos na mistura metanol:água MilliQ na proporção de 7:3 (v/v). As determinações foram realizadas frente à corrosão do eletrodo de trabalho de aço AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹.

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato. Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_p) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra utilizando a Equação 16.

Os parâmetros eletroquímicos, ou seja, o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e eficiência de inibição (η) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, estão listadas na Tabela 11.

Os ensaios realizados com os compostos indicaram eficiência anticorrosiva como pode ser observado através das Figuras 40a-40b.

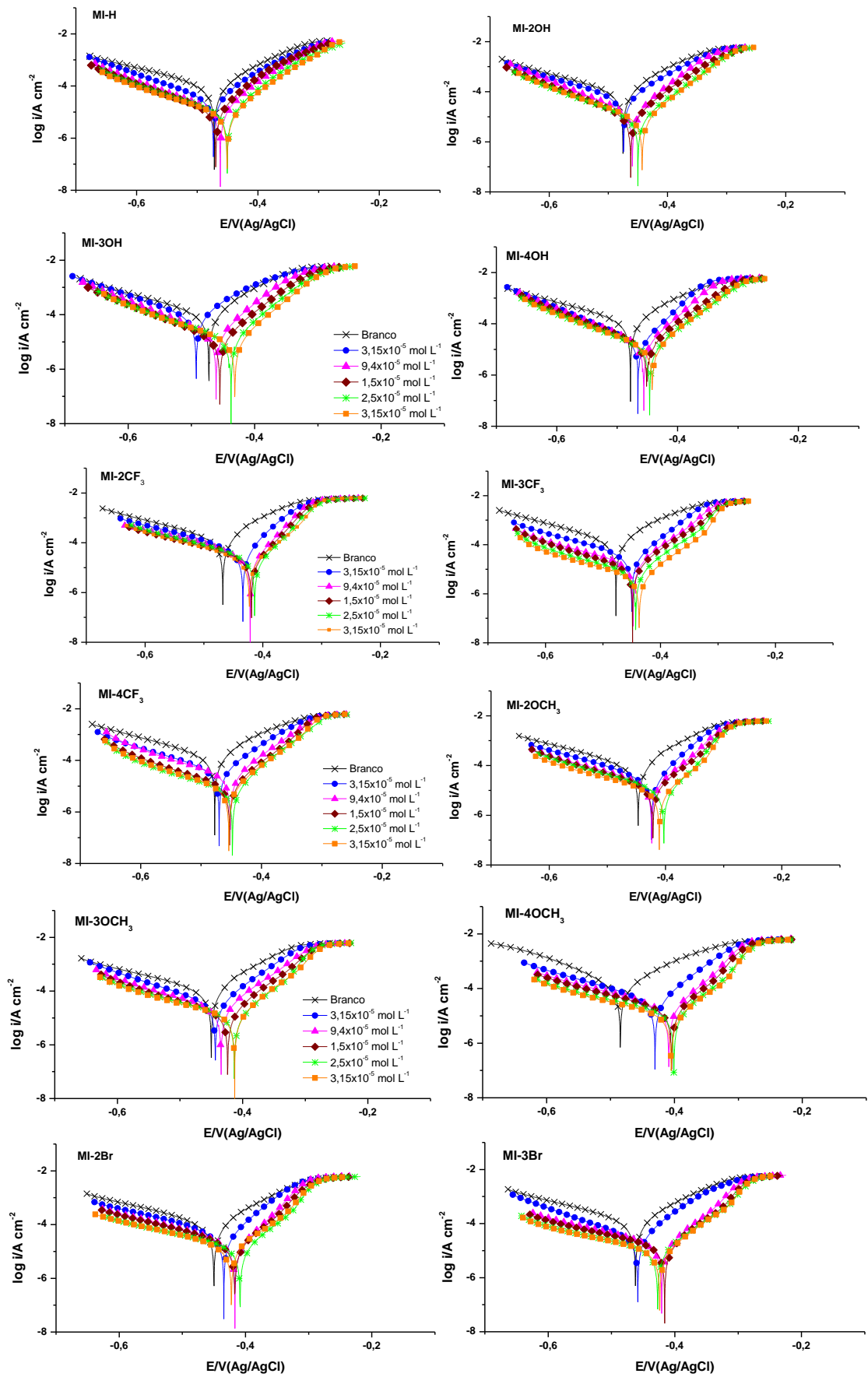


Figura 40a: As curvas de polarização do aço carbono em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em frente ao aço carbono AISI 1020.

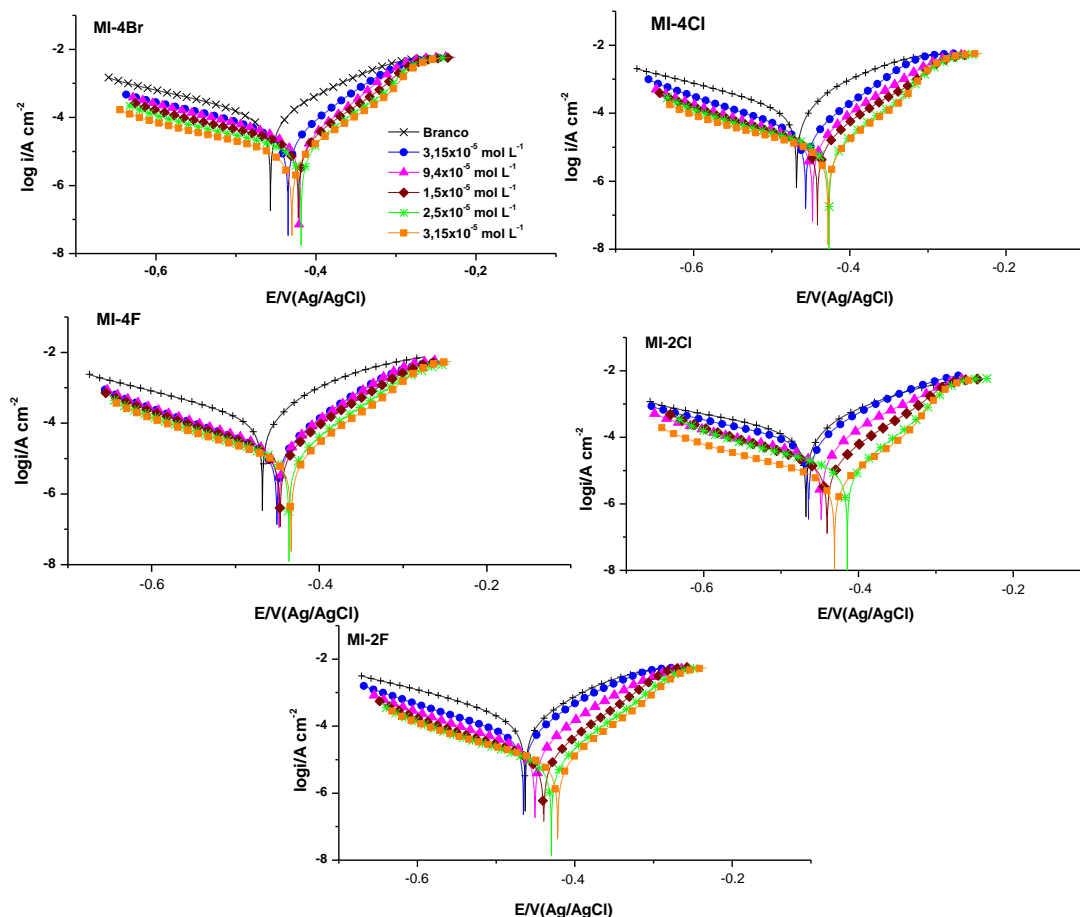


Figura 40b: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos frente ao aço carbono AISI 1020.

As curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência dos cloridratos mesoiônicos mostraram que os valores da densidade de corrente da corrosão diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores. De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promoveu uma redução tanto da densidade de corrente anódica quanto catódica e, provocaram um deslocamento do E_{corr} na direção anódica. Estes resultados indicaram que, a adição dos inibidores de corrosão na solução reduziu a dissolução anódica de aço e retardaram a evolução catódica de hidrogênio podendo ser classificados como inibidores mistos em meio ácido com tendência anódica.

A Tabela 11 mostra os parâmetros eletroquímicos como: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), velocidade de corrosão, resistência a polarização (R_p), potencial de circuito aberto (OCP), coeficientes anódico e catódico de Tafel (β_a e β_c) e eficiência de inibição (η), calculados a partir das curvas de polarização nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença dos cloridratos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas.

Composto	Conc. ^a (mol/L)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr}^b (V)	i_{corr}^c (10 ⁻⁵ A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
Branco^f	-	0,21936	0,095902	-0,47807	0,000135	1,5737	199,74	-0,474	
MI-H	3,15x10 ⁻⁵	0,15513	0,075925	-0,47337	4,33	0,5035	630,7	-0,478	55
	9,4 x10 ⁻⁵	0,12703	0,057347	-0,46206	1,36	0,1575	1562,8	-0,469	82
	1,57x10 ⁻⁴	0,15575	0,0574	-0,46941	1,52	0,1771	1475,6	-0,477	84
	2,5x10 ⁻⁴	0,18927	0,061267	-0,4505	1,38	0,1601	1800,9	-0,457	86
	3,15x10 ⁻⁴	0,16937	0,064084	-0,45077	1,09	0,1261	2297,6	-0,457	89
MI-2OH	3,15x10 ⁻⁵	0,1663	0,081748	-0,4657	2,12	0,24581	757,77	-0,465	42
	9,4 x10 ⁻⁵	0,11589	0,056092	-0,4559	1,78	0,20693	987,81	-0,466	86
	1,57x10 ⁻⁴	0,11186	0,059448	-0,45115	1,59	0,18454	1209,7	-0,473	90
	2,5x10 ⁻⁴	0,12307	0,061119	-0,44621	1,20	0,13994	1665,3	-0,458	92
	3,15x10 ⁻⁴	0,12711	0,05843	-0,44248	1,18	0,1366	1623,6	-0,451	92
MI-3OH	3,15x10 ⁻⁵	0,15927	0,079318	-0,49235	10,1	1,1735	253,01	-0,488	12
	9,4 x10 ⁻⁵	0,12322	0,057794	-0,4609	2,11	0,24505	868,72	-0,462	81
	1,57x10 ⁻⁴	0,11808	0,05532	-0,45496	1,31	0,15186	1390,9	-0,464	88
	2,5x10 ⁻⁴	0,14177	0,054147	-0,43731	1,33	0,15497	1417,7	-0,446	88
	3,15x10 ⁻⁴	0,14586	0,054925	-0,43138	1,15	0,13319	1679,7	-0,438	90
MI-4OH	3,15x10 ⁻⁵	0,10287	0,049063	-0,4621	3,25	0,37788	444,38	-0,464	84
	9,4 x10 ⁻⁵	0,11069	0,054356	-0,4559	1,78	0,20693	987,81	-0,444	86
	1,57x10 ⁻⁴	0,12043	0,059479	-0,45115	1,59	0,18454	1209,7	-0,443	88
	2,5x10 ⁻⁴	0,12248	0,06291	-0,44621	1,20	0,13994	1665,3	-0,458	91
	3,15x10 ⁻⁴	0,1251	0,057846	-0,44248	1,18	0,1366	1623,6	-0,453	91
MI-2CF₃	3,15x10 ⁻⁵	0,13012	0,047296	-0,43384	3,82	0,44406	438	-0,442	76
	9,4 x10 ⁻⁵	0,093109	0,042899	-0,42145	1,71	0,19875	828,52	-0,432	89
	1,57x10 ⁻⁴	0,097141	0,042848	-0,41925	1,31	0,15276	1091,4	-0,424	92
	2,5x10 ⁻⁴	0,10697	0,051066	-0,41387	1,65	0,19123	1013,5	-0,420	88
	3,15x10 ⁻⁴	0,1467	0,067791	-0,42283	2,08	0,24123	1077,7	-0,436	88

Composto	Conc. ^a (mol/L)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr}^b (V)	i_{corr}^c (10^{-5} A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
MI-3CF ₃	3,15x10 ⁻⁵	0,14494	0,064112	-0,44993	3,23	0,37581	663,19	-0,453	77
	9,4 x10 ⁻⁵	0,19906	0,068766	-0,44764	1,97	0,22854	1254	-0,447	86
	1,57x10 ⁻⁴	0,20157	0,069006	-0,44862	1,43	0,16614	1735	-0,448	90
	2,5x10 ⁻⁴	0,22429	0,070008	-0,44318	0,943	0,10957	2730,4	-0,444	93
	3,15x10 ⁻⁴	0,060099	0,1455	-0,43715	0,406	0,047183	5054,3	-0,442	97
MI-4CF ₃	3,15x10 ⁻⁵	0,14776	0,068329	-0,4701	3,95	0,45892	570,87	-0,466	71
	9,4 x10 ⁻⁵	0,1592	0,064328	-0,45166	2,60	0,30269	848,72	-0,463	81
	1,57x10 ⁻⁴	0,18193	0,061532	-0,4528	1,27	0,14752	1747,7	-0,457	90
	2,5x10 ⁻⁴	0,15516	0,05843	-0,45632	0,857	0,099591	2389,8	-0,457	93
	3,15x10 ⁻⁴	0,1704	0,061255	-0,45391	0,884	0,10277	2458,4	-0,454	94
MI-2OCH ₃	3,15x10 ⁻⁵	0,12122	0,048042	-0,42412	2,23	0,25889	745,18	-0,431	64
	9,4 x10 ⁻⁵	0,12959	0,057791	-0,42365	1,52	0,17675	1267,9	-0,434	76
	1,57x10 ⁻⁴	0,14254	0,063675	-0,4216	1,38	0,16073	1535,4	-0,425	78
	2,5x10 ⁻⁴	0,14562	0,056781	-0,40293	0,955	0,111	2063,6	-0,412	85
	3,15x10 ⁻⁴	0,15986	0,065759	-0,41083	0,885	0,10286	2539,8	-0,419	86
MI-3OCH ₃	3,15x10 ⁻⁵	0,14298	0,065523	-0,44357	3,57	0,41464	607,62	-0,442	66
	9,4 x10 ⁻⁵	0,18159	0,068044	-0,43449	2,60	0,30176	919,75	-0,428	75
	1,57x10 ⁻⁴	0,19673	0,06049	-0,42394	1,64	0,1907	1360,3	-0,421	84
	2,5x10 ⁻⁴	0,19834	0,066758	-0,41327	1,38	0,16063	1743,5	-0,418	86
	3,15x10 ⁻⁴	0,20499	0,060999	-0,41276	1,29	0,15003	1757	-0,424	88

Composto	Conc. ^a (mol/L)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr}^b (V)	i_{corr}^c (10^{-5} A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
MI-4OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	0,14401	0,060769	-0,43039	3,45	0,4012	597,28	-0,433	74
	9,4 x10 ⁻⁵	0,16376	0,058522	-0,40881	1,98	0,23009	1050,7	-0,408	85
	1,57x10 ⁻⁴	0,17069	0,060069	-0,40432	1,59	0,18526	1344,8	-0,407	88
	2,5x10 ⁻⁴	0,23319	0,068147	-0,40086	1,44	0,16775	1762,7	-0,411	89
	3,15x10 ⁻⁴	0,23244	0,074768	-0,40508	1,26	0,14648	2165,5	-0,411	90
MI-2Br	3,15x10 ⁻⁵	0,14582	0,056166	-0,43428	3,89	0,4516	559,35	-0,440	70
	9,4 x10 ⁻⁵	0,14273	0,047532	-0,4167	1,88	0,2181	1018,3	-0,425	86
	1,57x10 ⁻⁴	0,13624	0,059823	-0,41702	1,73	0,2010	1288,4	-0,426	87
	2,5x10 ⁻⁴	0,21032	0,06699	-0,4086	1,71	0,1984	1595,2	-0,415	87
	3,15x10 ⁻⁴	0,16099	0,069763	-0,42239	1,51	0,1757	1725,4	-0,434	88
MI-3Br	3,15x10 ⁻⁵	0,15372	0,064158	-0,45845	3,76	0,4373	631,2	-0,456	56
	9,4 x10 ⁻⁵	0,19043	0,064968	-0,42078	1,96	0,2277	1325,3	-0,424	82
	1,57x10 ⁻⁴	0,30143	0,071115	-0,41577	2,06	0,2394	1497,4	-0,043	84
	2,5x10 ⁻⁴	0,25997	0,076307	-0,42715	1,42	0,1647	2231,1	-0,443	87
	3,15x10 ⁻⁴	0,22223	0,069878	-0,42391	1,18	0,1367	2422,9	-0,440	88
MI-4Br	3,15x10 ⁻⁵	0,13689	0,061112	-0,43486	2,33	0,2704	788,51	-0,437	83
	9,4 x10 ⁻⁵	0,16227	0,0623	-0,42093	2,06	0,23989	946,98	-0,429	85
	1,57x10 ⁻⁴	0,3238	0,074392	-0,42194	2,74	0,31859	1183	-0,426	80
	2,5x10 ⁻⁴	0,2686	0,067517	-0,41858	1,64	0,19098	1760	-0,433	88
	3,15x10 ⁻⁴	0,18498	0,074984	-0,43009	1,04	0,12116	2743,6	-0,445	93

Composto	Conc. ^a (mol/L)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr}^b (V)	i_{corr}^c (10^{-5} A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
MI-2F	3,15x10 ⁻⁵	0,083861	0,13355	-0,47932	5,56	0,64624	446,97	-0,468	64
	9,4 x10 ⁻⁵	0,16079	0,061737	-0,44969	2,38	0,27667	904,06	-0,455	85
	1,57x10 ⁻⁴	0,14263	0,059397	-0,43925	1,13	0,13152	1787,8	-0,448	93
	2,5x10 ⁻⁴	0,15591	0,060069	-0,42965	0,854	0,09922	2450,5	-0,440	94
	3,15x10 ⁻⁴	0,17186	0,062893	-0,41912	0,884	0,10266	2187,8	-0,433	94
MI-4F	3,15x10 ⁻⁵	0,12393	0,060225	-0,4671	3,59	0,41771	544,03	-0,473	72
	9,4 x10 ⁻⁵	0,14541	0,061652	-0,45167	2,09	0,24261	1000,6	-0,456	84
	1,57x10 ⁻⁴	0,15745	0,063518	-0,44721	1,77	0,20623	1230,6	-0,455	86
	2,5x10 ⁻⁴	0,16748	0,060309	-0,43457	1,34	0,15531	1600,9	-0,444	89
	3,15x10 ⁻⁴	0,16452	0,062691	-0,43219	0,998	0,11592	2195,7	-0,442	92
MI-2Cl	3,15x10 ⁻⁵	0,27978	0,083128	-0,46432	9,91	1,1514	312,11	-0,468	53
	9,4 x10 ⁻⁵	0,48468	0,071965	-0,44823	6,50	0,68968	610,64	-0,451	72
	1,57x10 ⁻⁴	0,17786	0,070832	-0,44052	1,88	0,21809	914,81	-0,434	91
	2,5x10 ⁻⁴	0,15379	0,057155	-0,41444	0,921	0,094468	2183,6	-0,436	97
	3,15x10 ⁻⁴	0,15783	0,074086	-0,43103	0,588	0,06833	1987,1	-0,440	97
MI-4Cl	3,15x10 ⁻⁵	0,13299	0,063478	-0,4551	2,61	0,30359	793,61	-0,458	72
	9,4 x10 ⁻⁵	0,18264	0,0633	-0,44802	1,84	0,21328	1235,9	-0,448	80
	1,57x10 ⁻⁴	0,19922	0,069895	-0,44163	1,64	0,19089	1519,9	-0,444	82
	2,5x10 ⁻⁴	0,19282	0,069258	-0,42255	1,02	0,11889	2403,1	-0,430	89
	3,15x10 ⁻⁴	0,19444	0,068724	-0,4263	0,921	0,10704	2660	-0,431	90

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão; ^cdensidade de corrente; ^dvelocidade de corrosão; ^eresistência de corrosão; ^fsolução de HCl 1 mol/L.

A Tabela 11 mostra que a eficiência da inibição anticorrosiva aumenta com o aumento da concentração do composto mesoiônico avaliado, indicando que estes compostos atuaram como inibidores de corrosão. Mostra também, que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor.

Os valores da Tabela 11 do potencial de corrosão (E_{corr}) mostraram uma mudança em direção da região anódica com o aumento da concentração do inibidor de $3,15 \times 10^{-5}$ a $3,15 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, o que sugere que o efeito do inibidor foi mais pronunciado no sítio anódico. Os valores de densidade de corrente (i_{corr}) também diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores.

Os cloridratos mesoiônicos **MI-3CF₃** e **MI-2Cl** foram os que apresentaram maior eficiência como inibidores de corrosão, 97% nas concentrações de $3,15 \times 10^{-4}$ e $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L, respectivamente, nas condições ensaiadas. No entanto, na menor concentração utilizada nos ensaios, $3,15 \times 10^{-5}$ mol/L, o composto **MI-4OH** foi o que apresentou maior eficiência anticorrosiva, ou seja, 84%. Estes resultados mostraram que os cloridratos mesoiônicos foram, de maneira geral, eficientes como inibidores de corrosão.

As eficiências de inibição dos cloretos mesoiônicos 1, 3, 4-tiadiazólio-2-fenilaminas também foram avaliadas com a técnica de resistência à polarização linear. Os valores R_p foram calculados através das curvas de corrente *versus* potencial, de acordo com a equação 08.

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_{RPL}) foram utilizados os resultados obtidos para cada amostra conforme a Equação 18.

Os parâmetros obtidos a partir das medidas de polarização linear utilizando-se os cloridratos mesoiônicos da classe dos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas estão listados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de resistência à polarização linear para o aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.

Compostos	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω/A)	η _{RPL} ^c (%)	Compostos	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω/A)	η _{RPL} ^c (%)
Branco^f	-	358,51					
MI-H	3,15x10 ⁻⁵	724,62	48	MI-4OH	3,15x10 ⁻⁵	423,81	48
	9,4 x10 ⁻⁵	1512,32	75		9,4 x10 ⁻⁵	978,43	78
	1,57x10 ⁻⁴	1540,62	76		1,57x10 ⁻⁴	1177,12	81
	2,5x10 ⁻⁴	2253,54	83		2,5x10 ⁻⁴	1545,37	86
	3,15x10 ⁻⁴	2605,24	86		3,15x10 ⁻⁴	1622,14	86
MI-2OH	3,15x10 ⁻⁵	538,59	48	MI-2CF₃	3,15x10 ⁻⁵	516,84	59
	9,4 x10 ⁻⁵	839,14	78		9,4 x10 ⁻⁵	1015,88	79
	1,57x10 ⁻⁴	1660,09	81		1,57x10 ⁻⁴	1215,72	86
	2,5x10 ⁻⁴	2092,11	86		2,5x10 ⁻⁴	1267,17	83
	3,15x10 ⁻⁴	2171,99	86		3,15x10 ⁻⁴	1661,97	87
MI-3OH	3,15x10 ⁻⁵	336,75	11	MI-3CF₃	3,15x10 ⁻⁵	782,46	72
	9,4 x10 ⁻⁵	838,65	64		9,4 x10 ⁻⁵	1247,72	82
	1,57x10 ⁻⁴	1367,90	78		1,57x10 ⁻⁴	1385,89	84
	2,5x10 ⁻⁴	1586,91	81		2,5x10 ⁻⁴	2403,25	91
	3,15x10 ⁻⁴	1674,44	82		3,15x10 ⁻⁴	3506,35	94
MI-4CF₃	3,15x10 ⁻⁵	519,18	59	MI-4Br	3,15x10 ⁻⁵	1185,73	73
	9,4 x10 ⁻⁵	860,25	75		9,4 x10 ⁻⁵	1223,05	74
	1,57x10 ⁻⁴	1362,95	84		1,57x10 ⁻⁴	1696,06	81
	2,5x10 ⁻⁴	1674,36	87		2,5x10 ⁻⁴	2296,64	86
	3,15x10 ⁻⁴	1496,07	86		3,15x10 ⁻⁴	3108,69	90
MI-2OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	870,21	59	MI-2F	3,15x10 ⁻⁵	369,41	50
	9,4 x10 ⁻⁵	1353,95	74		9,4 x10 ⁻⁵	765,92	76
	1,57x10 ⁻⁴	1382,73	75		1,57x10 ⁻⁴	1495,18	88
	2,5x10 ⁻⁴	2171	84		2,5x10 ⁻⁴	2249,07	91
	3,15x10 ⁻⁴	2633,48	87		3,15x10 ⁻⁴	2270,44	92
MI-3OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	612,13	47	MI-4F	3,15x10 ⁻⁵	453,48	52
	9,4 x10 ⁻⁵	835,12	62		9,4 x10 ⁻⁵	659,65	67
	1,57x10 ⁻⁴	1262,78	75		1,57x10 ⁻⁴	1004,86	78
	2,5x10 ⁻⁴	1774,09	82		2,5x10 ⁻⁴	1504,35	85
	3,15x10 ⁻⁴	1881,54	83		3,15x10 ⁻⁴	1876,28	88
MI-4OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	832,60	72	MI-2Cl	3,15x10 ⁻⁵	379,71	46
	9,4 x10 ⁻⁵	1401,01	83		9,4 x10 ⁻⁵	554,09	69
	1,57x10 ⁻⁴	1537,52	85		1,57x10 ⁻⁴	875,42	77
	2,5x10 ⁻⁴	2165,99	89		2,5x10 ⁻⁴	1342,43	87
	3,15x10 ⁻⁴	2344,23	90		3,15x10 ⁻⁴	2344,43	92

Compostos	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω)	η _{RPL} ^c (%)	Compostos	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω)	η _{RPL} ^c (%)
MI-2Br	3,15x10 ⁻⁵	652,17	41	MI-4Cl	3,15x10 ⁻⁵	708,68	73
	9,4 x10 ⁻⁵	1406,79	73		9,4 x10 ⁻⁵	886,76	79
	1,57x10 ⁻⁴	1523,65	75		1,57x10 ⁻⁴	1175,35	84
	2,5x10 ⁻⁴	1578,32	76		2,5x10 ⁻⁴	2325,52	92
	3,15x10 ⁻⁴	1936,76	80		3,15x10 ⁻⁴	2532,67	91
MI-3Br	3,15x10 ⁻⁵	208,49	57				
	9,4 x10 ⁻⁵	514,07	83				
	1,57x10 ⁻⁴	661,51	86				
	2,5x10 ⁻⁴	832,12	89				
	3,15x10 ⁻⁴	820,95	89				

^aConcentração; ^b resistência a a polarização, ^c eficiência de inibição em HCl 0,5 mol L⁻¹.

O aumento da resistência de polarização com o aumento da concentração do inibidor sugere uma adsorção de moléculas orgânicas na superfície de aço carbono bloqueando a superfície metálica eficientemente (DONER, 2011).

Foram realizados, também, ensaios em meio ácido de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com os compostos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F**. Os resultados obtidos também apresentaram eficiências anticorrosivas significativas. As curvas de polarização utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica para o eletrodo do aço carbono com diferentes concentrações dos inibidores são mostrados na Figura 41.

As curvas de polarização do aço carbono em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência dos cloridratos mesoiônicos, mostraram que os valores da densidade de corrente da corrosão diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores, como também foi observado nos ensaios anteriores com o meio de HCl. A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor pode ser devido à adsorção de cloridratos mesoiônicos sobre a superfície de aço carbono. De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promoveu uma redução tanto da densidade de corrente anódica e catódica e um deslocamento do E_{corr} na direção anódica. Estes resultados indicaram que, a adição dos inibidores de corrosão na solução, reduziram a dissolução anódica de aço e retardaram a evolução catódica de hidrogênio podendo ser classificados como inibidores mistos em meio ácido com tendência anódica.

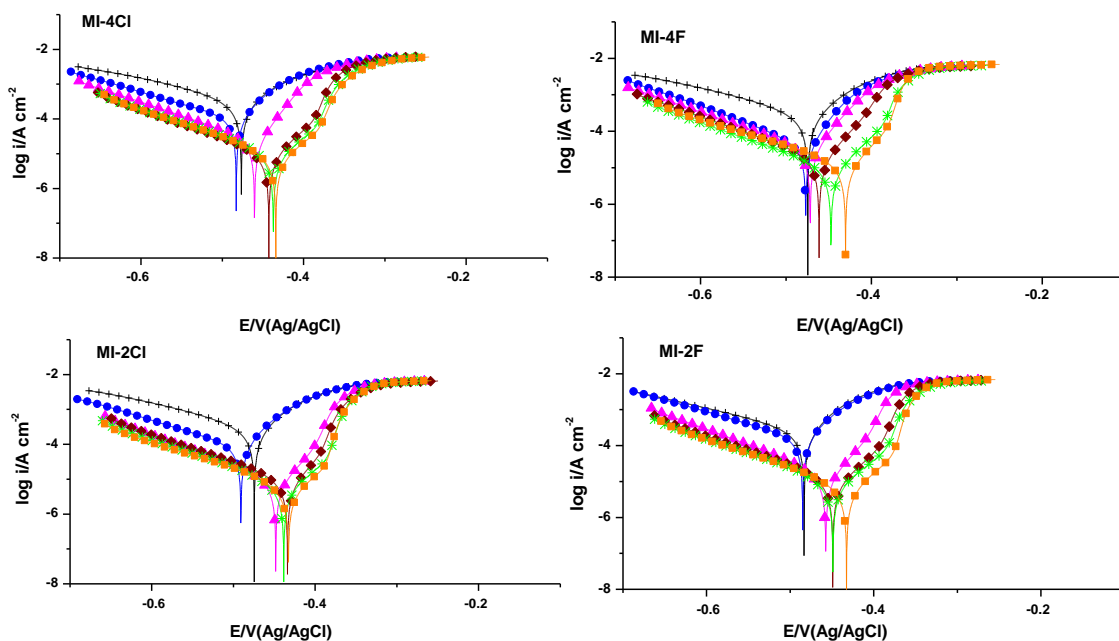


Figura 41: As curvas de polarização do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos 1-4 nas seguintes concentrações: + Branco (sem inibidor); ● $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; ▲ $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; ◆ $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; * $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 13 mostra os parâmetros eletroquímicos, o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) velocidade de corrosão, resistência a polarização (R_p), potencial de circuito aberto (OCP), coeficientes anódico e catódico de Tafel (β_a e β_c) e eficiência de inibição (η) calculados a partir da extrapolação das retas de Tafel nos ensaios de polarização potenciostática.

A Tabela 13 mostra que a eficiência da inibição anticorrosiva aumentou com o aumento da concentração do composto mesoiônico avaliado, indicando que estes compostos atuaram como inibidores de adsorção. Mostra também, que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor.

Os valores da Tabela 13 do potencial de corrosão (E_{corr}) mostraram uma mudança em direção da região anódica com o aumento da concentração do inibidor de $3,15 \times 10^{-5}$ a $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, o que sugere que o efeito do inibidor foi mais pronunciado no sítio anódico. Os valores de densidade de corrente (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores dissolvidos em metanol:água, 7:3 v/v.

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de H₂SO₄0,5mol L⁻¹ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos.

Composto	C _{inib} (mol L ⁻¹)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (10 ⁻⁵ A cm ⁻²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
Branco		0,2377	0,1051	-0,4749	42,879	1,476	-	0,478	-
MI-4Cl	3,15x10 ⁻⁵	0,1813	0,0541	-0,4800	12,05	1,4	0,719	0,486	72
	9,4 x10 ⁻⁵	0,0928	0,0357	-0,4646	1,96	0,228	0,954	0,477	95
	1,5x10 ⁻⁴	0,1147	0,0585	-0,4430	0,94	0,109	0,978	0,453	98
	2,5x10 ⁻⁴	0,1092	0,0724	-0,4389	0,998	0,116	0,977	0,450	98
	3,15x10 ⁻⁴	0,1137	0,0782	-0,4353	0,902	0,107	0,978	0,446	98
MI-4F	3,15x10 ⁻⁵	0,1286	0,0415	-0,4765	4,97	0,577	0,872	0,486	87
	9,4 x10 ⁻⁵	0,1460	0,0448	-0,4736	3,89	0,452	0,899	0,485	90
	1,5x10 ⁻⁴	0,1093	0,0449	-0,4573	1,62	0,188	0,958	0,475	96
	2,5x10 ⁻⁴	0,1200	0,0539	-0,4409	0,956	0,111	0,975	0,462	97
	3,15x10 ⁻⁴	0,0919	0,0461	-0,4310	0,972	0,113	0,975	0,450	97
MI-2Cl	3,15x10 ⁻⁵	0,1550	0,0531	-0,4875	9,52	1,106	0,755	0,492	75
	9,4 x10 ⁻⁵	0,0534	0,0381	-0,4494	0,381	0,044	0,990	0,457	99
	1,5x10 ⁻⁴	0,0485	0,0353	-0,4342	0,411	0,048	0,989	0,455	99
	2,5x10 ⁻⁴	0,0684	0,0562	-0,4388	0,411	0,048	0,989	0,461	99
	3,15x10 ⁻⁴	0,0903	0,0671	-0,4319	0,473	0,055	0,988	0,458	99
MI-2F	3,15x10 ⁻⁵	0,1064	0,0344	-0,4691	3,36	0,390	0,911	0,48	91
	9,4 x10 ⁻⁵	0,0509	0,0353	-0,4540	0,64	0,075	0,983	0,461	98
	1,5x10 ⁻⁴	0,0680	0,0513	-0,4517	0,70	0,001	0,999	0,463	99
	2,5x10 ⁻⁴	0,1046	0,0729	-0,4478	0,865	0,100	0,977	0,463	98
	3,15x10 ⁻⁴	0,0744	0,0530	-0,4340	0,458	0,053	0,987	0,455	99

Os cloridratos mesoiônicos **MI-2Cl** e **MI-2F** foram os que apresentaram maiores eficiências como inibidores de corrosão nas condições ensaiadas. Os inibidores exibiram uma eficiência de inibição de 99% na concentração máxima ($3,15 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) já o composto **MI-2F** apresentou 91% na menor concentração ensaiada ($3,15 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Estes resultados mostraram que os cloridratos mesoiônicos foram muito eficientes como inibidores de corrosão em meio ácido com H₂SO₄.

As eficiências de inibição dos cloretos mesoiônicos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F**, também foram avaliadas através de resistência à polarização linear. Os valores *R_p* foram calculados a partir através das curvas de corrente *versus* potencial, de acordo com a equação 08.

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_{RPL}) foram utilizados os resultados obtidos para cada amostra conforme a Equação 18.

Os parâmetros obtidos a partir dos resultados de polarização linear utilizando-se os cloridratos mesoiônicos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F** estão listados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros físico-químicos obtidos utilizando a resistência à polarização linear para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com os cloridratos mesoiônicos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F** em diferentes concentrações.

Composto	C _{inib} (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω/m ²)	η _{Rpl} (%)
Branco		83,08	
MI-4Cl	3,15x10 ⁻⁵	180,2481	43
	9,4 x10 ⁻⁵	407,0334	75
	1,5x10 ⁻⁴	2361,079	96
	2,5x10 ⁻⁴	2524,84	96
	3,15x10 ⁻⁴	2952,602	96
MI-4F	3,15x10 ⁻⁵	319,2158	64
	9,4 x10 ⁻⁵	333,7597	65
	1,5x10 ⁻⁴	678,6133	83
	2,5x10 ⁻⁴	2529,432	95
	3,15x10 ⁻⁴	2045,423	94
MI-2Cl	3,15x10 ⁻⁵	220,7963	47
	9,4 x10 ⁻⁵	2139,568	95
	1,5x10 ⁻⁴	2111,978	95
	2,5x10 ⁻⁴	3009,456	96
	3,15x10 ⁻⁴	3585,38	97
MI-2F	3,15x10 ⁻⁵	405,4519	72
	9,4 x10 ⁻⁵	1475,166	92
	1,5x10 ⁻⁴	1229,624	91
	2,5x10 ⁻⁴	2595,429	96
	3,15x10 ⁻⁴	3288,517	96

5.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em um potencial de circuito aberto estabilizado (E_{cp}^0). Com os dados obtidos foram calculadas as eficiências de inibição para cada concentração do composto mesoiônico com a Equação 17.

A montagem para a realização do ensaio apresenta-se da mesma forma do que para o ensaio da polarização potenciodinâmica, conforme citado anteriormente. O eletrodo de trabalho (aço carbono AISI 1020) foi imerso em HCl 0,5 mol L⁻¹ e, posteriormente, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ onde se investigou o comportamento da corrosão do aço carbono.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com todos os cloridratos mesoiônicos 1, 3, 4-tiadizólio-2-fenilaminas. Através dos valores obtidos nos ensaios da impedância eletroquímica conseguiu-se calcular a capacitância de dupla camada (C_{dl}), que forneceu dados sobre o filme de proteção que está sendo formado na superfície do metal. Para o cálculo dos valores de C_{dl} utilizou-se a equação 19.

$$C_{dl} = 1 / (2\pi f_{m\acute{a}x} R_{ct}) \quad \text{Equação 19}$$

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas das curvas de Nyquist utilizando-se os cloridratos mesoiônicos e os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada estão listados na Tabela 15.

A Tabela 15 mostra que os valores de R_{ct} aumentaram com o aumento da concentração de inibidor. O aumento no valor R_{ct} pode ser atribuído à formação de película protetora na interface metal / solução.

As melhores eficiências de inibição de corrosão obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica foram de 90% e 93% para os cloridratos mesoiônicos **MI-3CF₃** e **MI-2Cl**, respectivamente, na concentração máxima utilizada (3,15x10⁻⁴ mol L⁻¹), corroborando com os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Nas concentrações mais baixas (3,15x10⁻⁵ mol L⁻¹), a eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão variou de 27% a 70%.

Tabela 15: Parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica e dados para o cálculo da capacitância da dupla camada (C_{dl}) para aço carbono em 0,5mol L⁻¹HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.

	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R_{ct} ^b (Ω/cm^2)	R_s (Ω)	$f_{m\acute{a}x}$ ^c (Hz)	$C_{dl}^d 10^{-5}$ (mFcm ⁻²)	n	Y_0 ($\mu f_{m\acute{a}x}$)	OCP	η^e (%)
Branco	-	197,808	7,44	12,589	6,394	0,775	180	-0,479	-
MI-H	3,15x10 ⁻⁵	430,213	15,0	7,5858	4,879	0,807	91,6	-0,459	48
	9,4 x10 ⁻⁵	785,554	12,5	13,183	1,538	0,839	35,1	-0,471	72
	1,57x10 ⁻⁴	847,184	12,6	13,183	1,426	0,864	26,3	-0,474	74
	2,5x10 ⁻⁴	1388,68	15,4	7,5858	1,512	0,858	24,9	-0,463	84
	3,15x10 ⁻⁴	1668,99	11,4	7,5858	1,258	0,860	23,6	-0,455	87
MI-2OH	3,15x10 ⁻⁵	359,503	7,94	10	4,429	0,759	112	-0,460	45
	9,4 x10 ⁻⁵	511,409	8,59	12,589	2,473	0,831	53,6	-0,460	61
	1,57x10 ⁻⁴	835,214	9,80	10	1,907	0,49	32,5	-0,464	76
	2,5x10 ⁻⁴	1414,82	9,50	7,9433	1,417	0,861	25,3	-0,452	86
	3,15x10 ⁻⁴	1525,79	8,00	6,3096	1,654	0,861	26,5	-0,451	87
MI-3OH	3,15x10 ⁻⁵	276,254	8,29	15,849	3,637	0,838	74,1	-0,476	27
	9,4 x10 ⁻⁵	467,627	7,13	19,953	1,707	0,818	48,3	-0,474	57
	1,57x10 ⁻⁴	869,648	7,41	10	1,831	0,856	31,6	-0,466	67
	2,5x10 ⁻⁴	1109,71	8,43	10	1,435	0,875	25,2	-0,457	82
	3,15x10 ⁻⁴	1303,8	7,56	7,9433	1,538	0,868	26,8	-0,441	85
MI-4OH	3,15x10 ⁻⁵	266,441	7,86	31,623	1,890	0,854	41,4	-0,498	31
	9,4 x10 ⁻⁵	724,163	8,07	10	2,199	0,878	34,8	-0,462	75
	1,57x10 ⁻⁴	928,702	8,65	10	1,714	0,881	30,0	-0,459	80
	2,5x10 ⁻⁴	1075,25	9,17	7,9433	1,864	0,879	30,0	-0,445	83
	3,15x10 ⁻⁴	1301,07	7,13	6,3096	1,940	0,877	31,6	-0,444	86

	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _{ct} ^b (Ω/cm ²)	R _s (Ω)	f _{máx} ^c (Hz)	C _{dl} ^d 10 ⁻⁵ (mFcm ⁻²)	n	Y _o (μf _{máx})	OCP	η ^e (%)
MI-2CF₃	3,15x10 ⁻⁵	355,984	12	7,9433	5,631	0,751	124	-0,451	56
	9,4 x10 ⁻⁵	784,509	10,6	6,3096	3,217	0,738	128	-0,430	80
	1,57x10 ⁻⁴	757,604	9,11	7,9433	2,646	0,733	109	-0,423	80
	2,5x10 ⁻⁴	922,321	9,16	3,9811	4,337	0,786	74,4	-0,416	83
	3,15x10 ⁻⁴	1153,96	12	5,0119	2,753	0,781	79	-0,418	86
MI-3CF₃	3,15x10 ⁻⁵	474,15	7,86	10	3,358	0,766	82,9	-0,447	65
	9,4 x10 ⁻⁵	823,566	8,39	10	1,933	0,809	44,4	-0,436	80
	1,57x10 ⁻⁴	909,34	9,46	10	1,751	0,835	38,2	-0,440	82
	2,5x10 ⁻⁴	1394,78	8,16	6,3096	1,809	0,838	28,6	-0,434	88
	3,15x10 ⁻⁴	1768,54	8,34	6,3096	1,427	0,831	25,7	-0,431	90
MI-4CF₃	3,15x10 ⁻⁵	416,907	9,12	12,589	3,034	0,768	83,9	-0,461	60
	9,4 x10 ⁻⁵	549,548	6,88	12,589	2,302	0,807	47,8	-0,455	69
	1,57x10 ⁻⁴	852,822	7,03	10	1,867	0,813	37,5	-0,447	80
	2,5x10 ⁻⁴	1101,41	8,44	12,589	1,148	0,847	23,7	-0,447	85
	3,15x10 ⁻⁴	1133,81	8,38	7,9433	1,768	0,844	33,5	-0,450	85
MI-2OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	563,697	10,1	5,0119	5,636	0,772	122	-0,433	53
	9,4 x10 ⁻⁵	869,938	8,92	5,0119	3,652	0,79	70,9	-0,420	70
	1,57x10 ⁻⁴	938,557	8,98	5,0119	3,385	0,79	70,9	-0,418	72
	2,5x10 ⁻⁴	1261,36	7,05	2,5119	5,026	0,809	54	-0,402	79
	3,15x10 ⁻⁴	1599,03	10,3	3,1623	3,149	0,798	69	-0,410	84

	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _{ct} ^b (Ω/cm ²)	R _s (Ω)	f _{máx} ^c (Hz)	C _{dl} ^d 10 ⁻⁵ (mFcm ⁻²)	n	Y _o (μf _{máx})	OCP	η ^e (%)
MI-3OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	422,631	9,16	10	3,768	0,764	157	-0,437	45
	9,4 x10 ⁻⁵	604,51	8,57	7,9433	3,316	0,805	65,1	-0,419	61
	1,57x10 ⁻⁴	779,28	8,35	7,9433	2,572	0,819	49,5	-0,415	70
	2,5x10 ⁻⁴	1129,54	8,00	5,0119	2,813	0,814	52,3	-0,410	79
	3,15x10 ⁻⁴	1174,45	8,94	6,3096	2,149	0,847	36,4	-0,417	80
MI-4OCH₃	3,15x10 ⁻⁵	612,068	7,75	7,9433	3,275	0,798	72,7	-0,427	70
	9,4 x10 ⁻⁵	927,939	6,03	6,3096	2,719	0,815	52,6	-0,402	80
	1,57x10 ⁻⁴	1100,32	7,77	5,0119	2,887	0,818	51,5	-0,401	83
	2,5x10 ⁻⁴	1493,12	8,82	5,0119	2,128	0,84	36,2	-0,405	88
	3,15x10 ⁻⁴	1556,03	8,01	3,9811	2,570	0,836	41,8	-0,400	88
MI-2Br	3,15x10 ⁻⁵	445,687	9,34	6,3096	5,662	0,733	158	-0,443	42
	9,4 x10 ⁻⁵	984,597	6,47	2,5119	6,438	0,728	114	-0,421	74
	1,57x10 ⁻⁴	1092,13	9,19	1,9953	7,307	0,734	109	-0,419	76
	2,5x10 ⁻⁴	1185,49	8,47	3,1623	4,247	0,76	69,8	-0,411	78
	3,15x10 ⁻⁴	1487,72	8,33	1,9953	5,364	0,786/0,9	69,7/130	-0,425	83
MI-3Br	3,15x10 ⁻⁵	460,765	9,81	12,589	2,745	0,801	68,9	-0,448	56
	9,4 x10 ⁻⁵	1110,1	8,31	3,9811	3,603	0,75	68,9	-0,414	82
	1,57x10 ⁻⁴	1284,39	9,01	3,9811	3,114	0,782	54	-0,411	84
	2,5x10 ⁻⁴	1517,74	8,43	3,1623	3,317	0,789	48,6	-0,424	87
	3,15x10 ⁻⁴	1687,55	7,98	2,5119	3,756	0,79	49,5	-0,420	88
MI-4Br	3,15x10 ⁻⁵	883,408	12,8	5,0119	3,596	0,747	83,8	-0,433	73
	9,4 x10 ⁻⁵	972,787	8,01	3,1623	5,176	0,75	77,3	-0,418	74
	1,57x10 ⁻⁴	1082,21	9,96	3,9811	3,696	0,767	57,7	-0,413	81
	2,5x10 ⁻⁴	1586,3	8,74	3,1623	3,174	0,788	45,5	-0,415	86
	3,15x10 ⁻⁴	2041,13	8,33	2,5119	3,106	0,758	45,6	-0,426	90

	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _{ct} ^b (Ω/cm ²)	R _s (Ω)	f _{máx} ^c (Hz)	C _{ad} ^d 10 ⁻⁵ (mFcm ⁻²)	n	Y _o (μf _{máx})	OCP	η ^e (%)
MI-2F	3,15x10 ⁻⁵	69,40	13,2	12,59	0,182	0,743	172	-0,489	45
	9,4 x10 ⁻⁵	134,97	16,5	10	0,118	0,775	105	-0,478	71
	1,57x10 ⁻⁴	213,30	14,9	10	7,465	0,8	61,5	-0,463	81
	2,5x10 ⁻⁴	333,37	16,6	7,94	6,015	0,826	40,7	-0,457	87
	3,15x10 ⁻⁴	395,82	13,3	6,31	6,375	0,825	39,7	-0,449	90
MI-4F	3,15x10 ⁻⁵	90,82	16,7	15,84	0,111	0,78	132	-0,493	51
	9,4 x10 ⁻⁵	115,93	18	15,84	8,671	0,775	116	-0,489	62
	1,57x10 ⁻⁴	163,87	18,7	12,59	7,718	0,789	65,4	-0,484	72
	2,5x10 ⁻⁴	268,70	18,4	12,59	4,707	0,819	43,1	-0,477	83
	3,15x10 ⁻⁴	335,15	14,5	7,94	5,984	0,807	41,8	-0,455	86
MI-2Cl	3,15x10 ⁻⁵	97,26	20,7	7,94	0,206	0,717	194	-0,493	44
	9,4 x10 ⁻⁵	122,25	18	12,59	0,103	0,749	95,8	-0,489	63
	1,57x10 ⁻⁴	259,56	117,7	10	6,135	0,812	44,2	-0,481	80
	2,5x10 ⁻⁴	336,71	14,8	6,31	7,495	0,822	54,6	-0,459	87
	3,15x10 ⁻⁴	644,23	14,9	5,01	4,933	0,793	31,2	-0,447	93
MI-4Cl	3,15x10 ⁻⁵	90,82	22,1	15,84	0,111	0,78	132	-0,489	51
	9,4 x10 ⁻⁵	115,93	25,7	15,84	8,671	0,775	116	-0,484	62
	1,57x10 ⁻⁴	163,87	19,3	12,59	7,718	0,789	65,4	-0,474	72
	2,5x10 ⁻⁴	268,70	24,1	12,59	4,707	0,819	43,1	-0,456	83
	3,15x10 ⁻⁴	335,15	28,3	7,94	5,984	0,807	41,8	-0,459	86

^aConcentração; ^b resistência de transferência de carga; ^c frequência máxima; ^dcapacitância de dupla camada; ^eeficiência de inibição.

Os resultados obtidos, de maneira geral, mostraram que os cloridratos mesoiônicos são eficientes como inibidores de corrosão em meio ácido de HCl. Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir dos valores E_{corr} em diferentes concentrações dos cloridratos mesoiônicos foram avaliados como gráficos de Nyquist e são mostrados na Figura 42a e 42b.

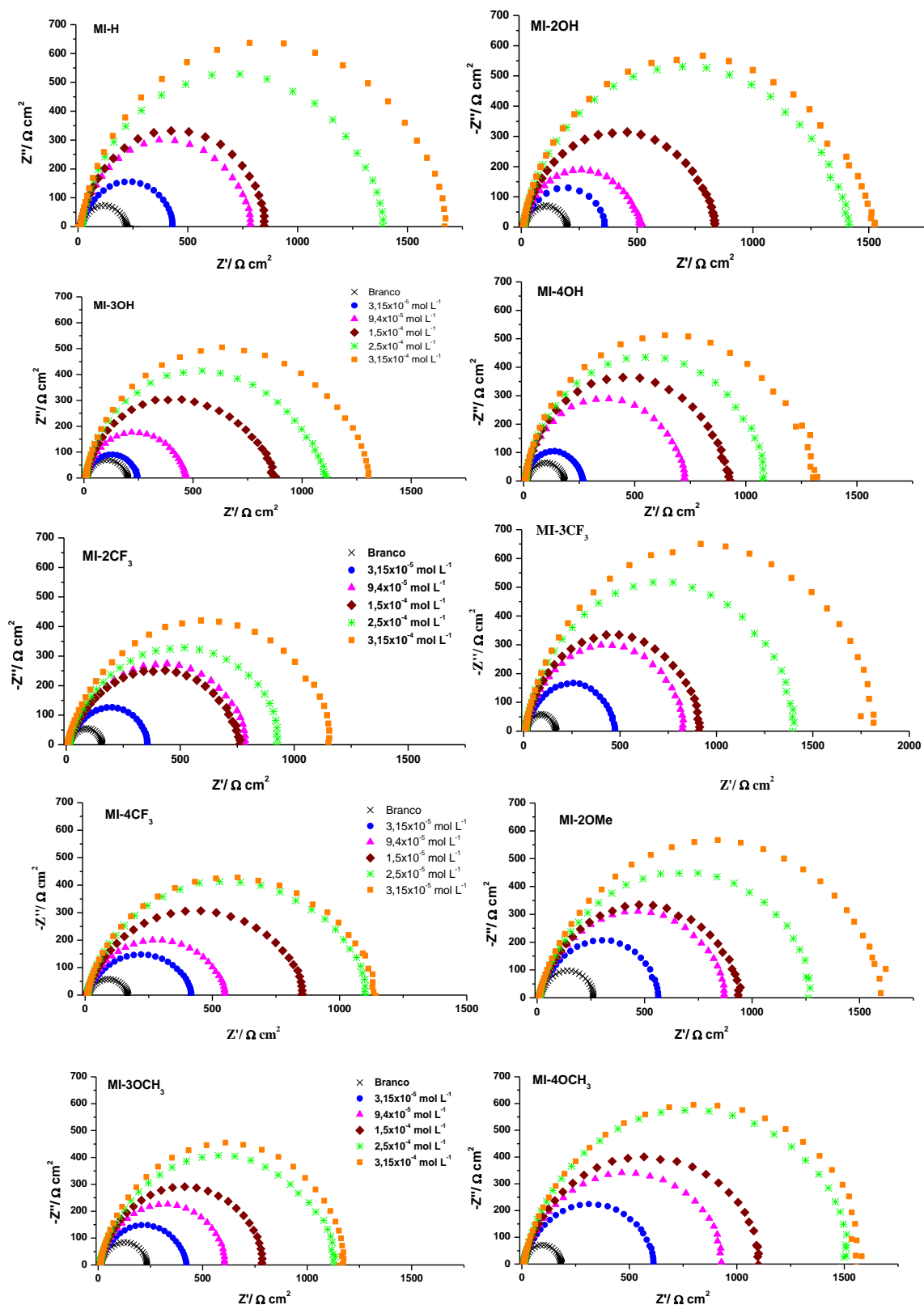


Figura 42a: Diagramas de Nyquist em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos.

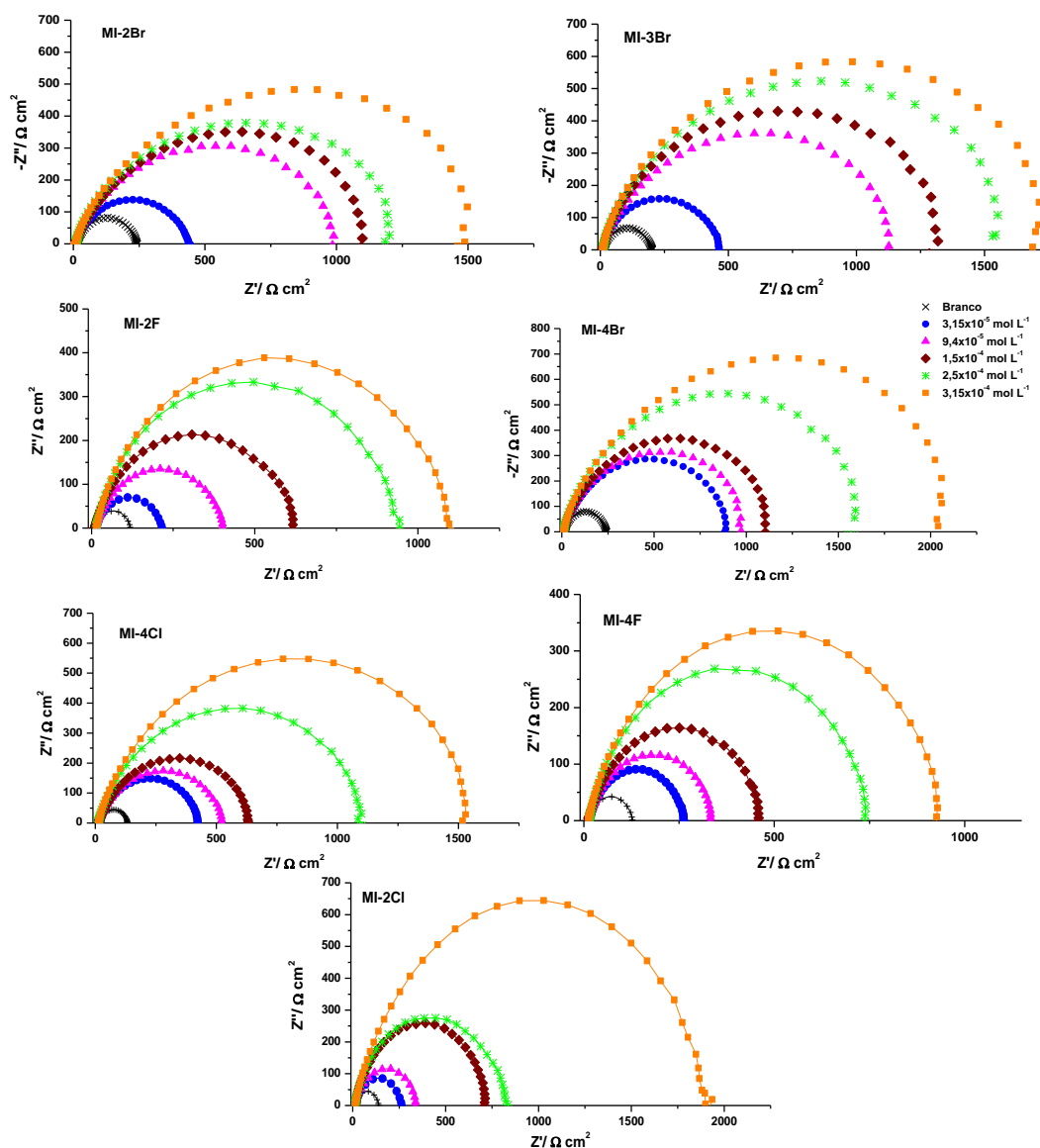


Figura 42b: Diagramas de Nyquist em solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença do cloridrato mesoiônico.

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

O estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou a mesma tendência dos cloridratos mesoiônicos com eficiência anticorrosiva como encontrado na técnica de polarização potenciodinâmica, sendo que houve uma pequena diferença percentual entre eles devido aos parâmetros eletroquímicos da polarização serem calculados por estimativa.

Os diagramas de Bode (Figura 43) confirmaram esse comportamento. No gráfico frequência *versus* módulo de impedância (Z), notou-se o aumento do módulo de impedância com a frequência, o que está condizente com os resultados obtidos pelos diagramas Nyquist, já que nas baixas frequências, a resistência aumentou, e conseqüentemente, o módulo de impedância também aumentou. No gráfico frequência

versus ângulo de fase (Figura 43) observou-se que o aumento da concentração de contato do aço carbono com a solução com os cloridratos mesoiônicos, levou ao ângulo de fase máximo que indicou, também, um aumento de capacitância.

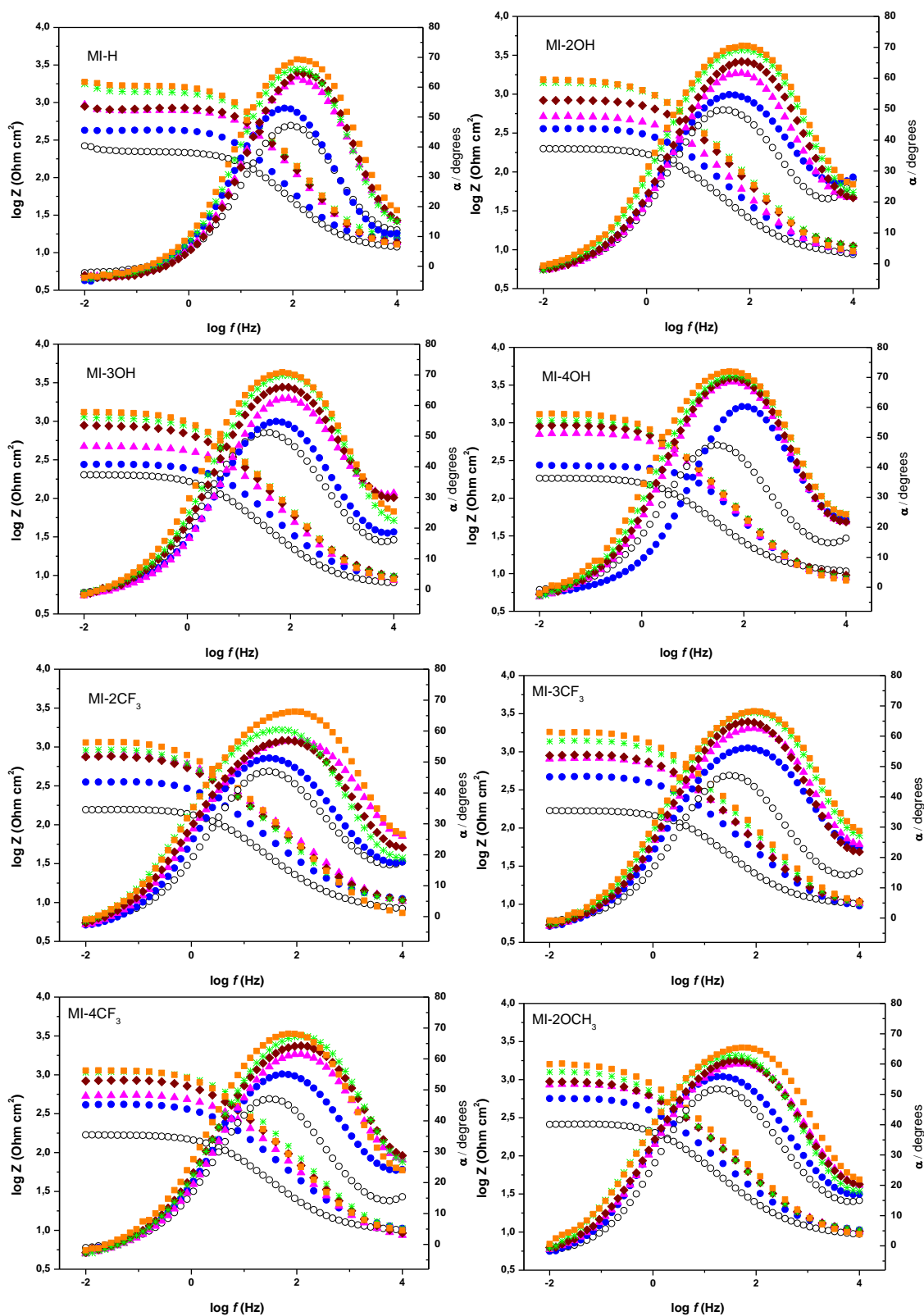


Figura 43a: Bode ($\log f$ vs $\log |Z|$ e $\log f$ vs ângulo de fases) do aço carbono em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: \circ Branco (sem inibidor); \bullet $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacklozenge $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \ast $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \blacksquare $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

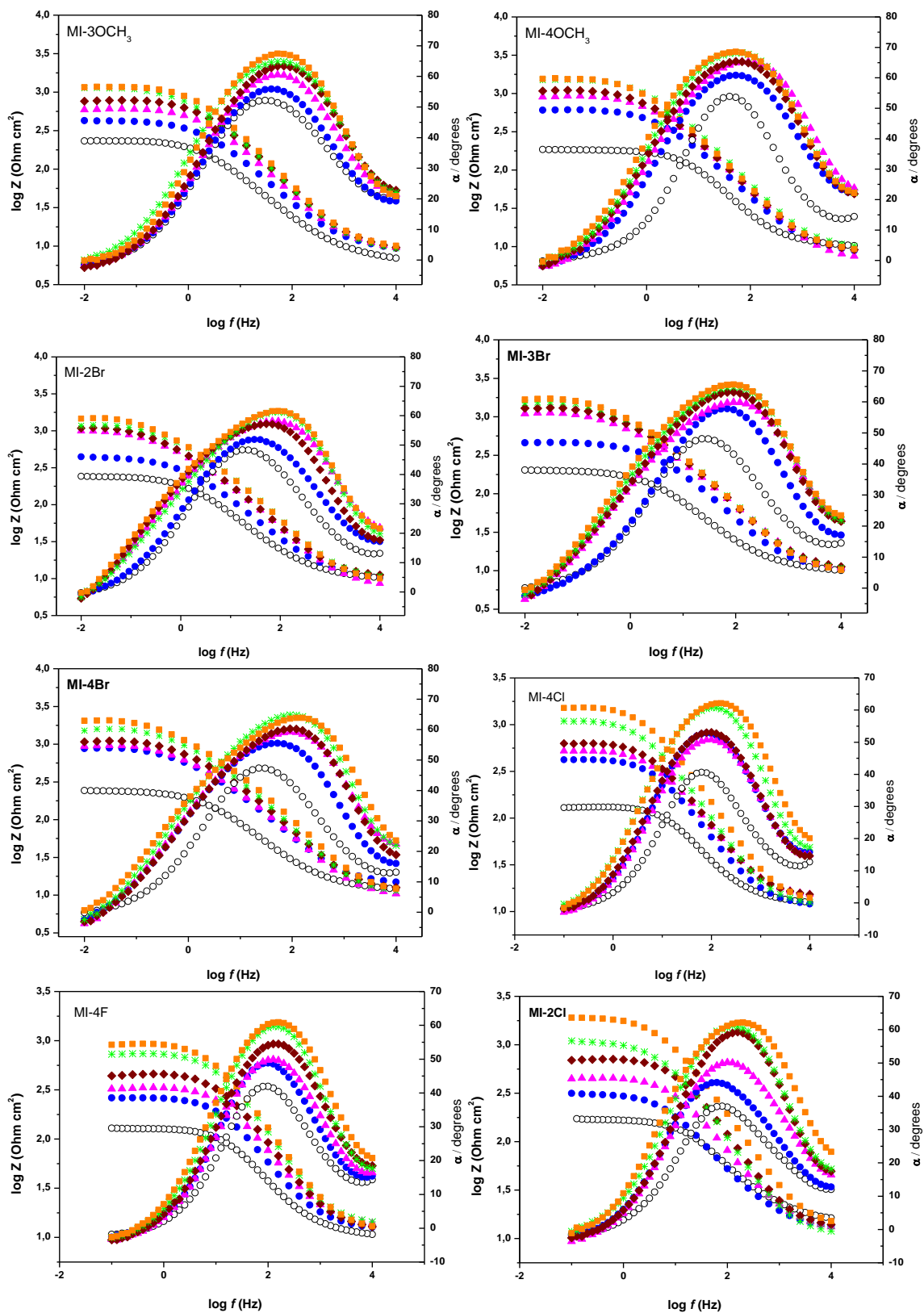


Figura 43b: Bode ($\log f$ vs $\log |Z|$ e $\log f$ vs angulo de fases) do aço carbono em $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: \circ Branco (sem inibidor); \bullet $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacklozenge $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \ast $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \blacksquare $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

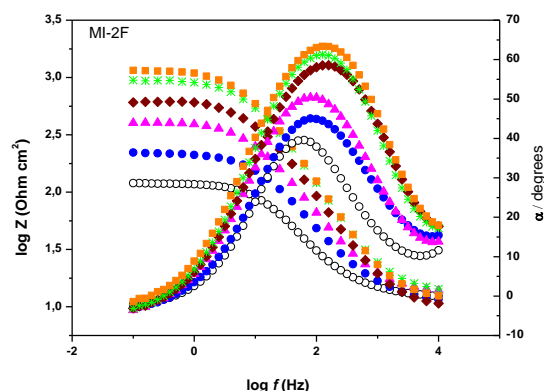


Figura 43c: Bode ($\log f$ vs $\log |Z|$ e $\log f$ vs ângulo de fases) do aço carbono em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: \circ Branco(sem inibidor); \bullet $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacklozenge $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \ast $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \blacksquare $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Todos os espectros de EIE foram analisados usando o circuito equivalente mostrado na Figura 44, onde R_s representa a resistência da solução e R_{ct} a resistência de transferência de carga, cujo valor é uma medida da transferência eletrônica através da superfície e é inversamente proporcional à taxa de corrosão. O elemento de fase constante, CPE, foi introduzido no circuito para se obter um ajuste experimental mais preciso.

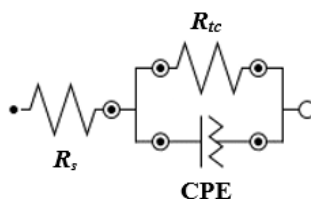


Figura 44. Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros de impedância eletroquímica.

Os parâmetros eletroquímicos a partir das curvas de Nyquist, incluindo R_{ct} , C_{dl} , Y_0 e n , foram obtidos após o ajuste dos dados gravados da EIS usando o circuito equivalente, conforme Figura 44, e foram listados na Tabela 16.

Foram realizados, também, ensaios utilizando a impedância eletroquímica em meio ácido de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com os compostos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F** nas mesmas condições e, utilizando as mesmas equações para os compostos anteriormente relatados. Os resultados obtidos também apresentaram eficiências anticorrosivas significativas.

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas das curvas de Nyquist utilizando-se os compostos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F** e, os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada estão listados na Tabela 16.

As curvas de impedância eletroquímica para o eletrodo do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes concentrações dos inibidores são mostrados na Figura 45.

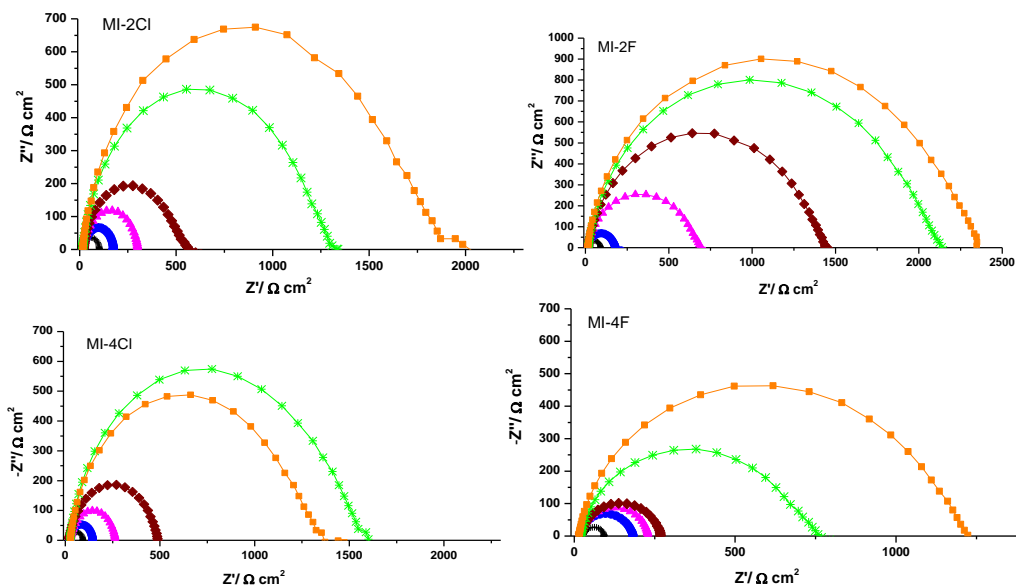


Figura 45: Diagrama de Nyquist em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do aço carbono na ausência e presença dos compostos nas seguintes concentrações: + Branco (sem inibidor); ● $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; ▲ $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; ◆ $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; * $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os diagramas de Nyquist mostraram um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real (Z'), indicando que a corrosão do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi controlada por um processo de transferência de carga. Os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) foram obtidos a partir do Z' . O semicírculo corresponde a um arco capacitivo obtido a partir dos diagramas de impedância eletroquímica.

O estudo por EIE mostrou a mesma tendência observada nos ensaios utilizando a técnica de Polarização Potenciodinâmica para este meio corrosivo, sendo que houve, também, uma diferença percentual entre eles devido aos parâmetros eletroquímicos da polarização serem calculados por estimativa.

Através dos valores da impedância conseguiu-se calcular a capacitância de dupla camada (C_{dl}), que nos forneceu dados sobre o filme de proteção formado na superfície do metal (Equação 19).

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas das curvas de Nyquist utilizando-se os compostos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F**, e os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada estão listados na Tabela 16.

A Tabela 16 mostra que os valores de R_{ct} aumentaram com o aumento da concentração de inibidor. O aumento no valor R_{ct} pode ser atribuído à formação de película protetora na interface metal/solução. As melhores eficiências de inibição de corrosão obtidas por EIE foram de 96% e 95% para **MI-2F** e **MI-2Cl**, respectivamente, na concentração de $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nas menores concentrações ensaiadas ($3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), a eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão variou de 35% a 50%.

Os resultados obtidos mostraram que os cloridratos mesoiônicos **MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F** foram mais eficientes como inibidores de corrosão em H_2SO_4 .

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos obtidos por EIS para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ na ausência e presença de cloretos mesoiônicos.

Composto	C _{inib} (mol L ⁻¹)	θ	R _{ct} (Ωcm ²)	n	Y ₀ (μMh ₀ cm ⁻²)	f _{máx} (Hz)	C _{dl} (10 ⁻⁵ μFcm ⁻¹)	η _{EIS} (%)
Branco	-	-	92,76	0,827	-	39,811	4,31	-
	3,15x10 ⁻⁵	0,36	144,25	0,862	61,9	30,200	3,65	35
	9,4 x10 ⁻⁵	0,65	262,71	0,862	59,6	22,909	2,65	65
MI-4Cl	1,5x10 ⁻⁴	0,81	486,40	0,841	51,0	13,183	2,48	81
	2,5x10 ⁻⁴	0,94	1588,27	0,865	31,3	5,754	0,17	94
	3,15x10 ⁻⁴	0,93	1441,39	0,997	20,8	5,754	0,19	93
	3,15x10 ⁻⁵	0,44	182,74	0,877	49,9	39,811	2,19	44
	9,4 x10 ⁻⁵	0,56	229,32	0,867	55,9	22,909	3,03	56
MI-4F	1,5x10 ⁻⁴	0,62	549,68	0,852	62,9	22,909	1,26	62
	2,5x10 ⁻⁴	0,87	2048,84	0,827	41	13,183	0,59	87
	3,15x10 ⁻⁴	0,92	1656,79	0,887	21,6	10	0,96	92
	3,15x10 ⁻⁵	0,42	174,44	-	-	30,2	3,02	42
	9,4 x10 ⁻⁵	0,66	300,29	0,871	43,9	22,909	2,31	66
MI-2Cl	1,5x10 ⁻⁴	0,82	566,54	0,838	43,2	17,378	1,62	82
	2,5x10 ⁻⁴	0,92	1332,70	0,868	22,1	13,183	0,91	92
	3,15x10 ⁻⁴	0,95	1946,52	0,870	20,3	7,5858	0,11	95
	3,15x10 ⁻⁵	0,50	178,913	0,863	53	39,811	2,24	50
	9,4 x10 ⁻⁵	0,87	689,642	0,860	34,1	17,378	1,33	87
MI-2F	1,5x10 ⁻⁴	0,94	1435,9	0,870	22,4	10	1,11	94
	2,5x10 ⁻⁴	0,96	2123,43	0,878	17,6	7,5858	0,099	96
	3,15x10 ⁻⁴	0,96	2349,3	0,890	15,7	7,5858	0,089	96

*Constante dos gases nobres R = 8.314 J mol⁻¹K⁻¹, temperatura T = 298K

Os diagramas de Bode (Figura 46) confirmam esse comportamento. No gráfico frequência *versus* o módulo de impedância (Z), notou-se o aumento do módulo de impedância (com a frequência, o que está condizente com os resultados obtidos pelos diagramas Nyquist, já que nas baixas frequências, a resistência aumentou com o tempo, e conseqüentemente o módulo de impedância (também aumentou. No gráfico frequência *versus* ângulo de fase (Figura 46) observou-se que o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução com os cloridratos mesoiônicos, levou ao ângulo de fase máximo que indicou, também, um aumento de capacitância.

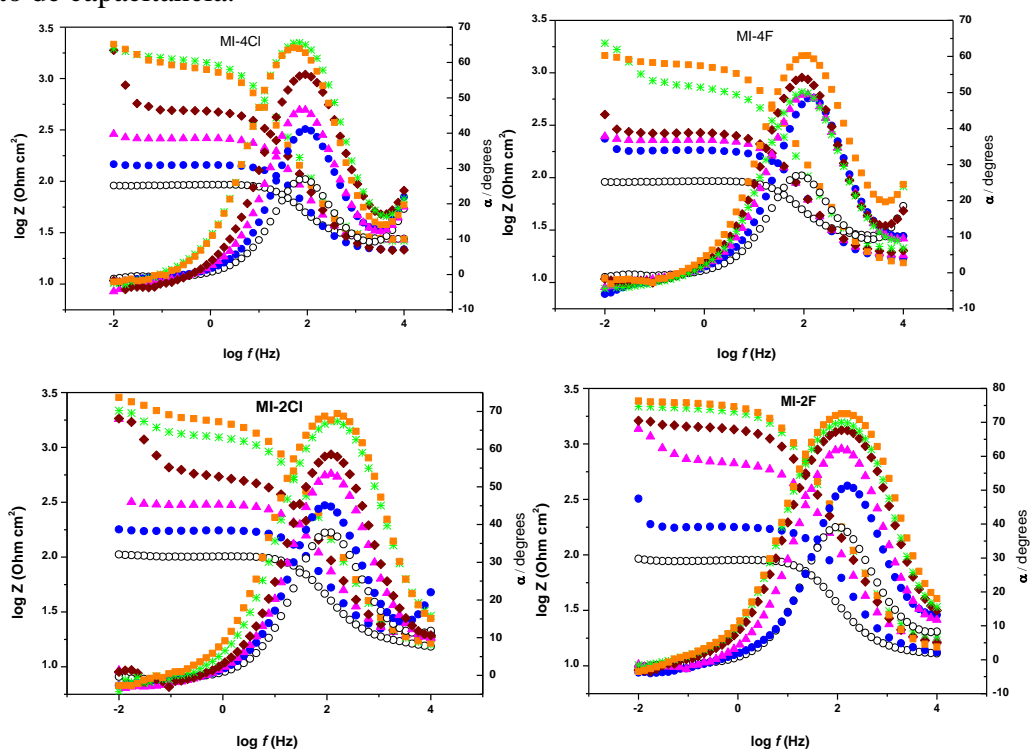


Figura 46: Bode ($\log f$ vs $\log |Z|$ e $\log f$ vs ângulo de fases) do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos nas seguintes concentrações: \circ Branco(sem inibidor); \bullet $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; \blacklozenge $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \ast $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; \blacksquare $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos para as eficiências anticorrosivas utilizando-se as técnicas eletroquímicas para os derivados tiadiazólicos foram coerentes entre si e, não se relacionaram com a previsão obtida através dos cálculos teóricos da modelagem molecular. Esse resultado pode ser devido ao fato de que os cálculos teóricos foram realizados utilizando-se o método semi-empírico que considera as moléculas no estado gasoso e, nos ensaios experimentais a presença da água e o meio ácido apresentam grande importância nas interações intermoleculares e, conseqüentemente, nos valores das energias dos orbitais de fronteira, bem como nos momentos dipolares.

5.6.Mecanismo de Adsorção

A determinação da adsorção isotérmica baseada em ensaios eletroquímicos é um método prático para investigar o mecanismo de adsorção de inibidores (TIAN *et al.*, 2015). A isoterma de adsorção é a expressão matemática, que se refere a concentração de grandes quantidades de uma espécie de adsorção à sua superfície a uma temperatura constante. A isoterma de adsorção indica a relação entre a cobertura de uma interface com as espécies adsorvidas e a concentração da espécie em solução. A adsorção das moléculas de inibidores orgânicos envolve, muitas vezes, a remoção de moléculas de água adsorvida na superfície do

metal. Isto sugere fortemente que a adsorção do inibidor na superfície do metal (em parte) conta para o mecanismo de inibição da corrosão (ABD EL-LATEEF *et al.*, 2015).

Através dos dados experimentais obtidos nos ensaios eletroquímicos, foi possível verificar que a isoterma de adsorção de Langmuir mostrou-se adequada para os compostos mesoiônicos estudados em meio de HCl. A isoterma de Langmuir é obtida pela Equação 13.

A relação entre C_{inb}/θ e C_{inb} a temperatura ambiente, está mostrada nas Figuras 47 para os cloretos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas nos ensaios em HCl. Uma relação linear pode ser observada entre C_{inb}/θ e C_{inb} com bons coeficientes de regressão linear (R^2) mostrados na Tabela 17, bem como os valores das inclinações e intercepções correspondentes.

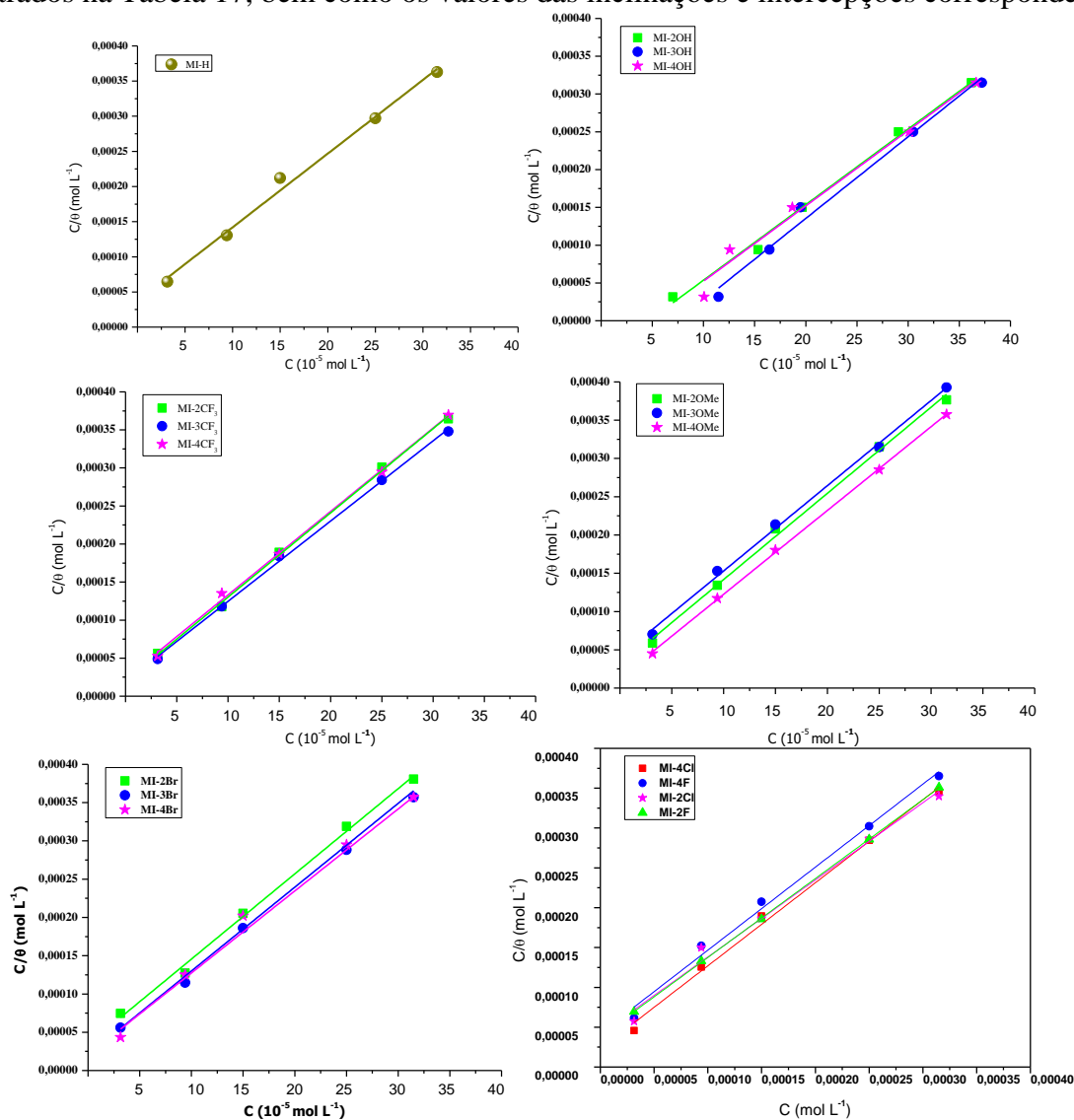


Figura 47: Isotermas de Langmuir para os cloretos mesoiônicos em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L⁻¹.

Os valores observados para os coeficientes angulares mostraram um pequeno afastamento do valor unitário. Quando esse valor está próximo da unidade há indicação da adsorção dos inibidores investigados sobre a superfície do aço carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir, indicando que as moléculas de inibidor foram adsorvidas na superfície do metal e formaram uma barreira do tipo monocamada, que isola a superfície do metal a partir do eletrólito. Quando o declive da isoterma afasta-se da unidade, pode ser explicado com base de interação entre as espécies adsorvidas sobre a superfície do metal por repulsão ou atração mútua (ABD EL-LATEEF, 2015).

Tabela17: Parâmetros derivados da isoterma de Langmuir para os derivados tiadiazólicos em HCl 0,5 mol L⁻¹.

X	Inclinação	Interseção (x 10⁻⁵ mol l⁻¹)	R²
MI-H	1,05	3,72	0,991
MI-2OH	1,00	4,64	0,993
MI-3OH	1,08	8,07	0,985
MI-4OH	1,00	4,74	0,978
MI-2CF₃	1,11	1,96	0,998
MI-3CF₃	1,05	1,92	0,998
MI-4CF₃	1,09	2,35	0,998
MI-2OCH₃	1,12	2,92	0,996
MI-3OCH₃	1,09	1,31	0,999
MI-4OCH₃	1,11	4,18	0,997
MI-2Br	1,11	3,42	0,998
MI-3Br	1,07	2,03	0,999
MI-4Br	1,09	2,04	0,996
MI-2F	0,99	3,85	0,999
MI-4F	1,04	4,25	0,989
MI-2Cl	0,97	4,13	0,985
MI-4Cl	1,04	2,28	0,994

A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) foi determinada a partir dos valores dos coeficientes lineares dos gráficos das isotermas de Langmuir. Os valores das constantes de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) estão listados na Tabela 17 para os cloridratos mesoiônicos. A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) está relacionada com a energia livre padrão de processo de adsorção conforme a equação 20.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad \text{Equação 20}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em graus Kelvin, e o valor de 55,5 corresponde a concentração de água na solução.

Quanto mais negativo o valor do ΔG^0 mais forte interação entre as moléculas do inibidor e a superfície de metal. Tem sido relatado que os valores de ΔG^0_{ads} até 20 kJ mol⁻¹ sugerem interação eletrostática entre as moléculas carregadas e o metal carregado (adsorção física), ao passo que os mais negativos do que 40 kJ mol⁻¹ envolveriam as moléculas inibidoras interagindo com a superfície do metal para formar ligação do tipo coordenada (quimiossorção) (ABD EL-LATEEF, 2015).

Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos da adsorção para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações.

X	θ	K_{ads}^c (x 10⁴ L mol⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (10⁵kJ mol L⁻¹)
MI-H	0,87	0,52	-31,1
MI-2OH	0,87	0,46	-30,8
MI-3OH	0,85	1,06	-32,9
MI-4OH	0,86	0,46	-30,8
MI-2CF₃	0,86	0,53	-31,2
MI-3CF₃	0,90	0,36	-30,2
MI-4CF₃	0,85	0,53	-31,2
MI-2OCH₃	0,84	0,53	-31,2
MI-3OCH₃	0,80	0,54	-31,2
MI-4OCH₃	0,88	0,76	-32,1
MI-2Br	0,83	0,69	-31,8
MI-3Br	0,88	0,42	-30,6
MI-4Br	0,90	0,49	-31,0
MI-2F	0,90	2,82	-35,3
MI-4F	0,86	1,79	-34,2
MI-2Cl	0,92	3,20	-35,7
MI-4Cl	0,91	2,77	-35,3

^aConcentração; ^bresistência de transferência de carga; ^c constante de adsorção; ^d parâmetro de energia livre; *constante dos gases nobres R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, temperatura T = 298 K.

Os valores da ΔG_{ads}^0 obtidos no presente estudo foram em torno de -30 kJ mol⁻¹, o que sugeriu que a adsorção do inibidor seria mista, ou seja, envolvendo adsorção física e química (ABD EL-LATEEF, 2015).

Nos ensaios dos derivados tiadiazólicos (**MI-2Cl**, **MI-4Cl**, **MI-2F** e **MI-4F**) na presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a isoterma de Langmuir apresentou coeficientes de correlação linear bons, no entanto, os valores de inclinação ficaram abaixo da unidade na faixa de 0,85 a 0,95. Assim, foram avaliadas, também, as isotermas de Temkin e Frumkin.

Para o cálculo da isoterma de Frumkin utilizou-se a equação 14 e para a isoterma de Temkin a equação 15.

Os gráficos que apresentam as isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin estão mostrados na Figura 48 para os cloretos mesoiônicos em ácido sulfúrico. A Tabela 19 mostra os valores de coeficientes de regressão (R²), bem como os valores das inclinações e intercepções correspondentes para os três modelos de isotermas estudados.

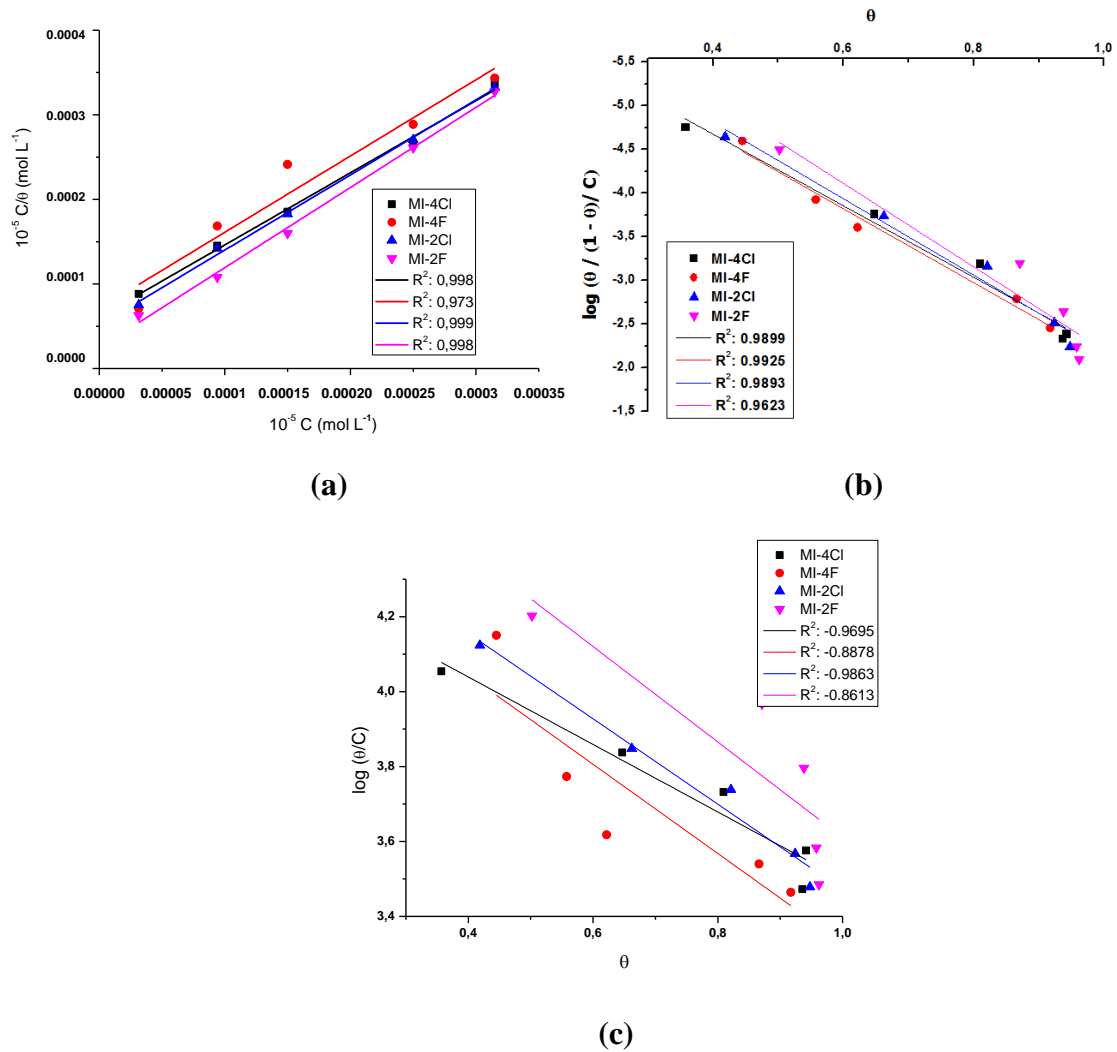


Figura 48: Isoterma de Langmuir (a), Frumkin (b) e Temkin (c) para os cloridratos mesoiônicos **MI-4Cl**, **MI-4F**, **MI-2Cl** e **MI-2F** em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 19: Valores obtidos através das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin para os compostos **MI-4Cl**, **MI-4F**, **MI-2Cl** e **MI-2F** nos ensaios em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Compostos	θ	Inclinação			Interseção		
		H_2SO_4 Langmuir	H_2SO_4 Frumkin	H_2SO_4 Temkin	H_2SO_4 Langmuir	H_2SO_4 Frumkin	H_2SO_4 Temkin
MI-4Cl	0,93	0,85	4,09	4,399	$6,08 \times 10^{-5}$	-6,31	-0,901
MI-4F	0,92	0,90	4,23	4,520	$7,10 \times 10^{-5}$	-6,36	-1,190
MI-2Cl	0,95	0,89	4,37	4,611	$5,12 \times 10^{-5}$	-6,56	-1,139
MI-2F	0,96	0,95	4,77	4,881	$2,45 \times 10^{-5}$	-6,98	-1,274

Compostos	θ	R^2		
		H_2SO_4 Langmuir	H_2SO_4 Frumkin	H_2SO_4 Temkin
MI-4Cl	0,93	0,998	0,989	-0,969
MI-4F	0,92	0,973	0,992	-0,887
MI-2Cl	0,95	0,999	0,989	-0,986
MI-2F	0,96	0,998	0,962	-0,861

Observando-se os valores dos coeficientes de correlação linear, verificou-se que os modelos de Langmuir e Frumkin foram os mais próximos da unidade. No entanto, foi possível verificar que a isoterma de Langmuir apresentava, de maneira geral, os melhores valores. Assim, optou-se por utilizar o modelo da isoterma de Langmuir modificada proposta por Villamil *et al.* (1999; 2002; MURTHY & VIJAYAGAVAN, 2014). A equação 21 mostra a introdução da constante n para o ajuste adequado da isoterma de Langmuir.

$$C_i/\theta = n/K_{\text{ads}} + n.C_i \quad \text{Equação 21}$$

A tabela 21 mostra os valores de K_{ads} , inclinação e n para os derivados **MI-4Cl**, **MI-4F**, **MI-2Cl** e **MI-2F** para a isoterma de Langmuir modificada. A isoterma de Langmuir modificada sugere que as adsorções dos inibidores sobre a superfície metálica sofrem interações laterais de atração e/ou repulsão. A tabela 20 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos K_{ads} e $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ a partir da isoterma de Langmuir modificada para os ensaios com H_2SO_4 .

Tabela 20: Valores obtidos através das isotermas de Langmuir modificada para os compostos **MI-4Cl**, **MI-4F**, **MI-2Cl** e **MI-2F** nos ensaios em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Composto	θ	Inclinação	n	K_{ads}	$\Delta G_{\text{ads}}^\circ$
				($\times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$)	(kJ mol L^{-1})
MI-4Cl	0,93	0,85	1,18	1,9	-34,4
MI-4F	0,92	0,90	1,11	1,6	-33,9
MI-2Cl	0,95	0,89	1,12	2,2	-34,7
MI-2F	0,96	0,95	1,05	4,28	-36,4

5.7. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica foi realizada utilizando-se a técnica de perda de massa. Foi escolhido o cloridrato mesoiônico **MI-3CF₃** que apresentou melhor eficiência anticorrosiva pelas técnicas eletroquímicas em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na concentração de $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A

eficiência anticorrosiva por perda de massa (EIPM) do composto foi avaliada em 4h, 8h e 24h de imersão em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente em recipientes fechados (Figura 49). A Tabela 21 apresenta os valores obtidos para as massas dos *coupons* na ausência e presença do inibidor, bem como da eficiência anticorrosiva calculada.



Figura 49: Ensaio de perda de massa, sem inibidor (a) e com inibidor (b) em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 21: Perda de massa para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico **MI-3CF₃** na concentração de 3,15 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

	Tempo de imersão (h)	Peso (g)		Eficiência (EIPM) %
		Inicial	Final	
Branco	4	7,2339	7,2219	-
		7,2768	7,2625	
		7,2364	7,2233	
MI-3CF₃	4	7,2502	7,2484	88
		7,2149	7,2133	
		7,2138	7,2127	
Branco	8	6,2130	6,1878	-
		6,4787	6,8419	
		6,4787	6,4493	
MI-3CF₃	8	6,1771	6,1749	90
		6,8289	6,8258	
		6,4368	6,4322	
Branco	24	6,3799	6,2979	-
		6,1147	6,0340	
		6,7713	6,6798	
MI-3CF₃	24	6,2817	6,2773	99,5
		6,6563	6,6521	
		6,0176	6,0132	

5.8. Avaliação do efeito anticorrosivo do cloreto de 1,3,4-trifenil-5-(3'-trifluormetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-tiol (**MI-3CF₃T**)

A avaliação do efeito anticorrosivo dos compostos mesoiônicos da classe dos 1,3,4-triazólio-2-tiolatos foi realizada apenas para o isômero correspondente ao derivado tiadiazólico mais ativo, ou seja, o **MI-3CF₃-T**.

5.8.1. Ensaios Eletroquímicos

A eficiência anticorrosiva do mesoiônico **MI-3CF₃T** foi avaliada utilizando-se as técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica). As determinações foram realizadas, frente à corrosão de aço AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹.

5.8.1.1. Curvas de polarização potenciodinâmica (MI-3CF₃-T)

O composto **MI-3CF₃T** foi avaliado por Polarização Potenciodinâmica, sendo necessário sua solubilização em DMSO:água MilliQ na proporção de 7:3, respectivamente. As determinações foram realizadas frente à corrosão do eletrodo de trabalho de aço AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, nas mesmas condições anteriormente descritas.

Os parâmetros eletroquímicos, ou seja, o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e eficiência de inibição (η), estão listadas na Tabela 22.

Os ensaios realizados com o composto **MI-3CF₃T** indicaram ação anticorrosiva, porém, com menor eficiência comparada ao seu isômero tiadiazólico **MI-3CF₃**. As curvas de polarização para o eletrodo do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹, com diferentes concentrações dos inibidores são mostrados na Figura 50.

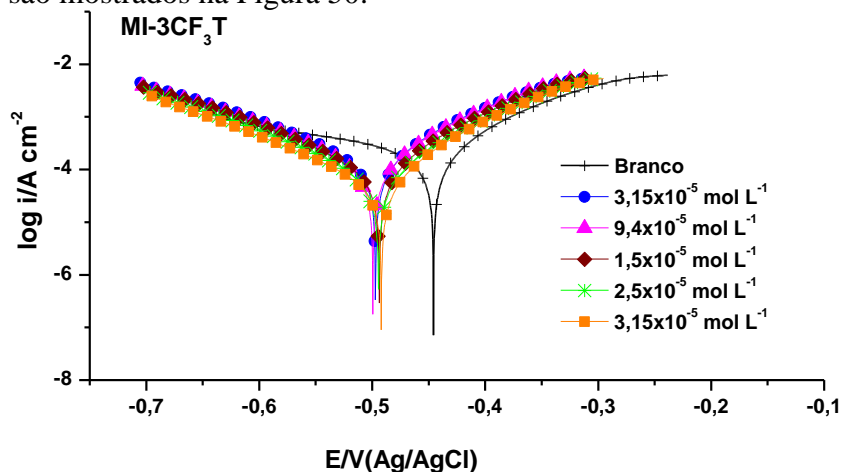


Figura 50: Curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença do mesoiônico triazólico.

As curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência do mesoiônico triazólico, apresentado na Figura 50, mostraram que os valores da densidade de corrente da corrosão apresentaram-se praticamente sobrepostas quando na ausência do inibidor (branco). Porém, como podemos ver na Figura 50, ocorreu um deslocamento do potencial de corrosão para o lado catódico.

A Tabela 22 mostra os parâmetros eletroquímicos potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), velocidade de corrosão, coeficientes de Tafel anódico e catódico (β_a e β_c), resistência de polarização (R_p) e potencial de circuito aberto (OCP) e eficiência de inibição (η) calculados a partir da polarização potenciodinâmica.

Tabela 22: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença do cloridrato mesoiônico **MI-3CF₃T**.

Composto	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr}^b (V)	i_{corr}^c (10 ⁻⁵ A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R_p^e (Ω)	OCP	η_{PP} (%)
Branco ^f	-	1,023	0,125	-0,446	37,9	4,410	157,05	-0,439	
MI-3CF₃T	3,15x10 ⁻⁵	0,142	0,098	-0,499	16,5	1,913	189,12	-0,506	57
	9,4 x10 ⁻⁵	0,138	0,095	-0,500	14,0	1,629	215,36	-0,504	63
	1,57x10 ⁻⁴	0,144	0,094	-0,499	12,2	1,423	248,47	-0,503	68
	2,5x10 ⁻⁴	0,136	0,095	-0,495	9,5	1,102	317,04	-0,497	75
	3,15x10 ⁻⁴	0,134	0,088	-0,495	7,2	0,835	395,03	-0,495	81

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão; ^cdensidade de corrente; ^dvelocidade de corrosão; ^eresistência de corrosão; ^fsolução de HCl 1 mol L⁻¹.

A Tabela 22 mostra que a eficiência da inibição anticorrosiva aumentou com o aumento da concentração do composto mesoiônico avaliado (**MI-3CF₃T**), indicando que este composto atuou como inibidor de adsorção. Porém, se comparado ao seu isômero (tiadiazólico, **MI-3CF₃**), sua eficiência foi menor, 81%, já que na mesma concentração o **MI-3CF₃** apresentou 97% de inibição. A Tabela 22 mostra, também, que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor.

Os valores da Tabela 22 do potencial de corrosão (E_{corr}) mostraram uma mudança em direção da região catódica com o aumento da concentração do inibidor de 3,15x10⁻⁵ a 3,15x10⁻⁴ mol L⁻¹, o que sugere que o efeito anticorrosivo foi mais pronunciado na região catódica. Os valores de densidade de corrente (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração do composto triazólico.

A eficiência de inibição do mesoiônico triazólico, também, foi avaliada com a técnica de resistência à polarização linear. Os valores R_p , foram calculados, a partir das curvas de corrente *versus* potencial, de acordo com a Equação 19, já citados anteriormente e, o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_{RPL}) conforme a Equação 08.

Os parâmetros obtidos utilizando a resistência à polarização linear para o composto triazólico **MI-3CF₃T** estão listados na Tabela 23.

O aumento da resistência de polarização com o aumento da concentração do inibidor indicou a adsorção de moléculas orgânicas na superfície de aço carbono bloqueando sua superfície eficientemente (DONER, 2011).

Tabela 23: Valores dos parâmetros obtidos através da técnica de resistência à polarização linear para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico **MI-3CF₃T** em diferentes concentrações.

Compostos	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _p ^b (Ω)	η _{RPL} ^c (%)
Branco ^f	-	95,572	-
MI-3CF₃T	3,15x10 ⁻⁵	122,426	22
	9,4 x10 ⁻⁵	153,929	38
	1,57x10 ⁻⁴	163,781	42
	2,5x10 ⁻⁴	252,921	62
	3,15x10 ⁻⁴	293,626	68

^aConcentração; ^bresistência a polarização, ^ceficiência de inibição em HCl 0,5 mol L⁻¹.

5.8.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (MI-3CF₃-T)

Os ensaios de impedância eletroquímica do composto triazólico foram realizados em um potencial de circuito aberto estabilizado por 1 h (E°_{cp}). Com os dados obtidos foi calculada a eficiência de inibição para cada concentração do composto mesoiônico utilizando a Equação 14 nas mesmas condições experimentais que seu isômero tiadiazólico. Os valores da capacitância de dupla camada (C_{dl}), que fornece dados sobre o filme de proteção no metal, também foram calculados utilizando-se a equação 19.

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas das curvas de Nyquist e os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada estão listados na Tabela 24.

Tabela 24: Parâmetros de impedância eletroquímica e dados para o cálculo da capacitância da dupla camada (C_{dl}) para aço carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl com o cloridrato mesoiônico **MI-3CF₃-T** em diferentes concentrações.

Composto	Conc. ^a (mol L ⁻¹)	R _{ct} ^b (Ω/cm ²)	R _s (Ω)	f _{máx} ^c (Hz)	C _{dl} ^d 10 ⁻² (mF cm ⁻²)	n	Y _o (μF cm ⁻²)	OCP	η ^e (%)
Branco	-	93,4965	12,9	63,096	-	0,785	82,7	-0,405	-
MI-3CF₃T	3,15x10 ⁻⁵	107,906	12,2	79,433	1,5012	0,821	60,2	-0,504	13
	9,4 x10 ⁻⁵	119,646	12,4	100	0,7286	0,812	57,9	-0,510	22
	1,57x10 ⁻⁴	136,929	13,5	79,433	0,6320	0,834	48,5	-0,512	32
	2,5x10 ⁻⁴	209,045	14,5	63,096	0,4566	0,842	36,0	-0,504	55
	3,15x10 ⁻⁴	267,724	14,5	50,119	0,4882	0,846	33,0	-0,503	65

^aConcentração; ^bresistência de transferência de carga; ^cfrequência máxima; ^dcapacitância de dupla camada; ^eeficiência de inibição.

Na Tabela 24 podemos observar que os valores de R_{ct} aumentaram com o aumento da concentração de inibidor. O diagrama de impedância eletroquímica (Figura 51), obtido a partir dos valores E_{corr} em diferentes concentrações do mesoiônico triazólico, foi avaliado como gráfico de Nyquist.

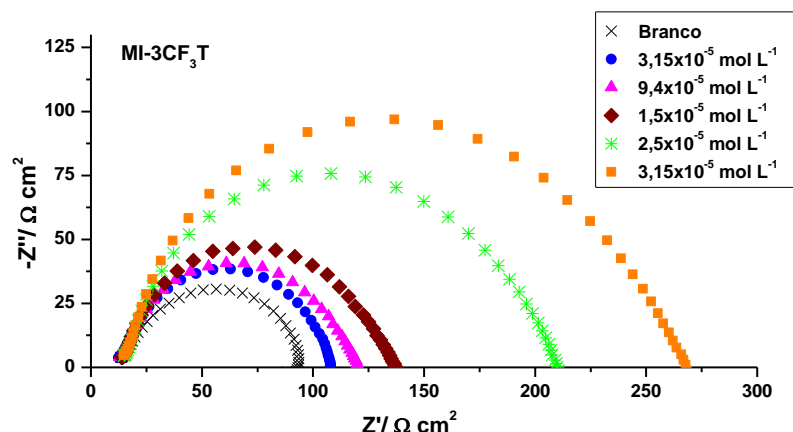


Figura 51: Diagrama de Nyquist em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença do mesoiônico triazólico MI-3CF₃-T.

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

O estudo por EIE mostrou a mesma tendência do mesoiônico triazólico com eficiência anticorrosiva como encontrado nas técnicas de PP e RPL, sendo que houve uma diferença percentual entre eles devido à diferença entre os parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização e impedância, bem como no cálculo da eficiência.

O diagrama de Bode (Figura 52) confirmou esse comportamento. No gráfico frequência *versus* módulo de impedância (Z), nota-se o aumento da módulo de impedância com o tempo, o que está condizente com os resultados obtidos pelos diagramas de impedância, já que em baixas frequências, a resistência aumentou com o tempo, e consequentemente a módulo de impedância também aumentou. No gráfico frequência *versus* ângulo de fase (Figura 52) observa-se que com o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução com o mesoiônico triazólico, o ângulo de fase máximo, aumentou com o tempo, o que indica um aumento de capacitância.

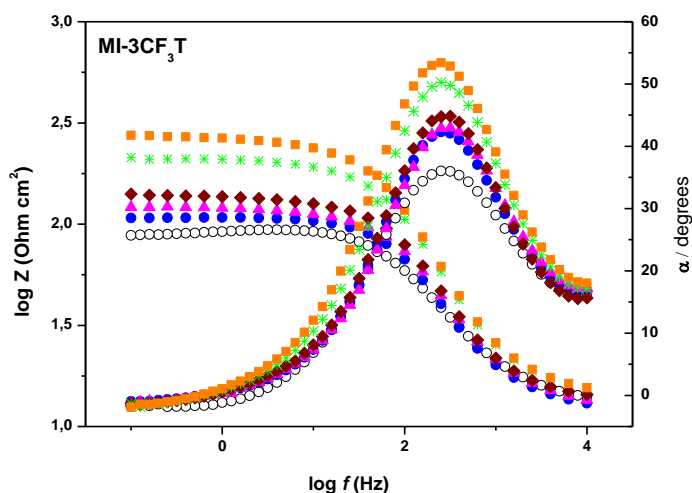


Figura 52: Bode ($\log f$ vs $\log |Z|$ e $\log f$ vs ângulo de fases) do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença do mesoiônico triazólico nas seguintes concentrações: ○ Branco (sem inibidor); ● 3,15x10⁻⁵ mol L⁻¹; ▲ 9,4 x10⁻⁵ mol L⁻¹; ◆ 1,5x10⁻⁴ mol L⁻¹; * 2,5x10⁻⁴ mol L⁻¹; ■ 3,15 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

O espectro de EIE foi analisado usando o circuito equivalente mostrado na Figura 53, onde R_s representa a resistência da solução e R_{ct} a resistência de transferência de carga, cujo valor é uma medida da transferência eletrônica através da superfície e é inversamente proporcional à taxa de corrosão. O elemento de fase constante, CPE, foi introduzido no circuito para se obter um ajuste mais preciso.

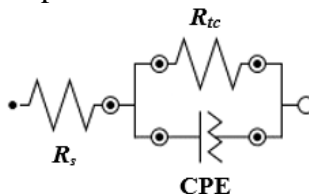


Figura 53. Circuito equivalente utilizado para ajustar o espectro de impedância eletroquímica para o derivado MI-3CF₃-T.

Os parâmetros eletroquímicos a partir das curvas de Nyquist, incluindo R_{ct} , C_{dl} , Y_0 e n , foram obtidos a partir do ajuste dos dados gravados da EIS usando o circuito equivalente, conforme Figura 53, e foram listados na Tabela 23. Os resultados indicaram, também com a técnica de EIE que o derivado triazólico foi menos eficiente no controle da corrosão do que o tiadiazólico.

5.8.2. Mecanismo de Adsorção (MI-3CF₃-T)

Utilizando-se dos dados experimentais obtidos no ensaio de impedância eletroquímica foram avaliados os possíveis modelos de isotermas de adsorção. Após avaliação dos resultados, concluiu-se que a isoterma de Frumkin foi a que apresentou o melhor ajuste através da Equação 14.

A Figura 54 mostra as retas obtidas para os modelos de (a) Langmuir e (b) Frumkin e, a Tabela 22, mostra os valores de coeficientes de regressão linear (R^2) das retas obtidas, bem como os coeficientes angulares (inclinações) e lineares (intercepções) correspondentes.

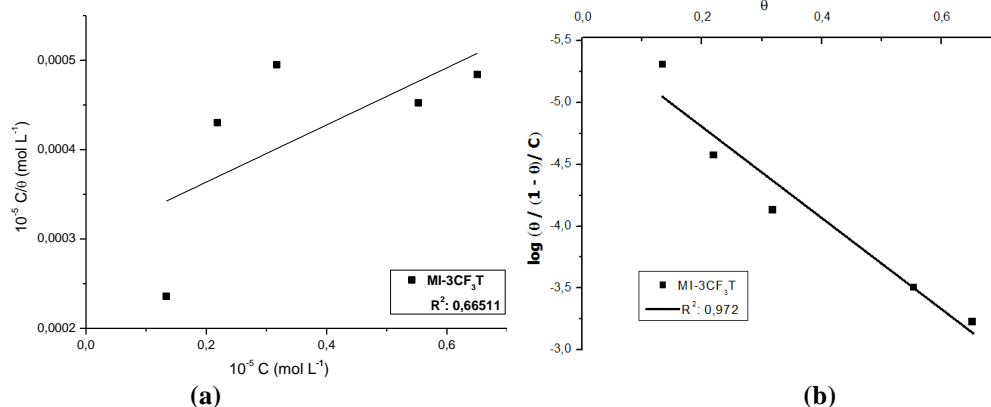


Figura 54: Isoterma de Langmuir (a) e Isoterma de Frumkin (b) para os mesoiônicos em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L⁻¹.

Os valores observados para os coeficientes angulares (inclinações) mostraram um afastamento do valor unitário. Quando esse valor está próximo da unidade há indicação da adsorção dos inibidores investigados sobre a superfície do aço carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir formando uma monocamada. No entanto, a aplicação da isoterma de Frumkin mostrou melhor ajuste a esse modelo e, considerou-se uma adsorção monocamada não ideal (moléculas vizinhas podem sofrer atração ou repulsão conforme descrito na literatura, ABD EL-LATEEF, 2015). A Tabela 25 mostra os valores obtidos para as

aplicações dos modelos de Langmuir e Frumkin para o derivado triazólico **MI-3CF₃T** em HCl 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 25: Parâmetros termodinâmicos derivados da isoterma de Langmuir e Frumkin para **MI-3CF₃-T**.

Compostos	θ	Inclinação		Interseção		R ^{2*}	
		Langmuir	Frumkin	Langmuir	Frumkin	Langmuir	Frumkin
MI-3CF₃T	0,65	3,19 x 10 ⁻⁴	3,688	2,997x10 ⁻⁴	-5,536	0,665	0,972

*Coeficiente de correlação linear.

A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) foi determinada conforme citado anteriormente e, também o valor da energia livre padrão de adsorção (ΔG^o_{ads}) obtendo-se os valores de 1,69x10⁴ L mol⁻¹ e -34,08 kJ mol⁻¹, respectivamente. O valor negativo da ΔG^o_{ads} indicou uma forte interação entre as moléculas do inibidor e a superfície de metal. Tem sido relatado que os valores de ΔG^o_{ads} até -20 kJ mol⁻¹ sugerem interação eletrostática entre as moléculas carregadas e o metal carregado (adsorção física), ao passo que os mais negativos do que -40 kJ mol⁻¹ envolveriam a transferência de moléculas inibidoras para a superfície do metal para formar ligação do tipo coordenada (quimiossorção) (ABD EL-LATEEF, 2015). O valor obtido neste trabalho indica que o composto **MI-3CF₃T** apresenta o efeito anticorrosivo através de interações complexas envolvendo adsorção física e química.

6.CONCLUSÃO

A metodologia de síntese empregada na obtenção dos compostos mesoiônicos permitiu a obtenção dos 19 (dezoito) cloridratos de 5-aril-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas, sendo 11 (nove) inéditos, e de 16 (dezesesseis) compostos da classe dos mesoiônicos 5-aril-1,3,4-triazólio-2-tiolato, sendo 15 (quinze) inéditos, com rendimentos satisfatórios e com bom grau de pureza.

Os cálculos de modelagem molecular possibilitaram mostrar os cloridratos mesoiônicos com características estruturais adequadas que poderiam atuar na inibição à corrosão, em destaque para o composto **MI-3CF₃** e **MI-4Cl**.

As avaliações por técnicas eletroquímicas da atividade anticorrosiva (polarização potenciodinâmica, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) e por análise gravimétrica, possibilitaram a análise do comportamento dos compostos tiadiazólicos frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida de HCl e H₂SO₄ ambos em 0,5 mol L⁻¹, mostrando-os como inibidores eficientes, confirmando os cálculos de modelagem. Porém, o composto 1,3,4-triazólio-2-tiol mostrou-se menos eficiente frente a corrosão do que seu isômero tiadiazólico.

Os resultados obtidos mostraram que os cloridratos mesoiônicos estudados, especialmente da classe dos 1,3,4-tiadiazólio, são uma alternativa promissora na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-LATEEF, H. M.; Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, v. 92, 104-117, 2015.

ABDUL NABI, A.S. & HUSSAIN, A.A.; Synthesis, Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. *Journal of Basrah Researches (Sciences)*, v. 38, 125-146, 2012.

AL-KHARAFI, M.; AL-HAJJAR, F. H. and KATRIB A.; 3-phenyl-1,2,4-triazol-5-one as a corrosion inhibitor for copper; *Corrosion Science*, v. 26, 257-264, 1986.

ANSARI, K.R.; QURAIISHI M.A.; AMBRISH SINGH; Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, v. 79, 5–15, 2014.

ANTONJEVIC, M.M; PETROVIC, M.B.; Copper corrosion inhibitors. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 3, 1–28, 2008.

APPA RAOA, B.V.; REDDYA, M.N.; SREEDHARB, B.; Self-assembled 1-octadecyl-1H-1,2,4-triazole films on copper for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, 202– 212, 2014.

ARAB, S.T.; Inhibition action of thiosemicabazone and some of it is *p*-substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0,5 M H₂SO₄ at 30 °C. *Materials Research Bulletin*, v. 43, 510-521, 2008.

ARROIO, A.; HONÓRIO, K.M.; SILVA, A.B.F.; Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 694-699, 2010.

ASRI, R.I.M., HARUN, W.S.W., SAMYKANO, M., LAH, N.A.C., GHANI, S.A.C., TARLOCHAN, F., RAZA, M.R.; Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering C*, 77, 1261–1274, 2017.

ASTM G 59-97: 2008. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2008).

ASTM, Designation G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”, 2011.

- ATKINS, P.; PAULA, J. Atkins físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BAYER, R.F.; Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos, *ALCOOLbrás* – Janeiro/Fevereiro 2001.
- BENABID, S.; DOUADI, T.; ISSAADI, S.; PENVERNE, C.; CHAFA, S.; Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in 1 M HCl. *Measurement*, 99, 53–63, 2017.
- BRADFORD, S.A.; Corrosion Control, CASTI Publishing Inc., Canadá, 2001.
- BRAUN, R.D.; LOPEZ, E.L.; VOLMER, D.P.; Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, vol. 34, 1251-1257, 1993.
- BRAVO, C.A.F.; ECHEVARRIA, A.; Eficiente interconversão do sistema mesoiônico 1,3,4-tiadiazólio-2-aminidina em 1,3,4-triazólio-2-tiolato com o uso de acetato de zinco, SBQ-RIO, Rio de Janeiro, 1995.
- BROWN, B.; LEE, K.L.; NESIC, S.; Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H₂S, in: NACE international, Biloxi, 2003.
- BROWN, B.; REDDY PARAKALA, S.; NESIC, S.; CO₂ corrosion in presence of trace amounts of H₂S, in: NACE international, Orlando, 2004.
- CARDOSO, S.P.; REIS, F.A.; MASSAPUST, F.C.; COSTA, J.F.; TEBALDI, L.S.; ARAÚJO, L.F.L.; SILVA, M.V.A.; OLIVEIRA, T.S.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E.; Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Química Nova*, v. 27, 461-471, 2004.
- CARVALHO, L.J.; Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por aspensão térmica a chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas. *Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais)* – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- CARVALHO, I.; PUPO, M.T.; BORGES, A.D.L.; BERNARDE, L.S.C.; Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Química Nova*, v. 26, 428-438, 2003.
- CASCUDO, O.; O controle da corrosão de armaduras de concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas. São Paulo/ Goiânia: PINI, 1997.
- CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Rio de Janeiro: Jc, 1995.

CHEN, W.; HONG, S.; BING LI, H.; QUN LUO, H.; LI, M.; BING LI, N.; Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer. *Corrosion Science*, v. 61, 53–62, 2012.

CHEUNG, K.K.; GALEMBECK, S.E.; MILLER, J.; OLIVEIRA, M.B.; PESSOA, A.B.; SIMAS, A.M.; *Acta Crystallographica*, 2360, 1992.

CLARK, T.; A handbook of computational chemistry: A practical guide to chemical structure and energy calculations. New York, Wiley-Interscience, 1985.

COELHO, L. W.; JUNQUEIRA, G.M.A.; HERRERA, J.O.M.; MACHADO, S.P.; Molecular mechanics application in inorganic chemistry. *Química Nova*, v. 22, 396-404, 1999.

Corrosion & Petroleum – corrosion engineering.co.cc, 2008; <<http://corrosion-malaysiapetroleum.blogspot.com.br/2008/06/corrosion-in-petroleum-industry.html>> Acessado em 28/12/2012.

COTTIS, R. A. An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type. *Corrosion, NACE International*, NACE N°. 06432, Houston, USA, 2006.

CUNHA, J.D.; SILVA, F.N.; SILVA, D.R.; MACIEL, M.A.M., ECHEVARRIA, A.; GUARACIARA, C.F.T. ROSSI.; Avaliação de inibidores de corrosão solubilizados em sistema microemulsionado para aplicação em meio salino com CO₂. *32° RASBQ*, 2009.

DASAMI, P.M.; PARAMESWARI, K.; CHITRA, S. Corrosion inhibition of mild steel in 1M H₂SO₄ by thiadiazole Schiff bases, *Measurement* 69, 195–201, 2015.

DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J.M.; VAQUEZ, A.J.; Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, v. 42, 455-459, 1997.

DA SILVA, E.F.; Mesoiônicos, 1,3,4-tiadiazólio-2-amidinas: Síntese, solvatocromismo & citotoxicidade. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ-UFRRJ, 2002.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G.; Microscopia eletrônica de varredura – aplicações e preparação de amostras; EdUPUCRS: Porto Alegre, 60, 2007.

DENG, S.; LI, X.; XIE, X.; Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution. *Corrosion Science*, v. 80, 276–289, 2014.

DÖNER A.; SOLMAZ, R.; ÖZCAN C, M.; KARDAS, G.; Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution; *Corrosion Science*, v. 53, 2902–2913, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A.; Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica; *Química Nova*, v. 34, 7, p. 1193-1199, 2011.

EARL, J.C.; MACKNEY, A.W.; The action of acetic anhydride on Nitrosophenylglycine and some of its derivatives. *Journal of Chemical Society*, 899-900, 1935.

EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; ITA, B. I.; OFFIONG, O. E.; IBOK, U. J.; Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 60, 79-90 1999.

ECHEVARRIA, A., CHUNG, K.K., GALLEMBECK, S., MACIEL, M.A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A.; Mesoionic compound.3. Structure of the hydrochloride of 5-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylaminide. *Acta Crystallographica*, v. 48, 1471-1474, 1992.

ELEMIKE, E.E.; ONWUDIWE, D.C.; NWANKWO, H.U.; HOSTEN, E.C. Synthesis, crystal structure, electrochemical and anti-corrosion studies of Schiff base derived from o-toluidine and o-chlorobenzaldehyde. *Journal of Molecular Structure*, 1136, 253-262, 2017.

ELIAS, E.C.S.; Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físico-químicas. Estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo. *Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)* Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CAPES, 2010.

FANG, J.; LI, J.; Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure (Teochem)*. v. 593, 179-185, 2002.

FÁVARO-BEVILACQUA, N.M.M.; MILLER, J.; Aplicação do método da catálise por transferência de fase em reações do tipo aldólica - Reações de isomerização e Redução em fase sólida. *Tese de doutorado*, São Paulo, USP/IQ, 1998.

FERNANDES, F.; MARIANO, R.; GNECCO, C.; Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro, *IBS/CBCA*, v.7, n. 94, 6-93 2003. <http://www.skylightestruturas.com.br/downloads/CBCA_Pintura.pdf> (Acessado em 24/03/2013)

FERREIRA, W.S.; LIMA, L.F.; SARAIVA, V.B.; SILVA, F.A.; PREVIATO, L.M.; PREVIATO, J.O.; ECHEVARRIA, A.; LIMA, M.E.F.; Novel 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine chlorides derived from natural piperine as trypanocidal agents: Chemical and biological studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 16, 2984–2991, 2008.

FIGUEIREDO, E. P., MEIRA, G.; Corrosión de armadura de estructuras de hormigón. Boletín Técnico 6. *Asociación Latino americana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*, 2012.

FISCHER, E.; BESTHORN, E.; *Annalen*, v. 212, 316, 1882.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos, *Rev. Virtual Quim.*, 6 (2), 293-309, 2014.

FREITAS, L.B.O.; RUELA, F.A.; FERREIRA, G.R.; ALVES, R.B.; FREITAS, R.P.; SANTOS, L.J; A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações, *Química nova*, v. 34, 1791-1804, 2011.

GAO G.; LIANG C.; Electrochemical and DFT studies of b-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta*, v. 52, 4554–4559, 2007.

GAUTIER, L.; MORTAIGNE, B.; BELLENGER, V.; Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, v. 59, 2329-2337, 1999.

GECE, G.; The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor steufies. *Corrosion Science*, v. 50, 2981-2992, 2008.

GENTIL, V.; Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro; 2011.

GOULART, C. M.; Síntese de (tio)ssemicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosão. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ, UFRRJ, 2010.

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

GRANESE, S.L.; ROSALES, B.M.; OVIDEO, C.; ZERLINO, J.O.; The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion Science*, v. 33, 1439-1453, 1992.

GURUDATT D; MOHANA K; TANDON H; Synthesis of new 1, 2, 4-triazole derivatives and their anticorrosion properties on mild steel in hydrochloric acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, v. 211, 275-287, 2015.

HEGAZY M.A., BADAWI A.M., ABD EL REHIM S.S., KAMEL, W.M; Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N, N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science*, v. 69, 110– 122, 2013.

KAI-CHUNG, K., ECHEVARRIA, A., GALLEMBECK, S., MACIEL, M.A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A.; Mesoionic compounds 4. Structure of 1,4,5-triphenyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate. *Acta Crystallographica*, v. 49, 1092-1094, 1993.

KANG, I.J.; WANGA, L.W.; HSU, T.A.; YUEH, A.; LEE, C.C.; LEE, Y.C.; LEE, C. Y.; CHAO, Y.S.; SHIH, S.R.; CHERN, J.H.; Isatin-b-thiosemicarbazones as potent herpes simplex virus inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 21, 1948–1952, 2011.

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

KATRITZKY, A.R.; REES, C.W.; Five-membered rings with O, S or two or more N atoms, 1^oed., *Comprehensive heterocyclic chemistry*, v.4, Pergamon Press, 1984.

KARBHARI, V. M.; CHIN, J. W.; HUNSTO, D.; BENMOKRANE, B.; JUSKA, T.; MORGAN, R.; LESKO, J.J.; SORATHIA, U.; Durability Gap Analysis for Fiber-Reinforced Polymer Composites in Civil Infrastructure. *Journal of Composites for Construction*, v. 7, 238-247, 2003.

KHAN, G.; BASIRUN, W.J.; KAZI, S.N.; AHMED, P., MAGAJI, L.; AHMED, S.M.; KHAN, G.M.; REHMAN, M.A.; Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 502, 134–145, 2017.

KHIATIA, Z.; OTHMANC, A.A; SANCHEZ-MORENOA, M.; BERNARDA, M.-C.; JOIRETA, S.; SUTTERA, E.M.M.; VIVIERA, V.; Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, v. 53, Is. 10, 3092–3099, 2011.

N. KICIR, G. TANSUĞ, M. ERBIL, AND T. TÜKEN, Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, v. 105, 88–99, 2016.

KINA, A.Y.; GOMES, J.A.C.P.; Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂. Painelel PEMM–PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

KNÖZINGER, H. & RATNASAMY P.; Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, v. 17, 31-70,1978.

KUMAR, R.S.; IDHAYADHULLA, A.; NASSER, A.J.A.; SELVIN, J.; Synthesis and anticoagulant activity of a new series of 1,4-dihydropyridine derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 46, 804-810, 2011.

LASEBIKAN, B.A.; AKISANYA, A.R.; DEANS, W.F.; MACPHEE, D.E.; The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when use an oxygen scavenger in aqueous solutions. *Corrosion Science*, v. 53, 4014–4025, 2011.

LEACH, A.; Molecular Modelling: Principles and Applications. *Pearson Education Limited: 2^a ed.*, 2001.

LI, X.; DENG, S.; FU, H.; Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, v. 62, 163–175, 2012.

Li, X.; Deng, S.;Xi, X.; Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, v. 81, 162–175, 2014.

LIMA, R.C.; *Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto*. Monografia (trabalho de conclusão de curso). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

LOPES, I.M.F. Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos. *Dissertação de Mestrado* - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, 2012.

MACDONALD, J.R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, v.20, 289-305, 1992.

MACIEL, M.A.M., Estudo da Formação de Compostos Mesoioônicos Pertencentes aos Sistemas 1,3,4-Tiadiazólio-2-Fenilamina e 1,3,4-Triazólio-2-Tiol, *Dissertação de Mestrado*, PPGQO, UFRRJ (1991).

MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A.; RUMJANEK, V.M.; Isolamento e caracterização de acil-tiossemicarbazidas como intermediários na síntese de compostos mesoioônicos. *Química Nova*, v. 21, 569-572, 1998.

MACHADO, A.A.S.C. Importância da logística da via de síntese em Química Verde. *Química Nova*, v. 34, 1291-1297, 2011.

MAIA FILHO, D.C. e ECHEVARRIA, A., Interconversão de 1,3,4- tiadiazólio-2-aminida em 1,3,4- triazólio-2-tiolato induzida por irradiação de luz e micro-ondas, Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (2005).

MAINIER, F.B.; Apostila do Curso: Corrosão e Inibidores. In: Instituto Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro, 2006.

MAINIER, F.B.; SANDRES, G.C.; TAVARES, S.S.M.; Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, Outubro de 2007.

MAINIER, F.B.; LETA, F.R.; O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 29 - COBENGE, 2001. Anais. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Setembro, 2001.

MANNHEIMER W.; Microscopia dos Materiais - *Uma Introdução Ed. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, e-papers. 2002.

MARTINS, J.I.F.P.; A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 31, 59, 2012.

MEDEIROS, M.H.F., MONTEIRO, E.B.; Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estrutura de concreto armado sujeitas a ação dos íons de cloretos. *Artigo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

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

MERT, B.D.; MERT, M.E.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Corrosion Science*, v. 53, 4265–4272, 2011.

McCAFFERTTY, E. Introduction to Corrosion Science. London: Springer, 583p., 2010.

MOHD, M.H.; PAIK, J.K.; Investigation of the corrosion progress characteristics of offshore subsea oil well tubes. *Corrosion Science* v. 67, 130–141; 2013.

MONTANARI, C.A.; Propriedades espectroscópicas e atividade biológica de algumas betaínas heterocíclicas, tese de doutorado Universidade de São Paulo, 1991.

MONTANARI, C. A.; Propriedades espectroscópicas e atividade biológica de algumas betaínas heterocíclicas, *Química Nova*, v. 15 (5), 404-408, 1993.

MORALES, U.P.; LÓPEZ, E.V.; OTÁLORA, C.O. Basic aspects in the interpretation of the diagrams of electrochemical impedance. *Dyna*, 162, Medellin, Colombia, 2010.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K.; Métodos de química teórica e modelagem molecular. São Paulo: Editora Livraria de Física: 1ª Ed., 2007.

MOURA, E.C.M.; SOUZA, A.D.N.; ROSSI, C.G.F.T.; SILVA, D.R.; MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A.; BELLIENY, M.S.S.; Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. *Química Nova*, v. 36, 59-62, 2013.

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

MOURA, G.L.C.; SIMAS, A.M.; MILLER, J.; Mesoionic rings as efficient asymmetric bridges for the design of compounds with large optical nonlinearities. *Chemical Physics Letters*, v. 257, 639–646, 1996.

MURREL, J.N., HARGET, A.J.; Semi-empirical self-consistent field molecular orbital theory of molecules. London, Wiley-Interscience, 1972.

MURTHY, Z.V.P.; VISAYARAGAVAN, K.; Mild steel corrosion by acid extract

of leaves of *Hibiscus sabdariffa* as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. *Green Chemistry Letters Reviews*, 7, 209-219, 2014.

NATH, P.S.; ASHISH, P.; RUPESH, M.; Triazole: a potential bioactive agent (synthesis and biological activity), *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy*, v. 2, 1490-1494, 2011.

NEWTON, C.G.; RAMSDEN, C.A.; Mesoionic heterocycles. *Tetrahedron*, v. 38, 2965-3011, 1982.

OLIVEIRA, C.S.; Síntese, caracterização e avaliação farmacológica de novos compostos mesoiônicos. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ-UFJP, João Pessoa, 2009.

OLIVEIRA, J.L.; SOUZA, W., DA SILVA, C.G.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P.; MATTOS; O.R.; QUINTELA, J.P.; SOLYMOSSY, V.; Revestimentos anticorrosivos para tanques de armazenamento de petroquímicos, *Revista Petro&Química*, v. 319, 75-84, 2009.

OLIVEIRA, M.B.; MILLER, J.; PEREIRA, A.B.; GALEMBECK, S.E.; MOURA, G.L.C.; SIMAS, A.M.; Mesoionic 2-N-Cycloalkylamino-5-Alkyl-1,3-Dithiolium-4-Thiolates. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, v. 108, 75-84, 1996.

OLLIS, W.D., RAMSDEN, C.A.; Synthesis of mesoionic anhydro-2-arylamino-1,3,4-oxadiazoliumhydroxides. *Journal of the Chemical Society*, v. 19, 1222-1223, 1971.

OLLIS, W.D.; RAMSDEN, C.A.; Mesoionic compounds. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, v. 19, 1-121, 1976.

OLLIS, W.D., STANFORTH, S.P.; RAMSDEN, C.A.; Heterocyclic mesomeric betaines. *Tetrahedron*, v. 41, 2239-2329, 1985.

OREK, C.; KOPARIR, P.; KOPARIR, M.; N-cyclohexyl-2-[5-(4-pyridyl)-4-(p-tolyl)-4H-1,2,4-triazol-3-ylsulfanyl]-acetamide dihydrate: Synthesis, experimental, theoretical characterization and biological activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 97, 923-934, 2012.

ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S.; FUMAGALLI, G.; BRENNA, A.; A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*, v. 51, 2959-2968, 2009.

PALOMAR-PARDAVÉ, M., ROMERO-ROMO, M.; HERRERA-HERNÁNDEZ, H.; ABREU-QUIJANO, M.A.; LIKHANOVA, N.V.; URUCHURTU, J.; JUÁREZ-GARCÍA, J.M.; Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1,3,4 thiadiazole compounds on

the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions. *Corrosion Science*, v. 54, 231–243, 2012.

PANNONI, F.D.; GASPAR, C., VICENTIN, A.; Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço), 4º ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007.
<http://www.gerdau.com.br/gerdauacominas/br/produtos/pdfs/manual_corrosao.pdf>
(Acessado em 28/12/2012).

PANNONI, F.D.; Condições para formação da pátina protetora em aços patináveis. São Paulo: *Gerdau Açominas*, 3, 2005.

PANNONI, F.D.; Aços estruturais. São Paulo: *Gerdau Açominas*, 6 p., 2005.

PANNONI, F.D.; Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio; *Gerdau Açominas*, 6ª ed, 2015.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N.L.; SOUSA, R.M.F.; PIMENTA, G.S.; MARQUES, L.B.S.; Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. *Corrosion Science*, v. 58, 1–11, 2012.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. *Corrosion Science*, v. 48, 3208–3221, 2006.

PLIETH, W.; Additives in the electro crystallization process. *Electrochemical Acta*, v. 37, 2115-2121, 1992.

QIN, T.T.; LI, J.; LUO, H.Q.; LI, M.; LI, N.B.; Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution. *Corrosion Science*, v. 53, 1072–1078, 2011.

RAMANATHAN, L.V.; Corrosão e seu controle. Hemus, 3ª edição, 1997.

RATTMANN, K. R.; Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto. 2005. Monografia (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

REICHEVA, S.N.; ALEKSIEV, B.V.; SOKOLOVA, E.I.; The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action. *Corrosion Science*, v. 34, 343-350, 1993.

REIS, C.M.; MAIA FILHO, D.C., ECHEVARRIA, A.; Síntese de mesoiônicos utilizando irradiação em forno de micro-ondas. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra*, v.23, n.1-2, 139-142, 2004.

REIS, C.M.; ECHEVARRIA-LIMA, J.; MIRANDAA, A.F.; ECHEVARRIA A.; Improved synthesis of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines using microwave and ultrasound irradiation and investigation of their cytotoxic activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, 1505-1510, 2011.

REIS, C.M.; Síntese, utilizando metodologias alternativas, e avaliação citotóxica de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminada. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ-UFRRJ, Seropédica, 2008.

RIBEIRO, D.V.; Corrosão em Estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

RODRIGUES, C.R.; processos modernos no desenvolvimento de fármacos: modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, nº 3, 43-49, 2001.

RODRIGUES-SANTOS, C.E.; ECHEVARRIA, A.; Convenient syntheses of pyrazolo [3,4-b]pyridin-6-ones using either microwave or ultrasoun dirradiation. *Tetrahedron Letters*, v. 52, 336-340, 2011.

ROJAS, Y.A.H.; BOTT, I.S.; BALLESTEROS, A.F.; Estudo eletroquímico e caracterização das camadas de produtos de corrosão por CO₂ em aços API5L X80 e API 5CT P110..*Dissertação de Mestrado* - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ROSSI, C.G.F.T.; Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados. *Tese de Doutorado*, Centro de Ciências Exatas e da Terra. PPGQ- UFRN, Natal, 2007.

RUGMINI AMMAL, P.; PRAJILA, M.; JOSEPH, A. Physicochemical studies on the inhibitive properties of a 1,2,4-triazole Schiff's base, HMATD, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Egyptian Journal of Petroleum*, In Press, Corrected Proof, 2017.

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

SANT'ANNA, C.M.R.; glossário de termos usados no planejamento de fármacos (Recomendações da IUPAC para 1997). *Química Nova*, v. 25, 505-512, 2002.

SANTOS, A.O.; Estudos da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeiro de petróleo. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos* – Universidade Tiradentes, 2008.

SANTOS, H.F.; O conceito da modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Modelagem molecular*, nº 4, 4-5, 2001.

SANTOS, A.C.S.; Síntese, espectroscopia e correlações de energia livre de novos heterociclos mesoiônicos da classe dos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas, *dissertação de Mestrado*, PPGQO, UFRRJ (1993).

SCHUTTE, C.L.; Environmental durability of glass-fiber composites. *Materials Science and Engineering R*, v. 13, 265–323, 1994.

SHERIF, E.M.; PARK, S.-M.; 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. *Corrosion Science*, v. 48, 4065–4079, 2006.

SHYLESHA, B.S.; VENKATESHA, T.V.; and PRAVEEN, B.M.; Corrosion inhibition studies of mild steel by new inhibitor in different corrosive medium. *Research Journal of Chemical Sciences*, v.1, 46-50, 2011.

SILVERSTEIN, Robert et al. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7 ed. LTC, 2006.

SOUZA FILHO, J.E.; *Material de aula – Processamento primário de fluidos: separação e tratamento*. Universidade Petrobrás, Salvador, 2002.

SOUZA, F.S.; SPINELLI, A.; Caffeic acid as a Green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, v. 51, 642-649; 2009.

SUDHEER; M.A. QURAISHI; Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid médium. *Corrosion Science*, v. 70, 161–169, 2013.

TIAN, H.; CHENG, Y. F.; LI W.; HOUA, B.; Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions. *Corrosion Science*, v. 100, 341–352, 2015.

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

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

VÉRGES, G.R.; Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas. 2005. 194f. *Dissertação* (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VIEIRA, D.V., PELISSER, F., PAULA, M. M. da S., MOHAMAD, G., NÓBREGA, A.C.V.da.; Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado. *Matéria* (Rio de Janeiro) [online], v. 15, n. 3, p. 430–444, ISSN 1517-7076. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762010000300006>, 2010.

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

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

VRACAR, L.J. M.; DRAZIC, D.M.; Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corrosion Science*, v. 44, 1669–1680, 2002.

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

XIA, Y.; LI, W.; QU, F.; FAN, Z.; LIU, X.; BERRO, C.; RAUZY, E.; PENG, L.; Synthesis of bitriazolyl nucleosides and unexpectedly different reactivity of azidotriazole nucleoside isomers in the Huisgen reaction. *Organic & Biomolecular chemistry*, v. 5, 1695-1701, 2007.

YOUNG, D.C.; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-Problems*. New York, John Wiley e Sons, 2001.

YUCE, A.O., KARDAS, G.; Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science*, v. 58, 86–94, 2012.

YURT, A.; ULUTAS, S.; DAL, H.; Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, v. 253, 919-925, 2006.

ZHANG, Q.B., HUA, Y.X.; Corrosion inhibition of mild steel by alkyimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, v. 54, 1881–1887, 2009.

ZHANG, S.; TAO, Z.; LI, W.; HOU, B.; The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, v. 255, 6757–6763, 2009.

ZHANG, S.; TAO, Z.; LIAO, S.; WU, F.; Substitutional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivative in acidic solution. *Corrosion Science*, v. 52, 3126–3132, 2010.

8.PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1.Artigo Publicado

1.Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.; “A corrosão e os agentes anticorrosivos”, *Revista Virtual de Química*, vol. 6, (2), 293-309, 2014.

8.2.Capítulo de livro

1.Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. “Corrosion and Anti-corrosion Agents”. In. Pant, K. K.; Sinha, S. and S. Bajpai (Org.). *Advances in Petroleum Engineering I: Refining*. New Delhi: Elsevier, 2015. p. 769-791.

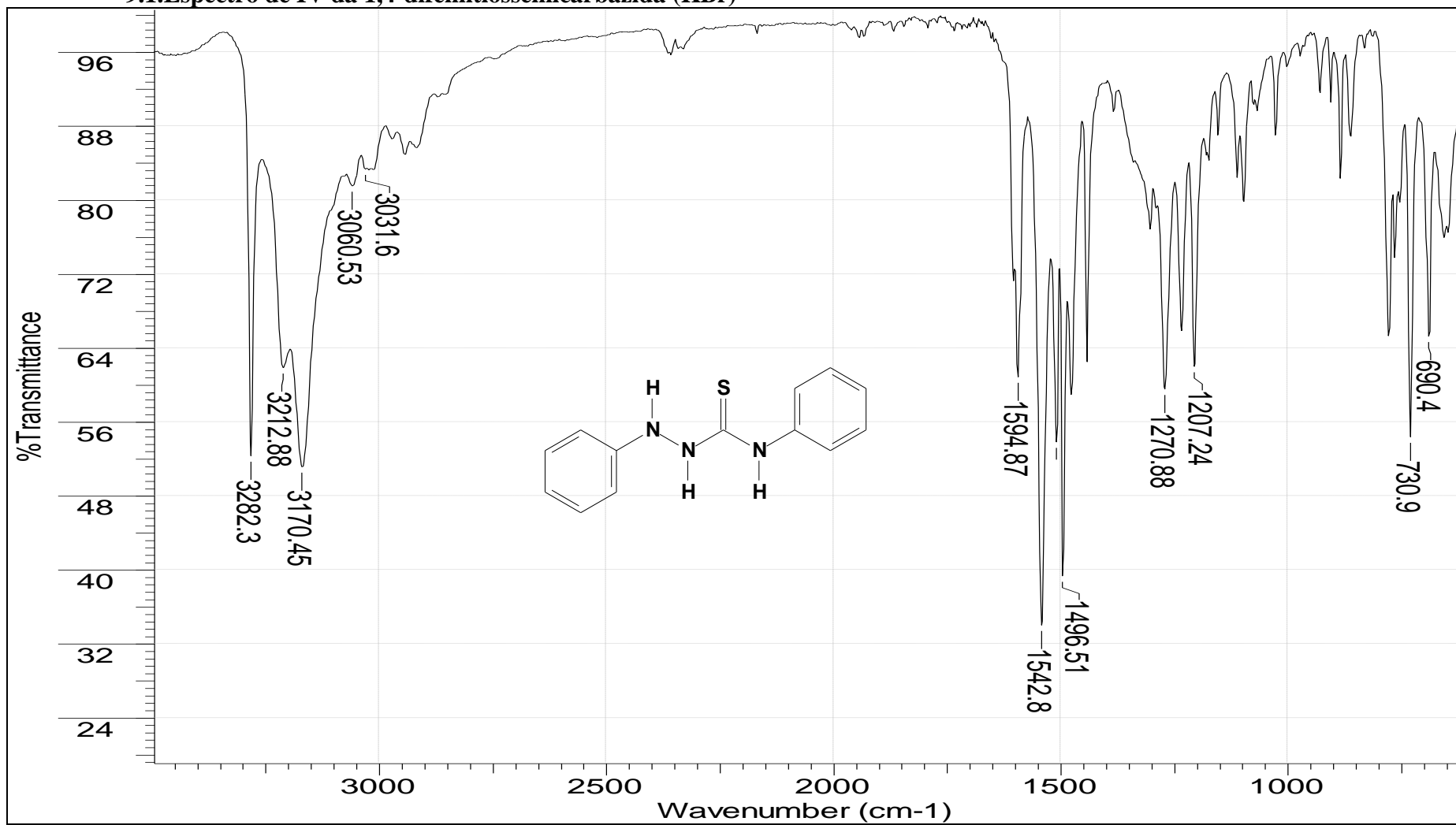
8.3.Comunicações em Congressos

- 1.Frauches, C. S., Echevarria, A.; Investigation of the anti-corrosion activity of tri-fluoromethylphenyl-thiadiazolium salts on carbon steel in acidic medium; *46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly*, São Paulo, SP, 2017.
- 2.Frauches, C. S., Echevarria, A.; Avaliação da atividade anticorrosiva de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas frente ao aço carbono em meio ácido; *6th International Corrosion Meeting – INTERCORR*, Búzios, RJ, 2016.

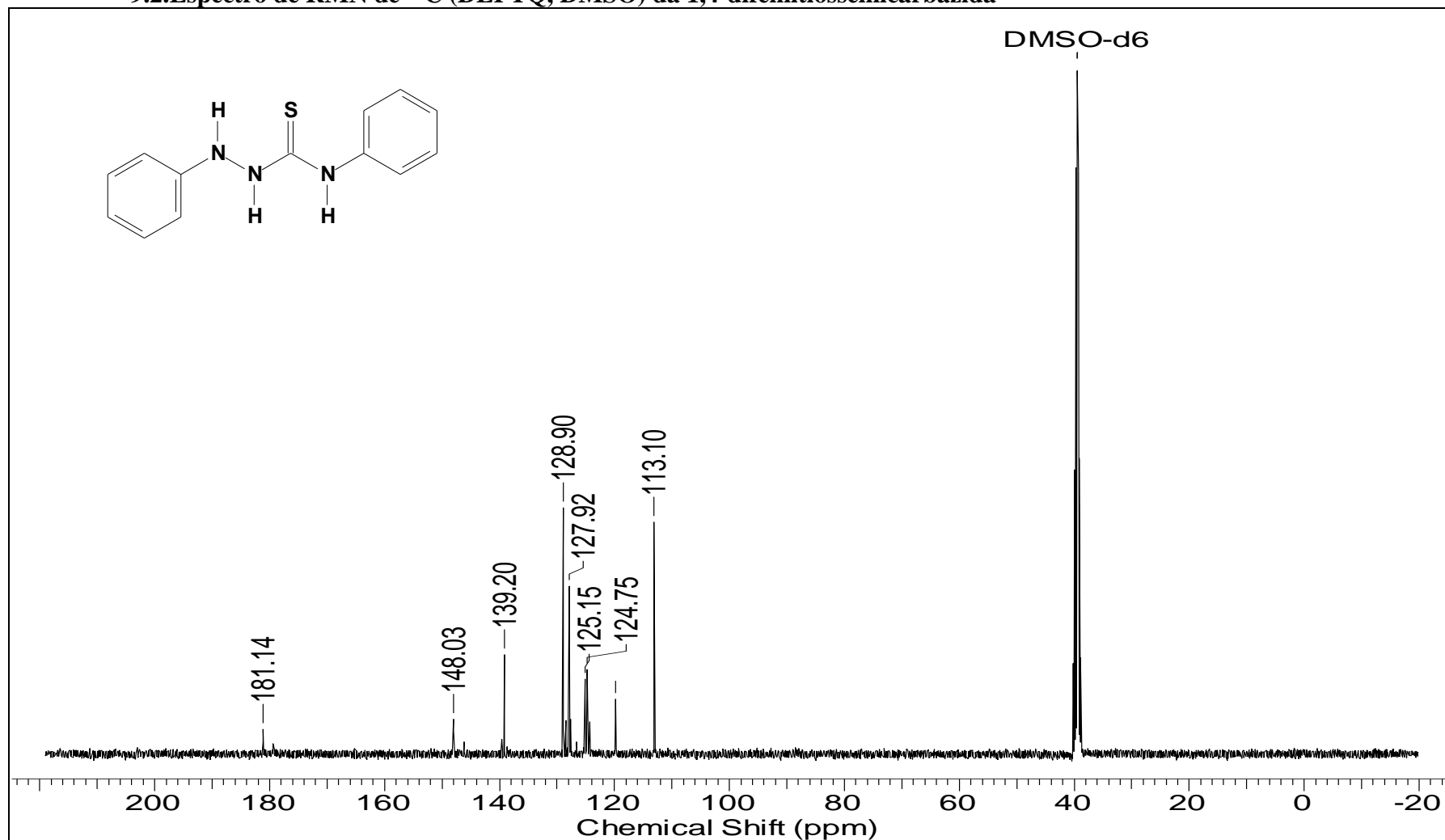
3. Frauches, C. S., Echevarria, A.; Avaliação da atividade anticorrosiva de cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas metóxi-substituídos; *37^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Natal, RN, 2014.
4. Frauches, C. S., Echevarria, A.; Avaliação da atividade anticorrosiva de 4-fenil-5-3'-cloro e 3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas; *36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, SP, 2013.

9.ANEXOS

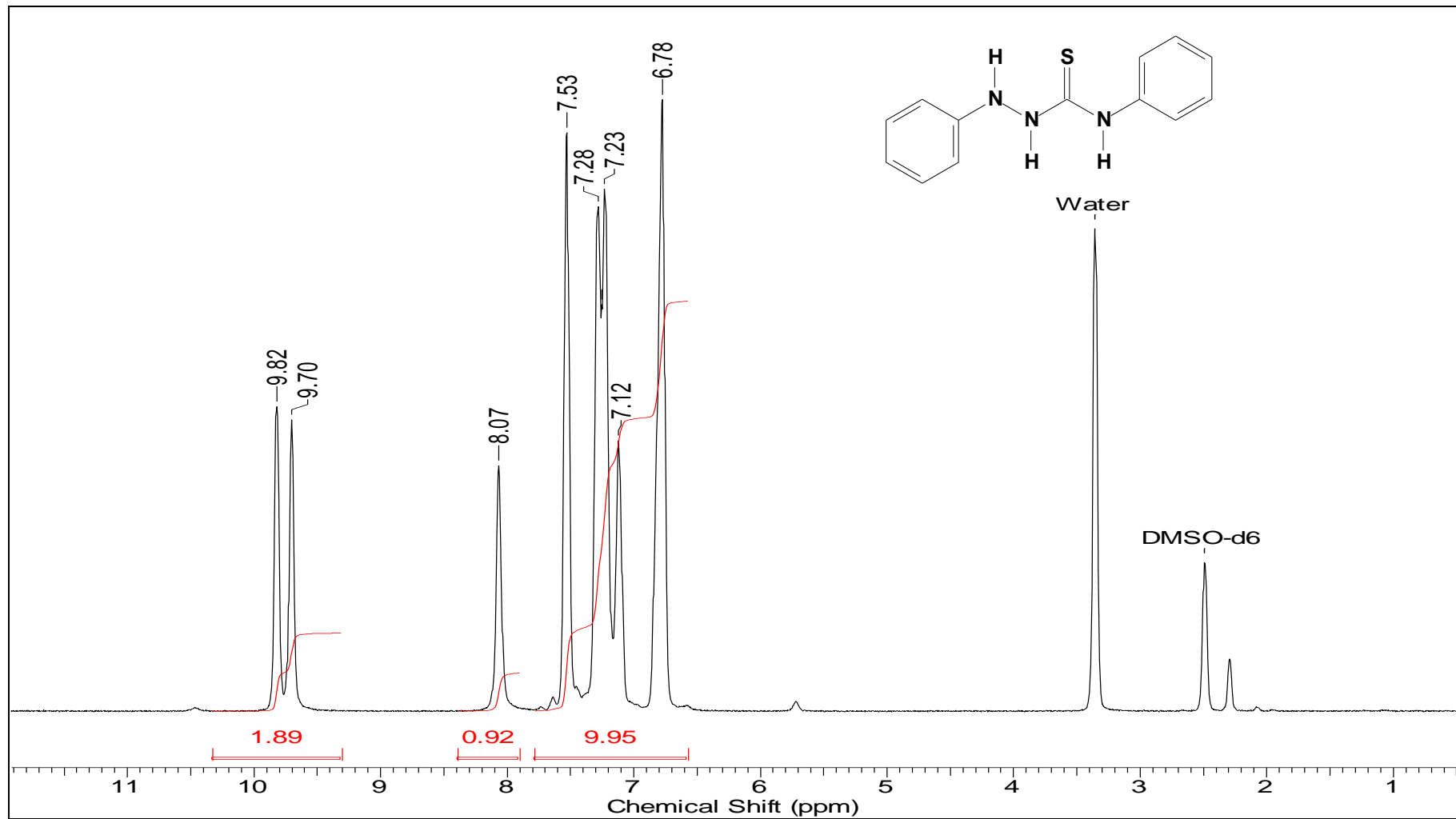
9.1. Espectro de IV da 1,4-difeniltiossemicarbazida (KBr)



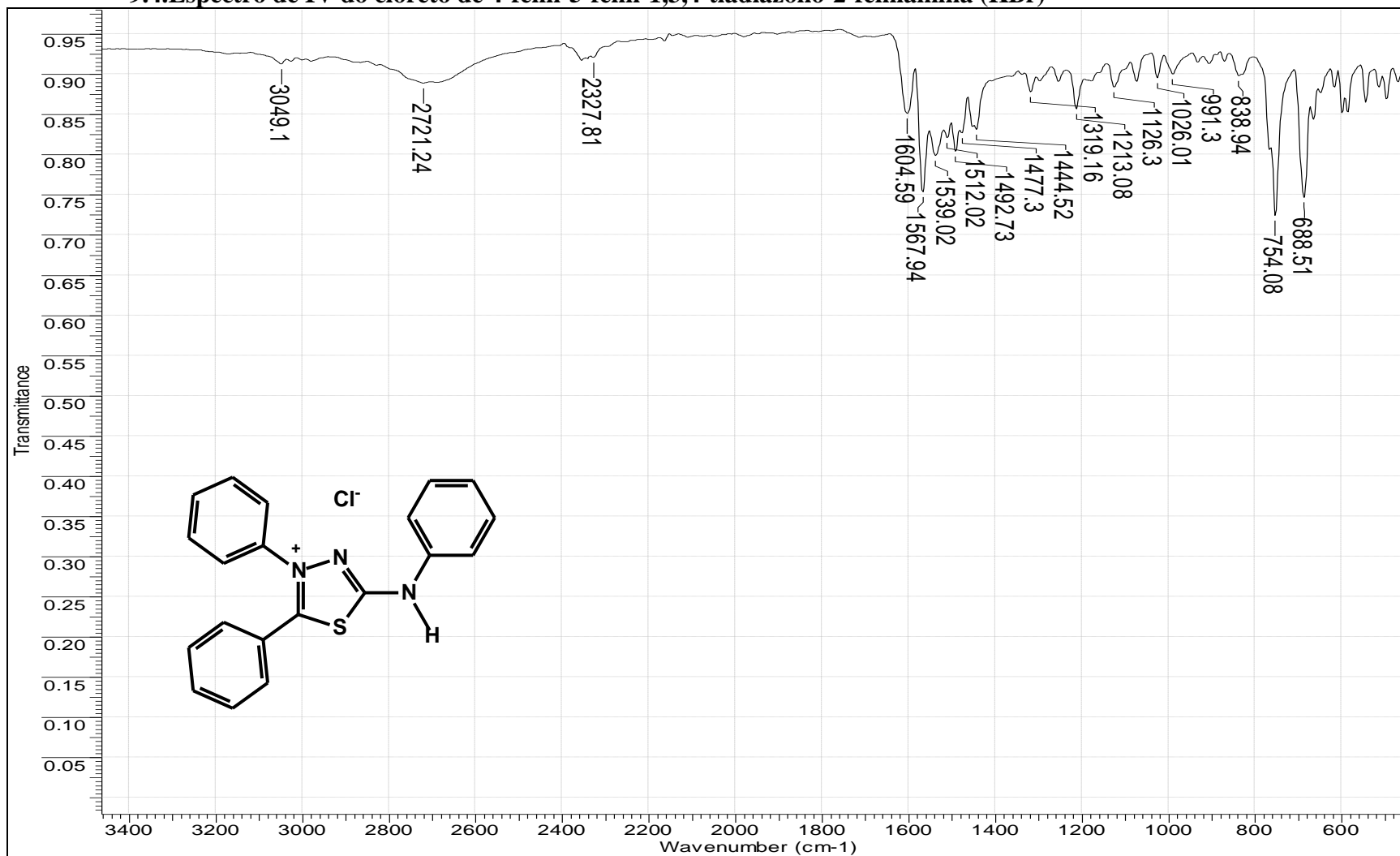
9.2. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) da 1,4-difeniltiossemicarbazida



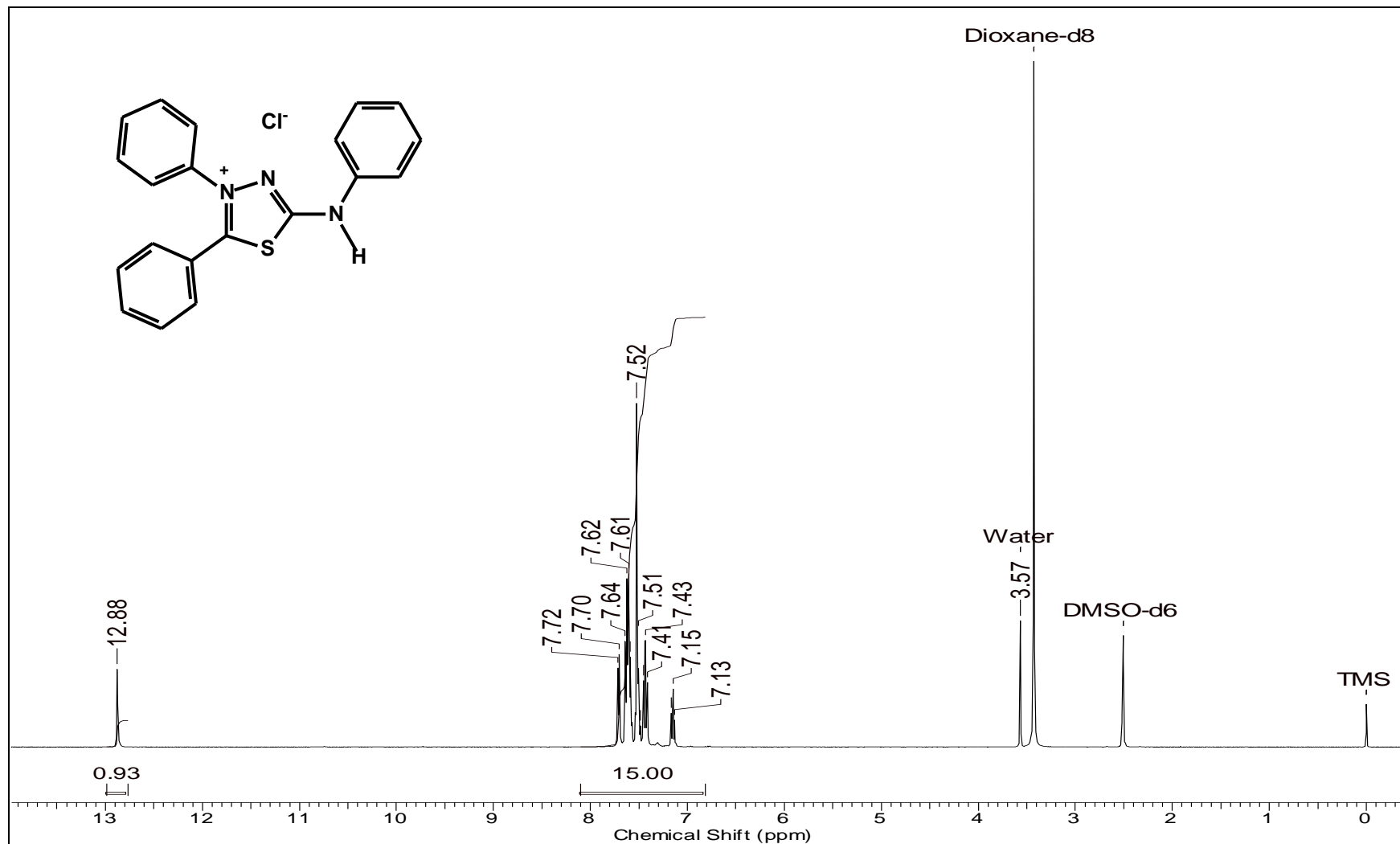
9.3. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) da 1,4-difeniltiossemicarbazida



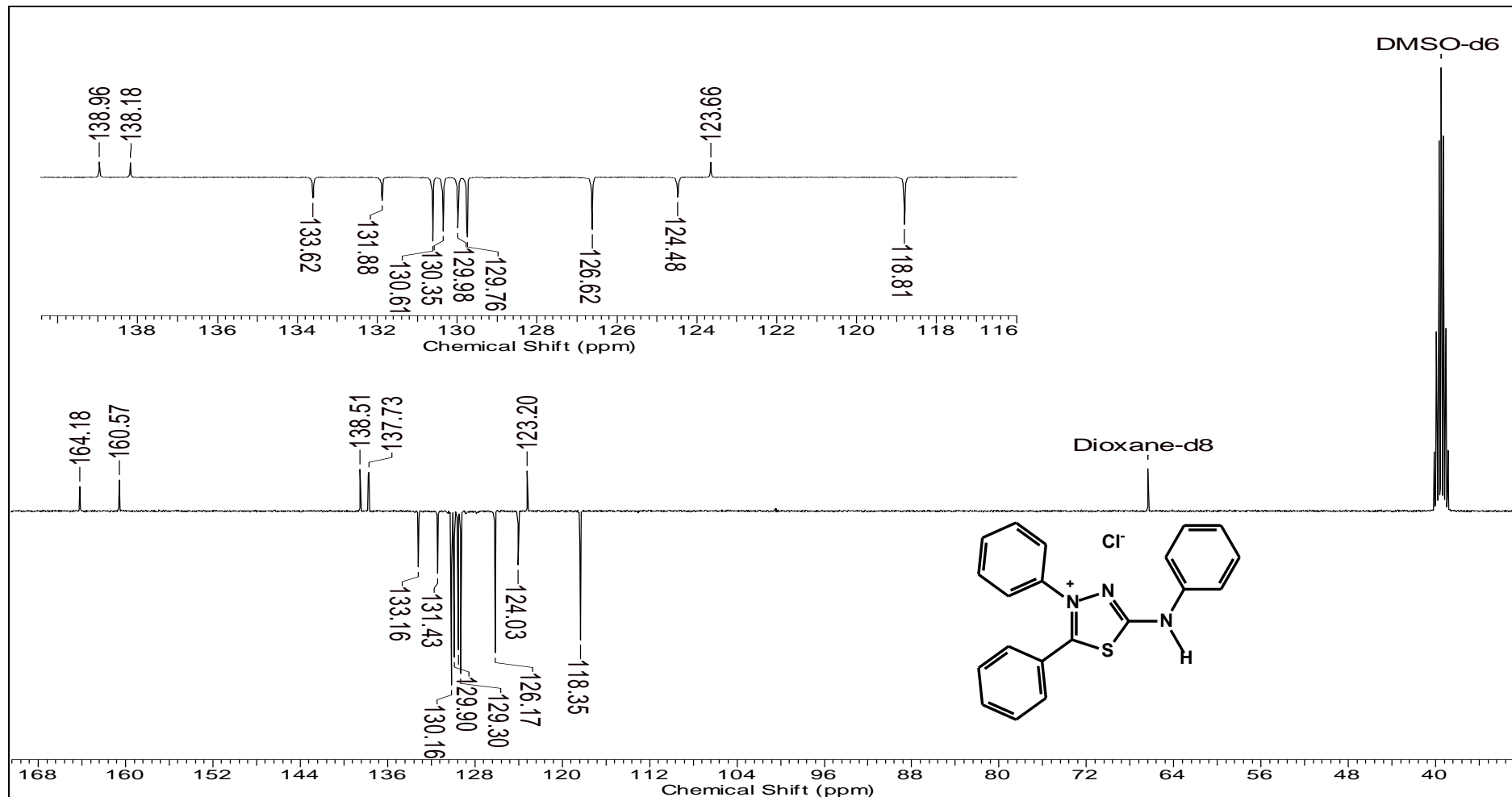
9.4. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



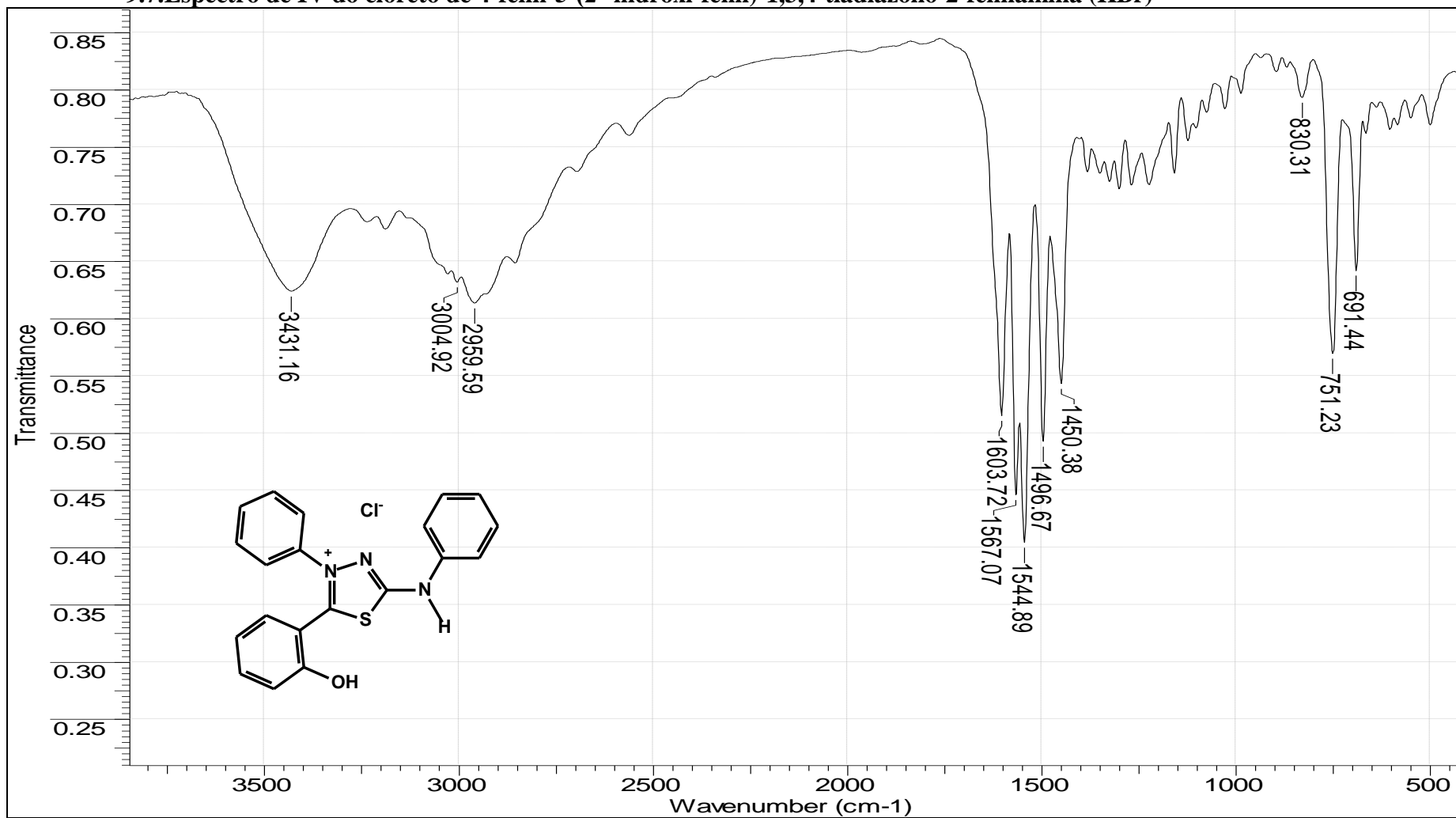
9.5. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



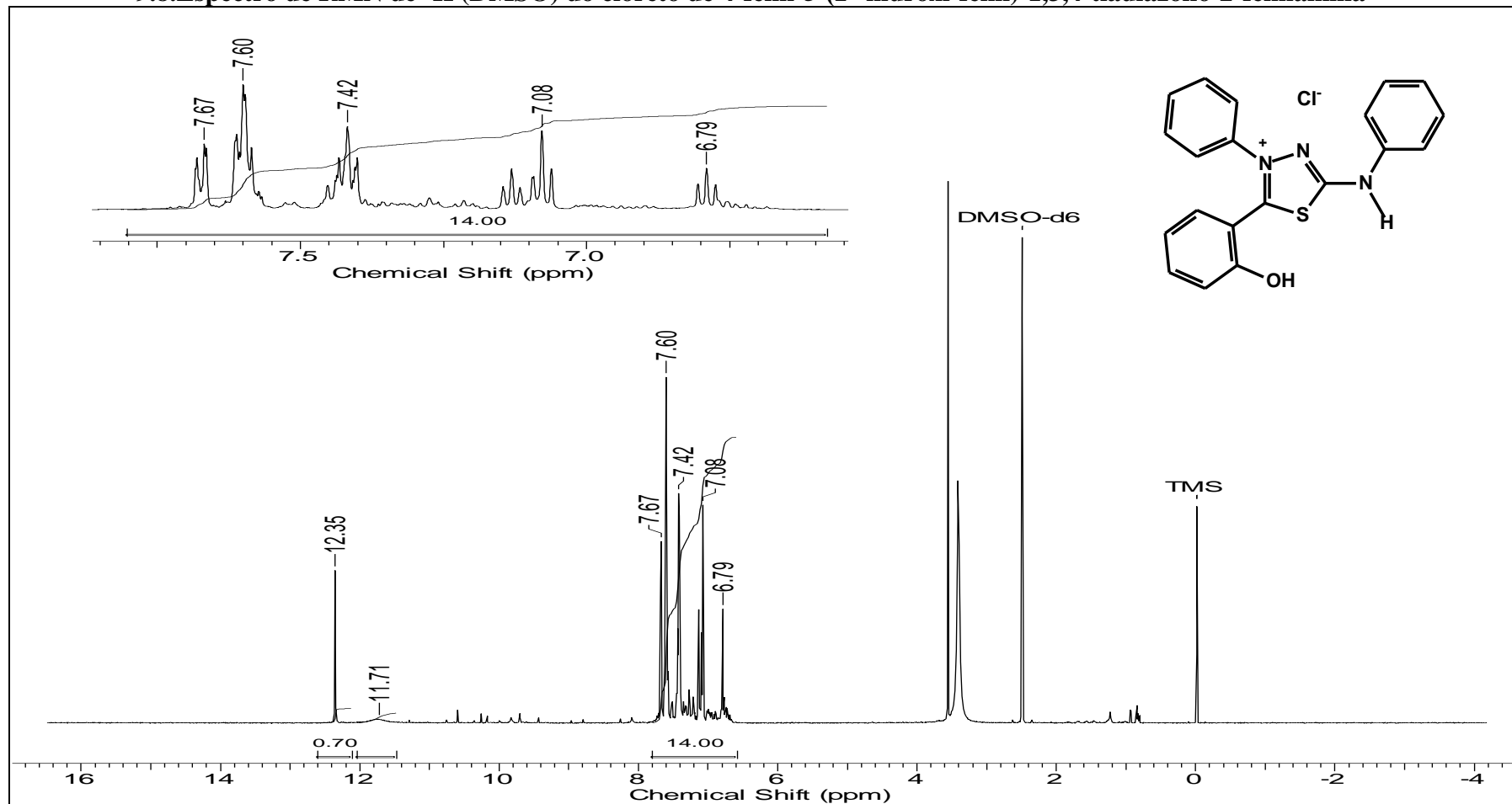
9.6. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



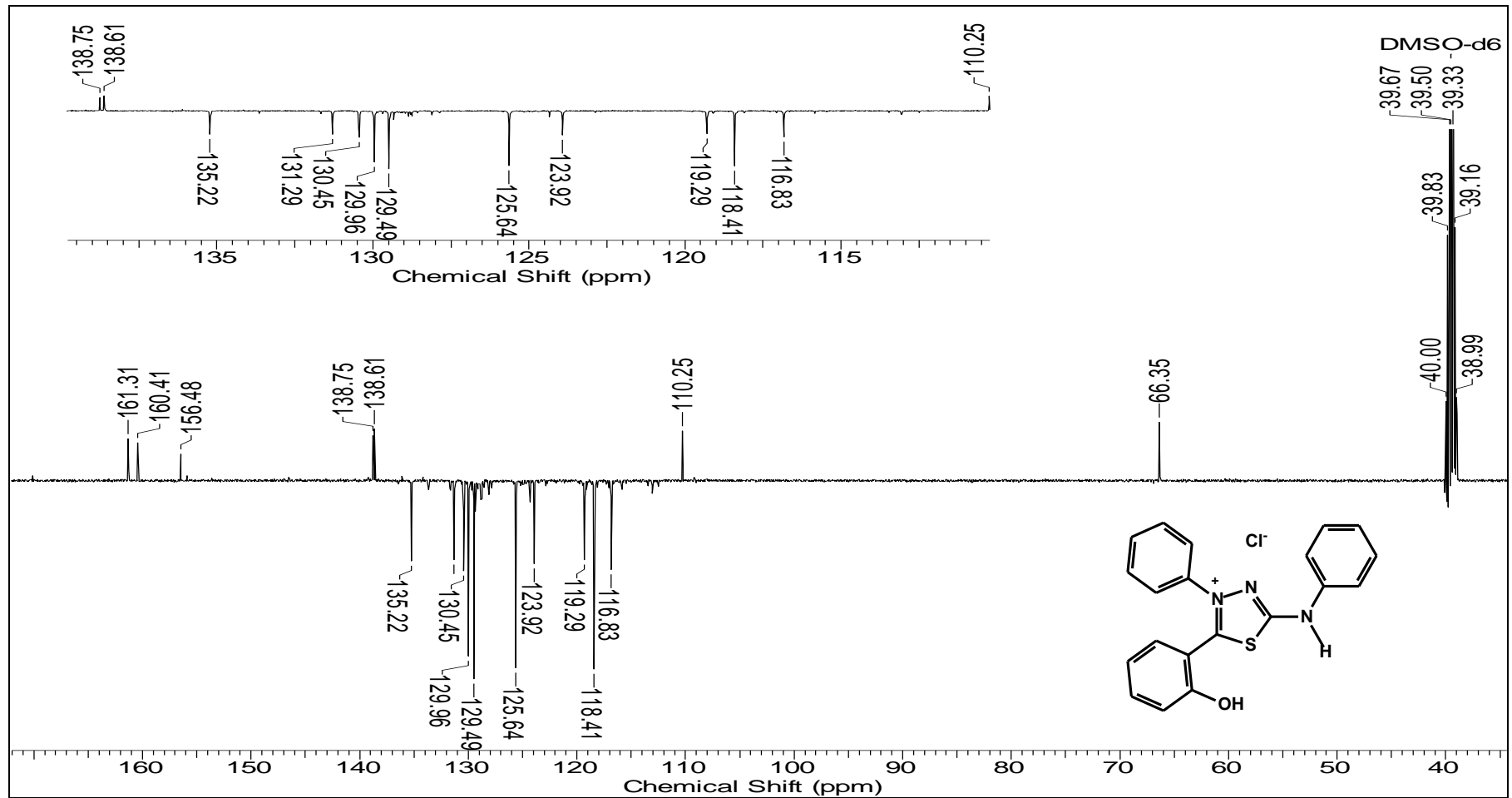
9.7. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



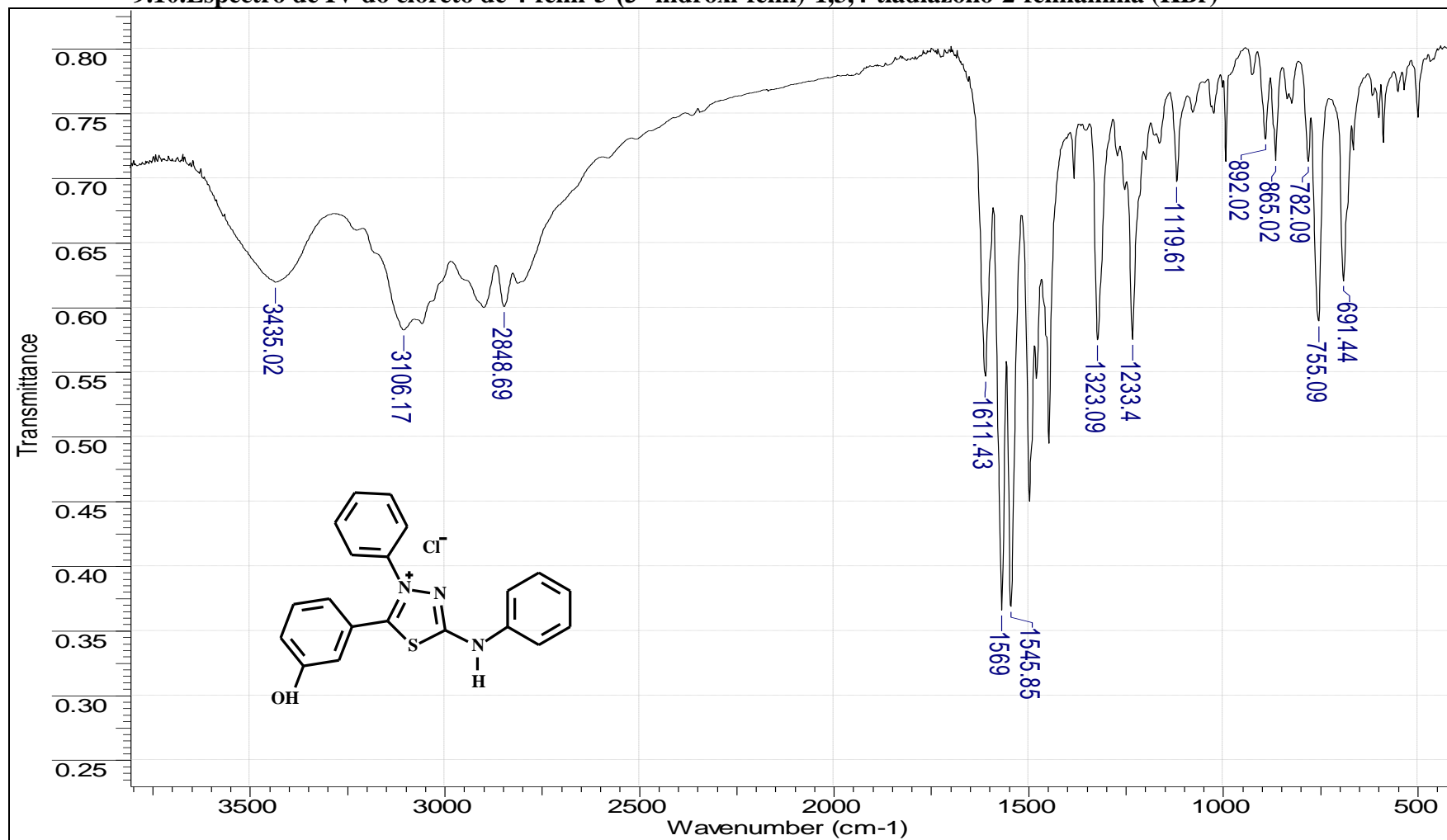
9.8. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



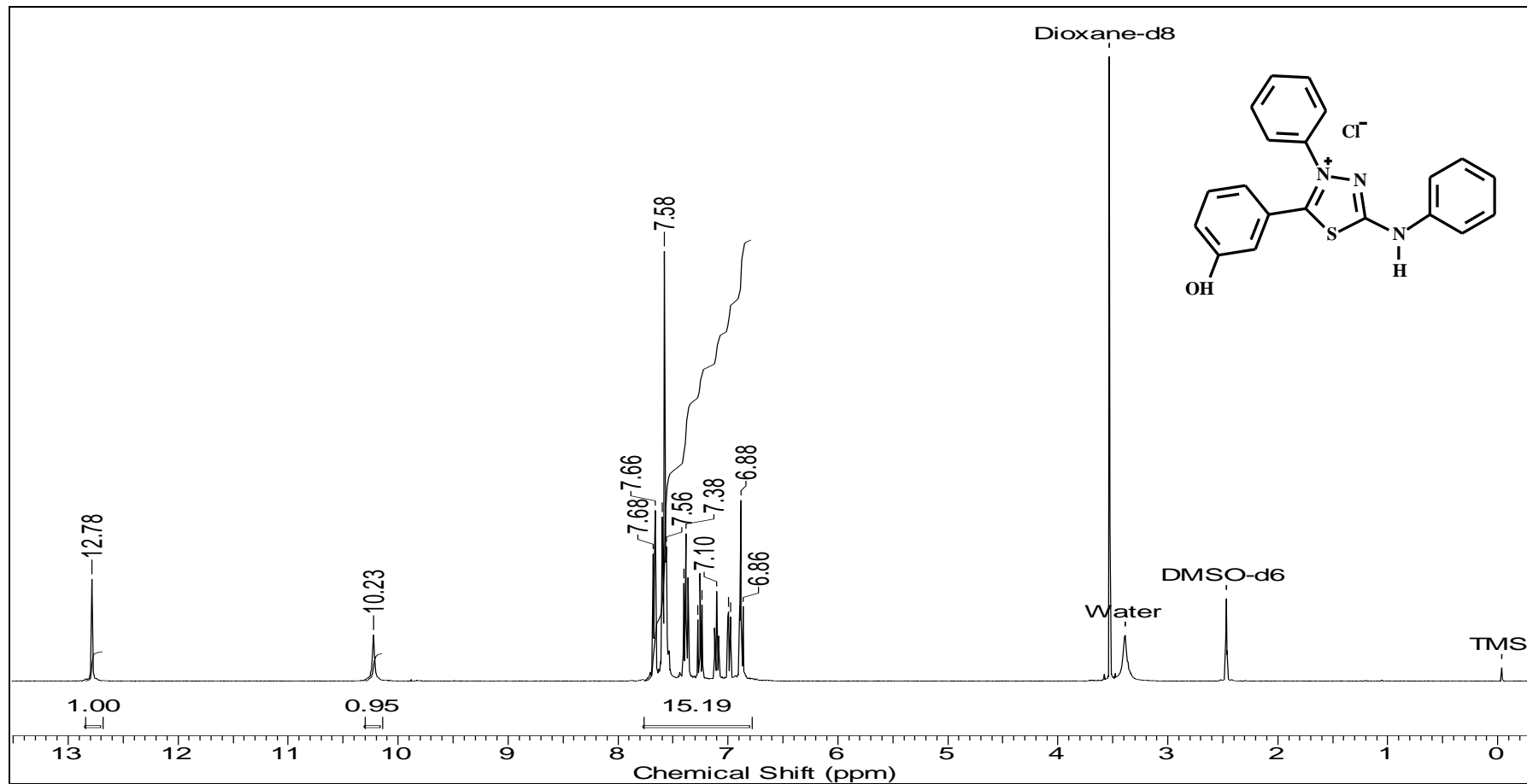
9.9. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



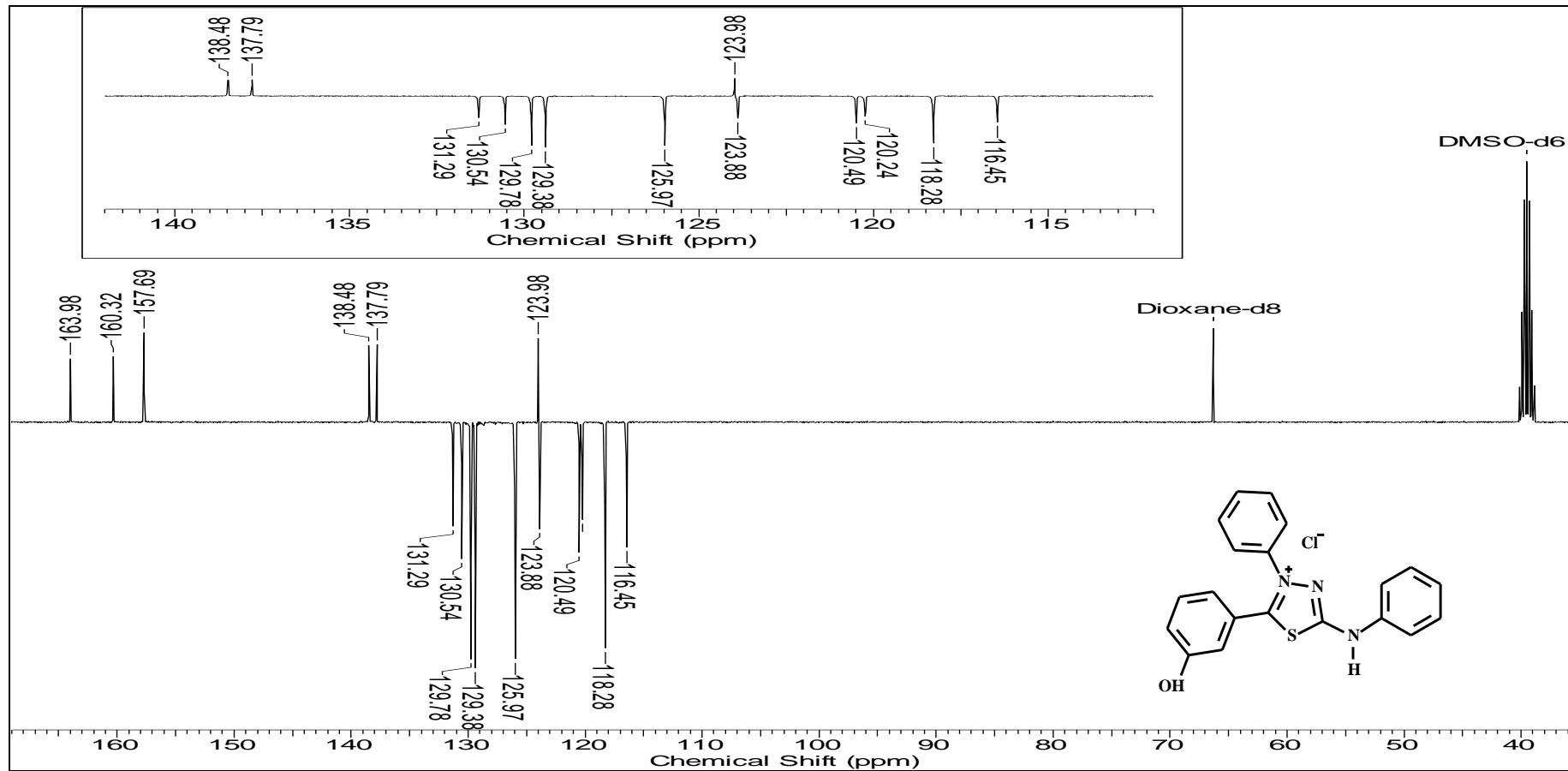
9.10. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



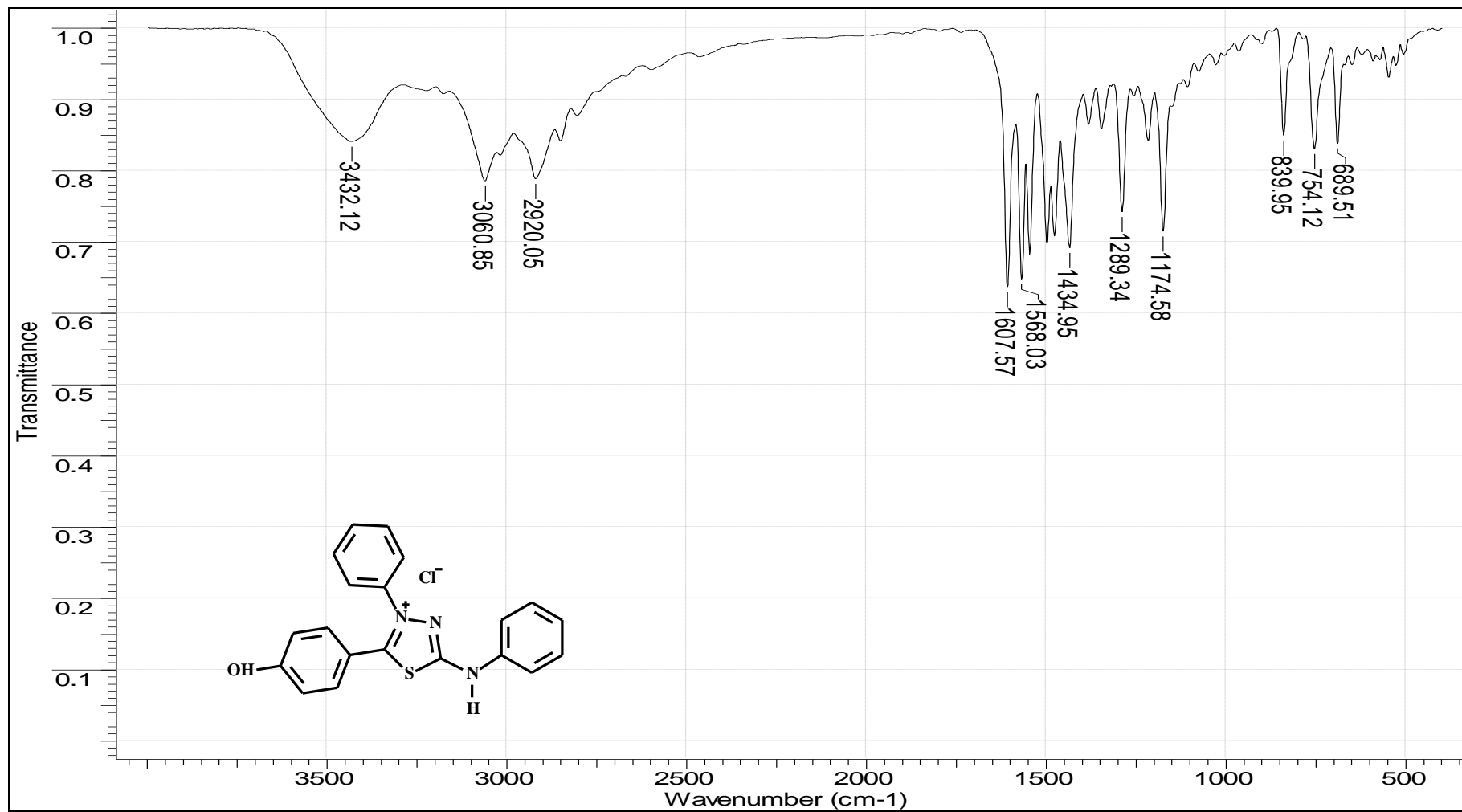
9.11. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



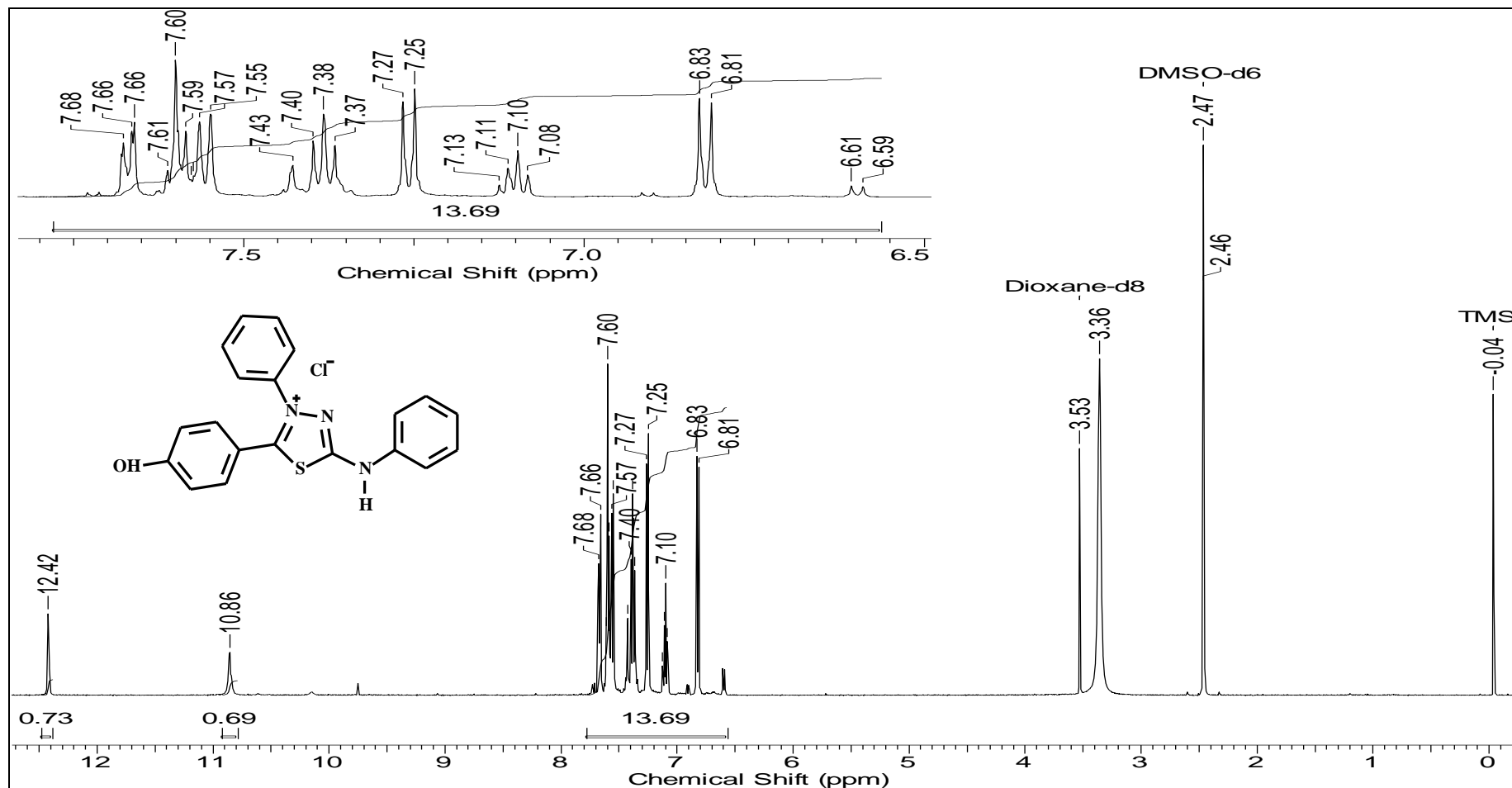
9.12. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



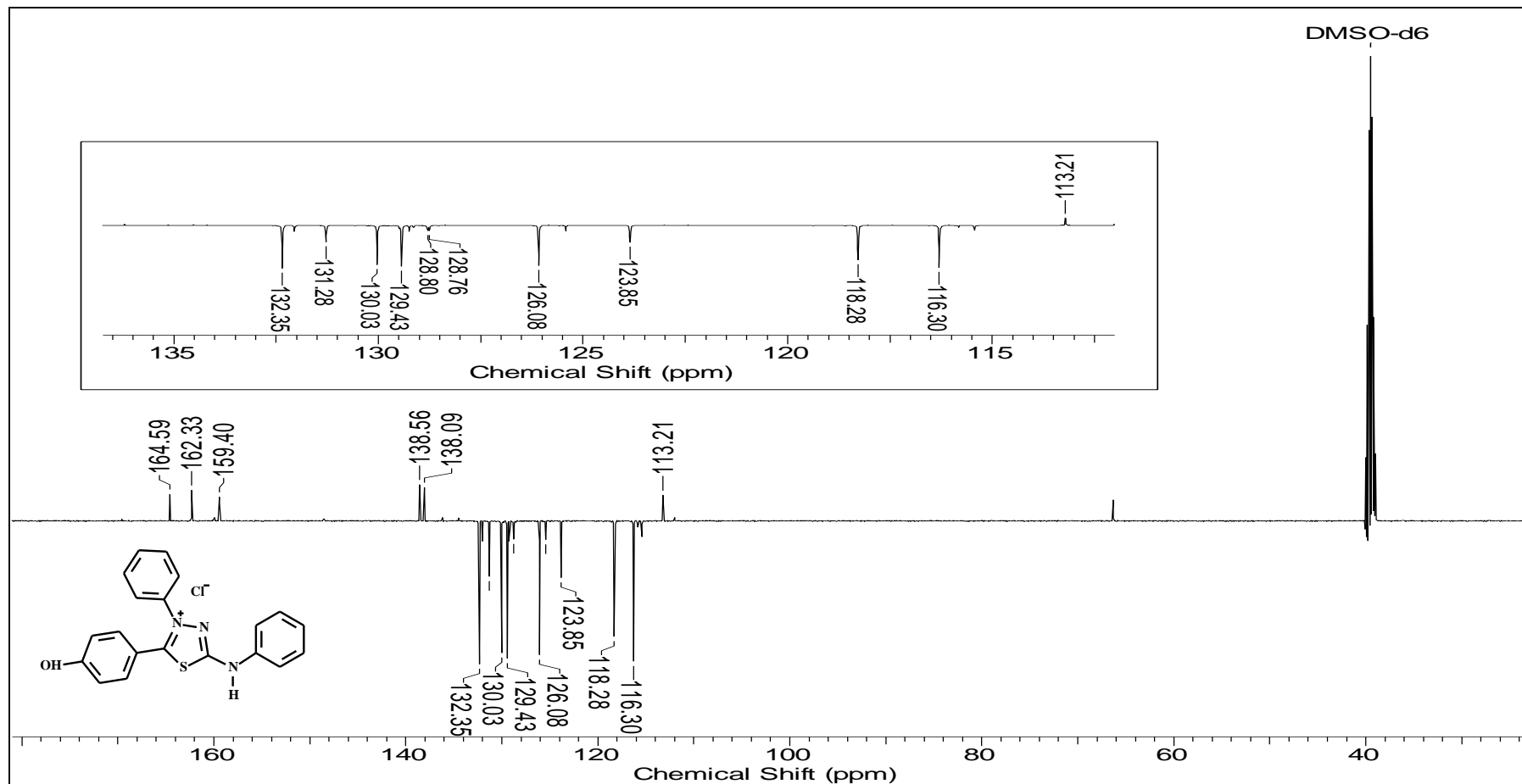
9.13. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



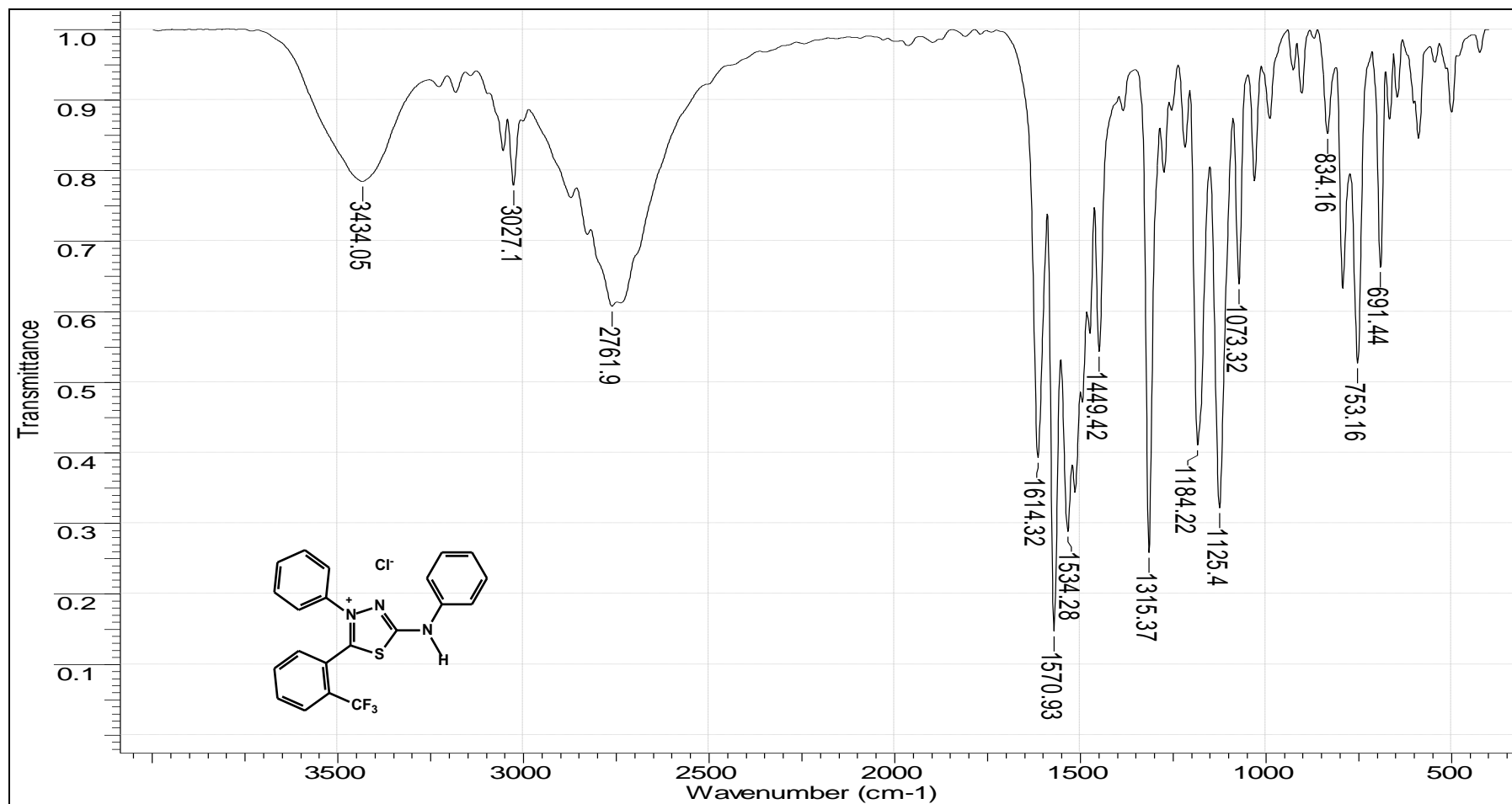
9.14. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



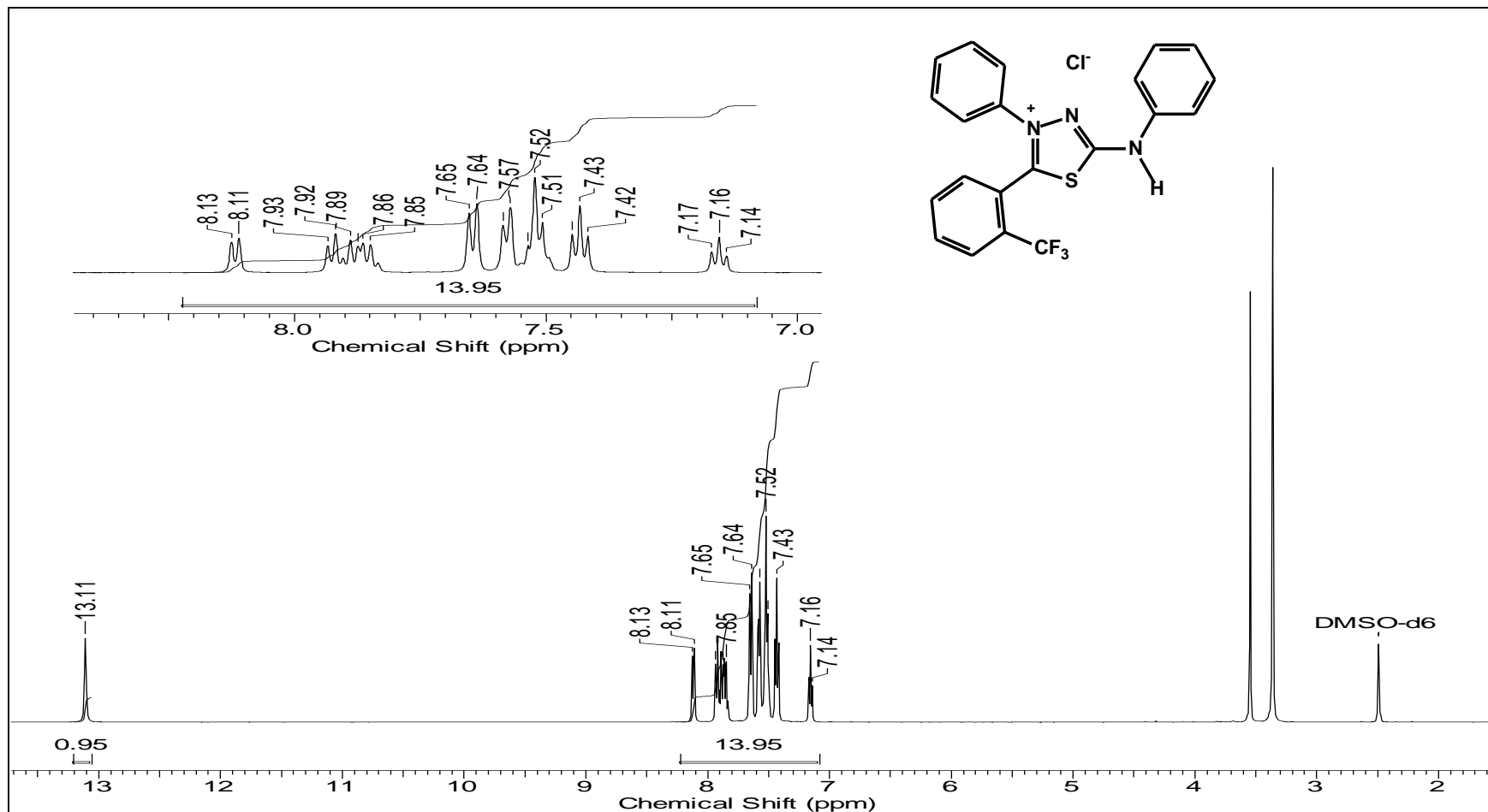
9.15. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-hidroxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



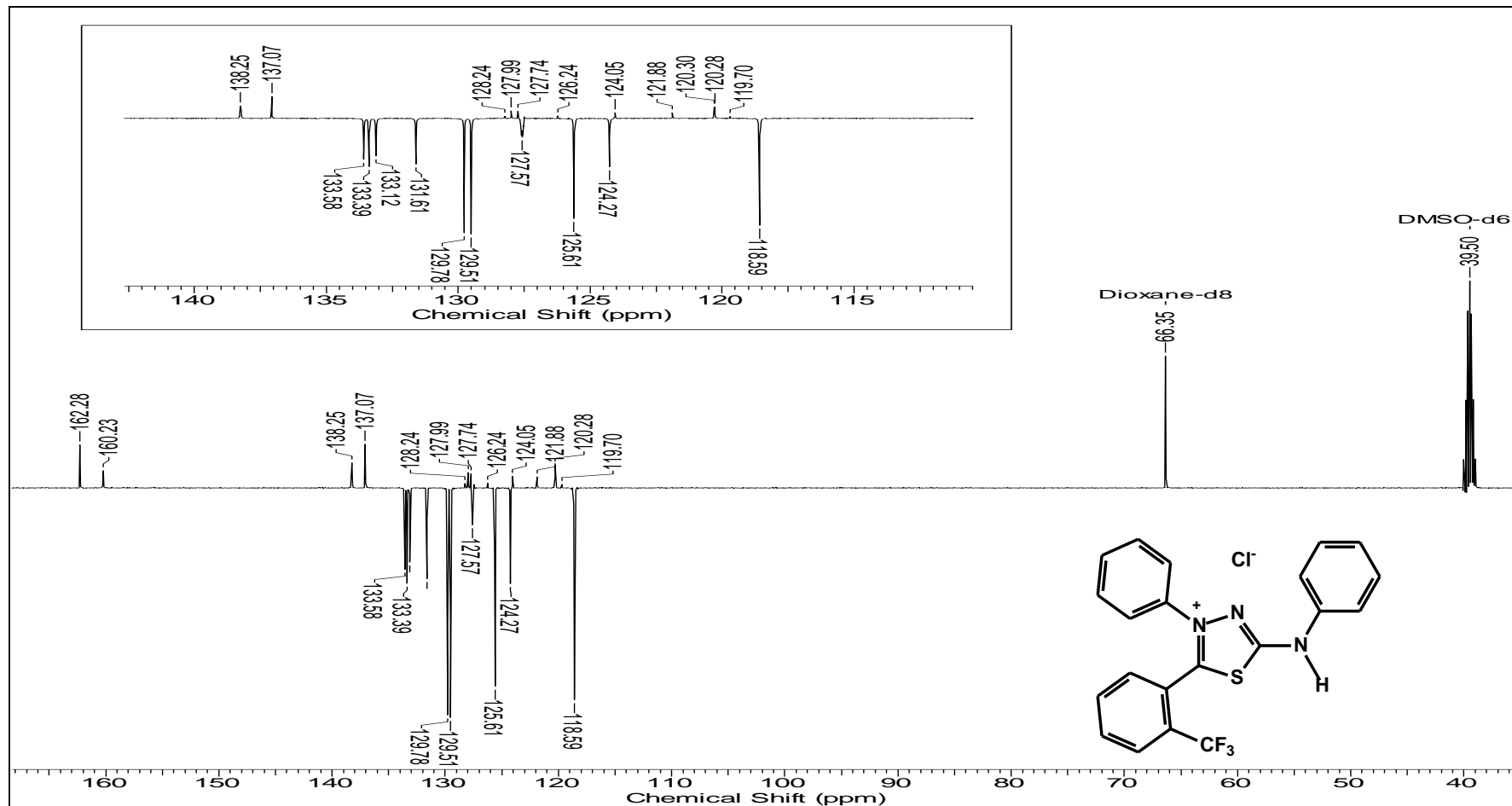
9.16. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



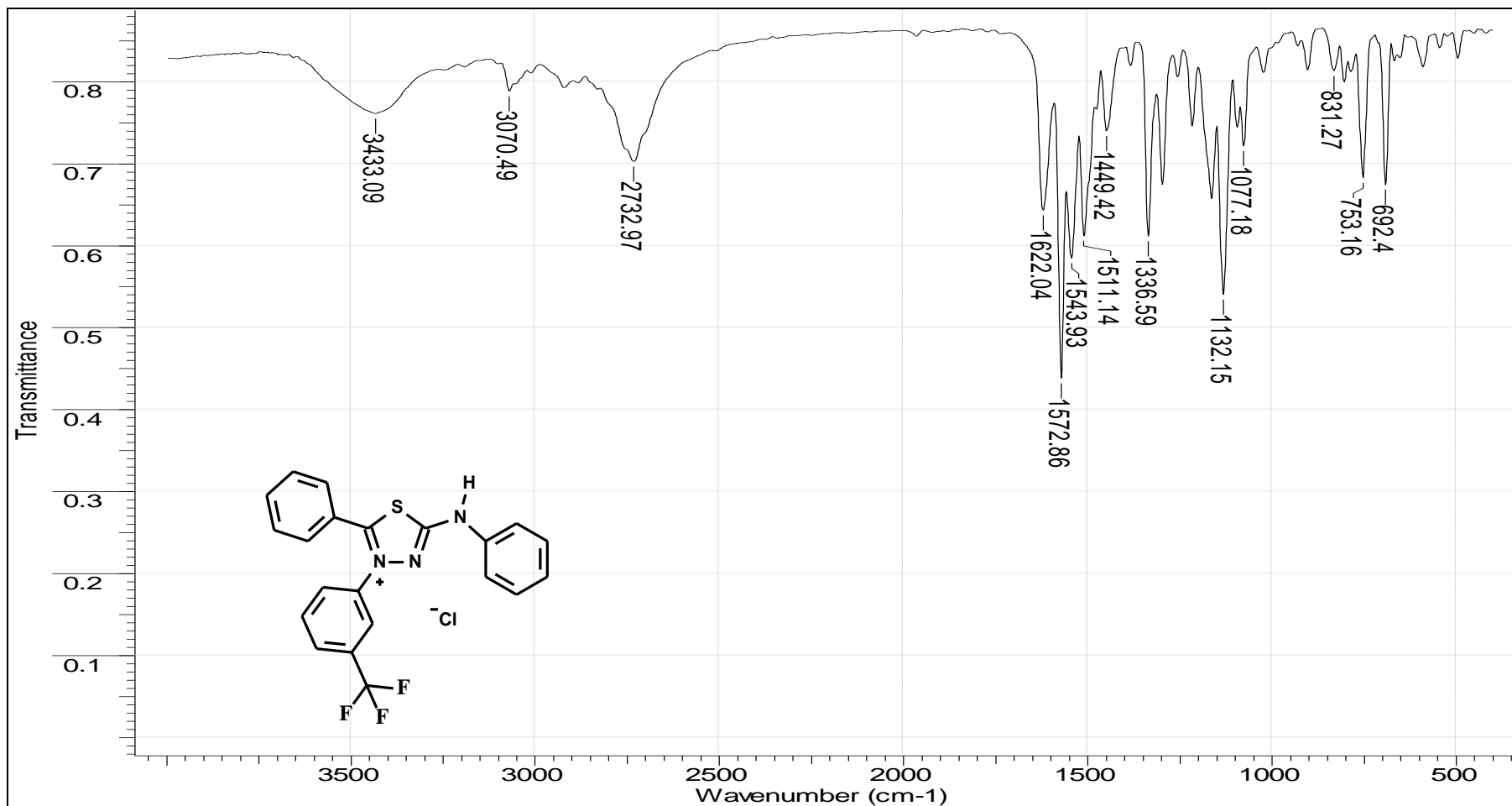
9.17. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



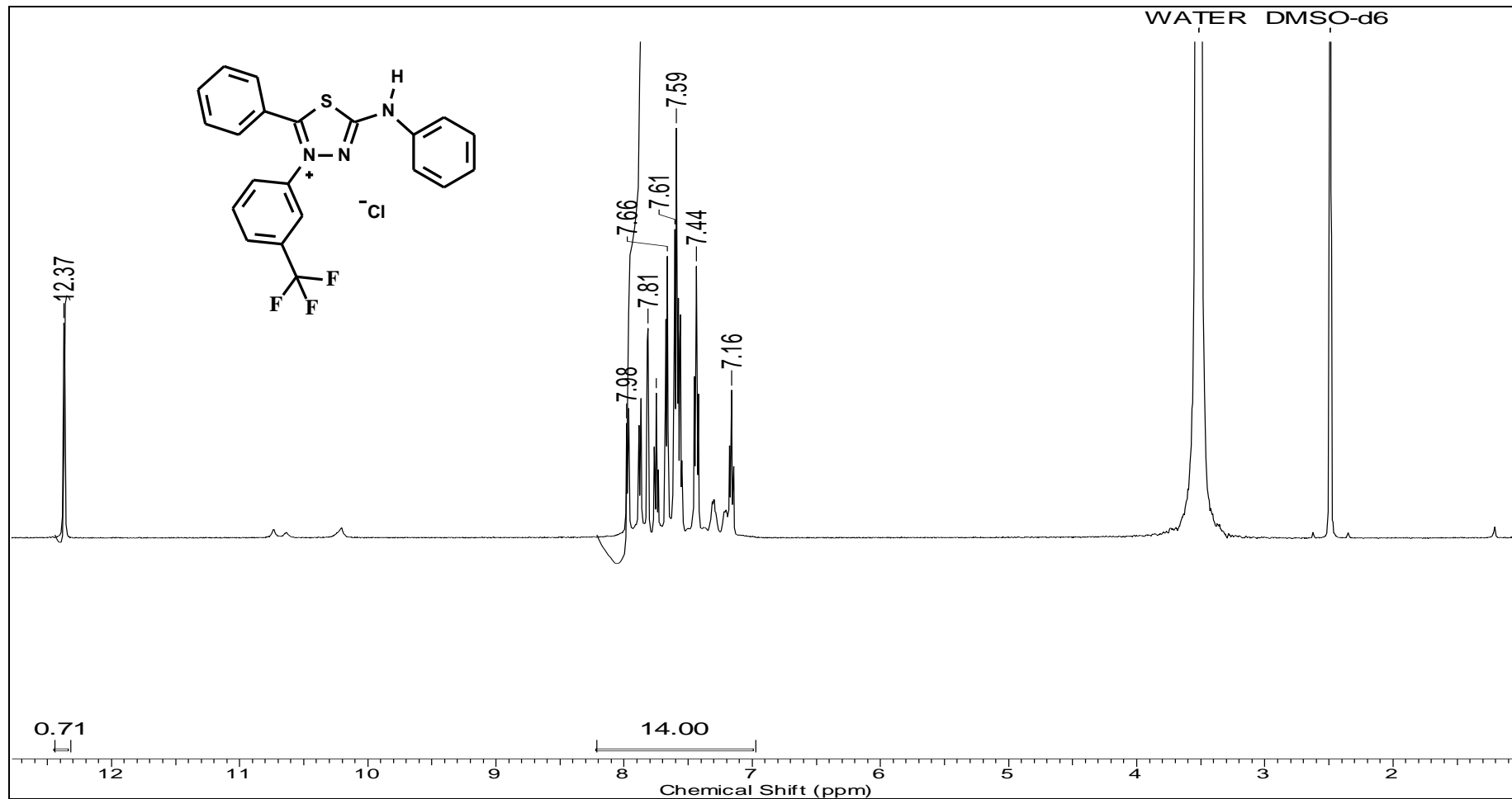
9.18. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



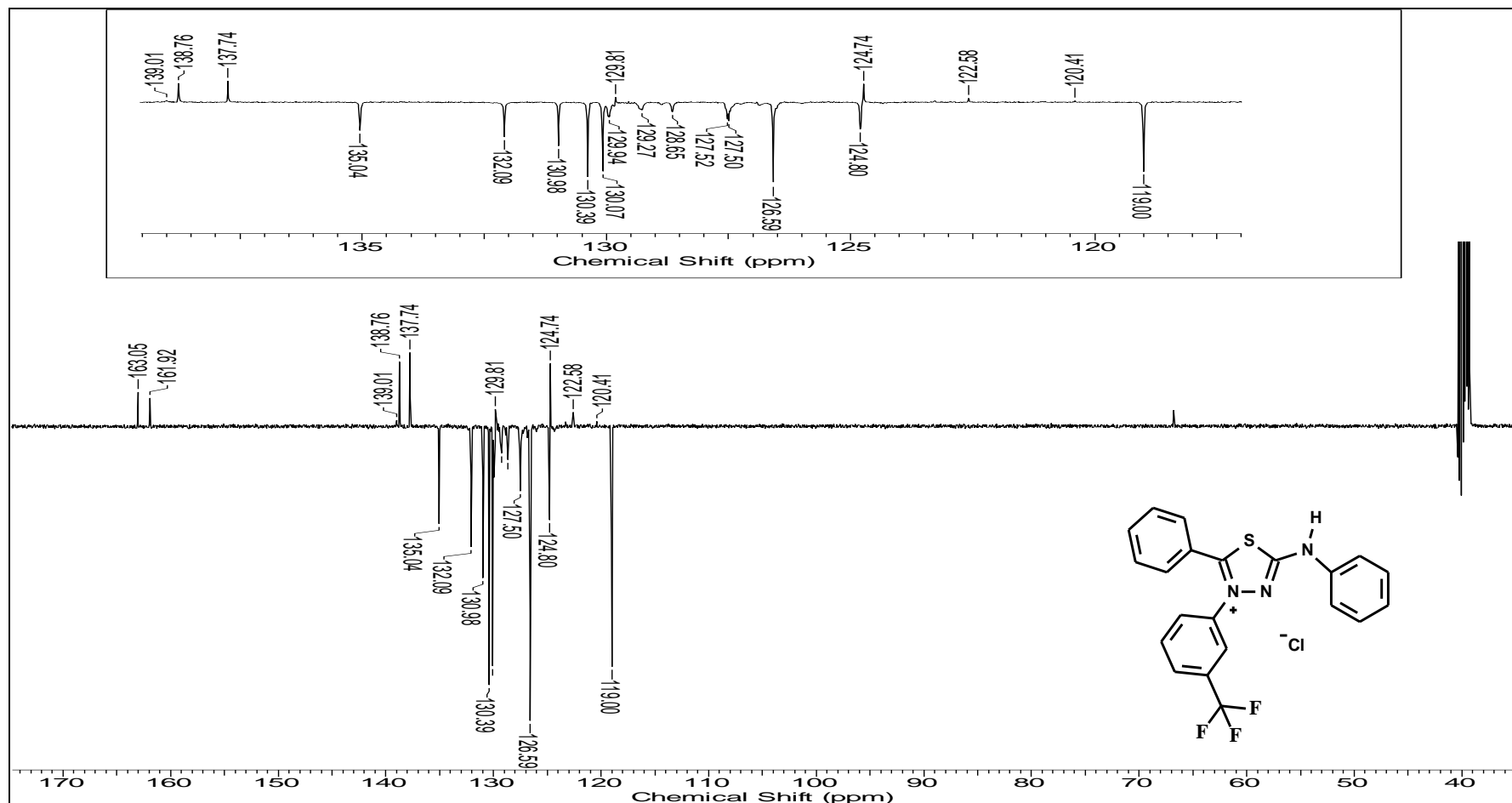
9.19. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



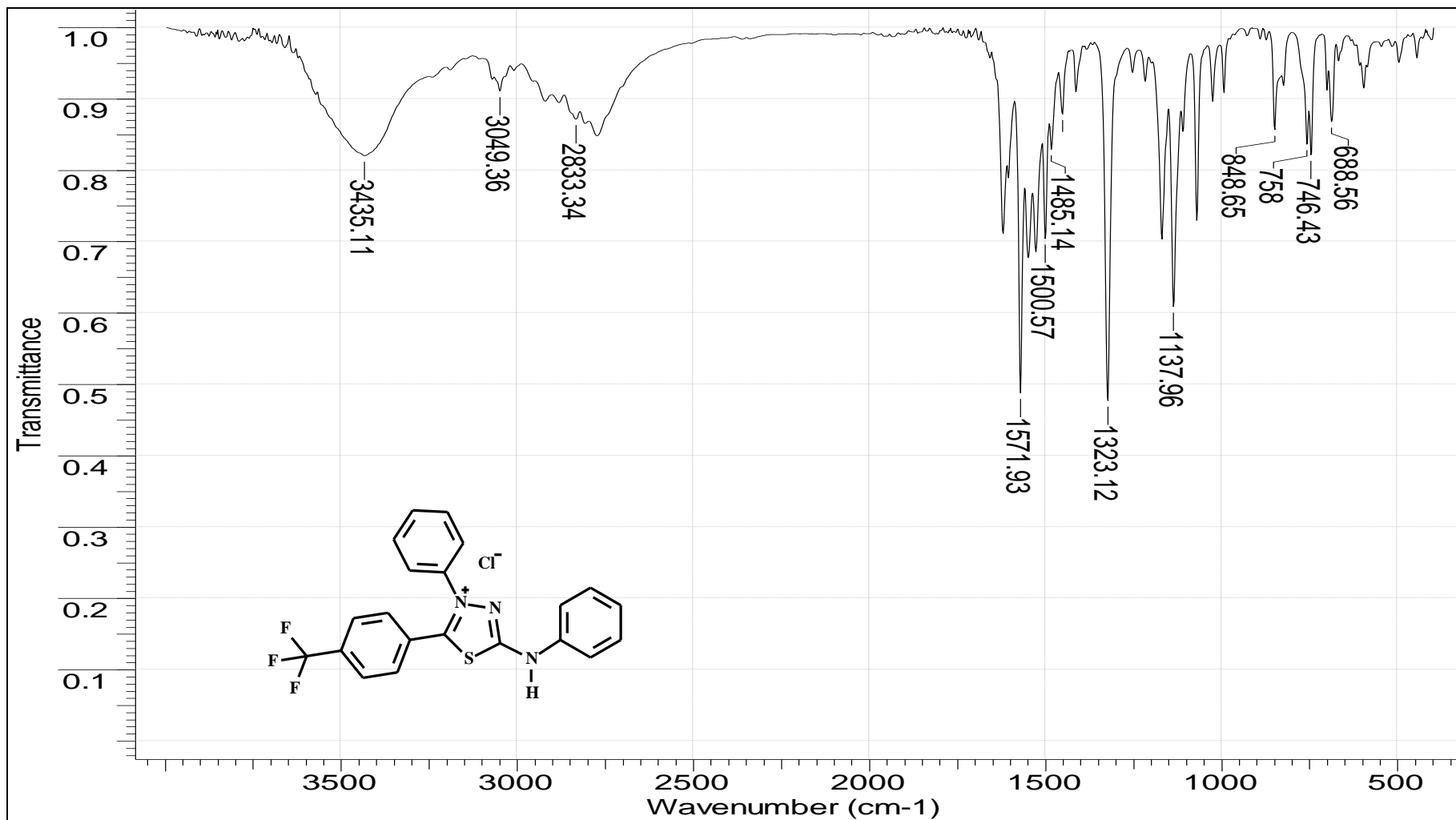
9.20. Espectro de RMN de 1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



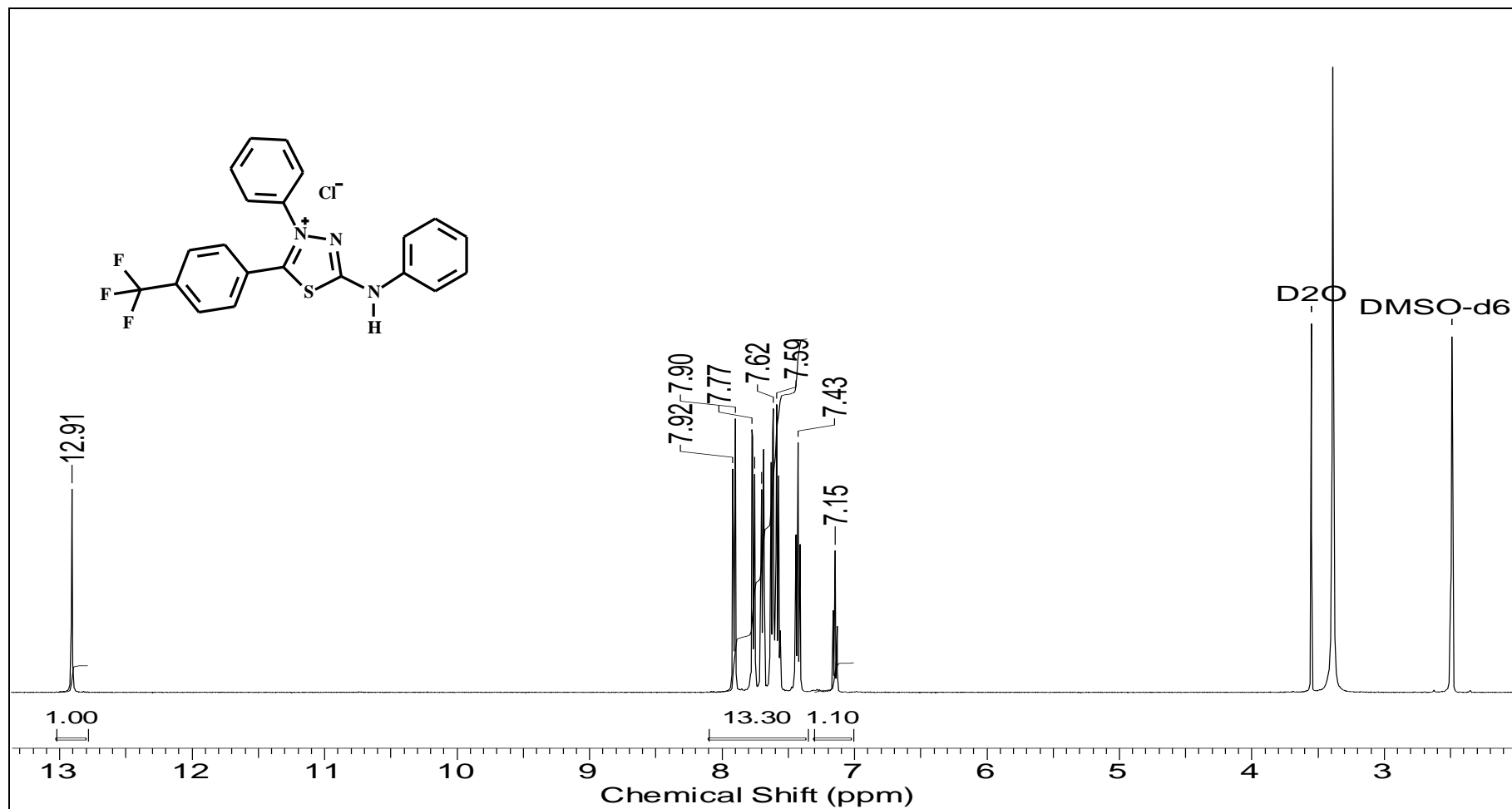
9.21. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



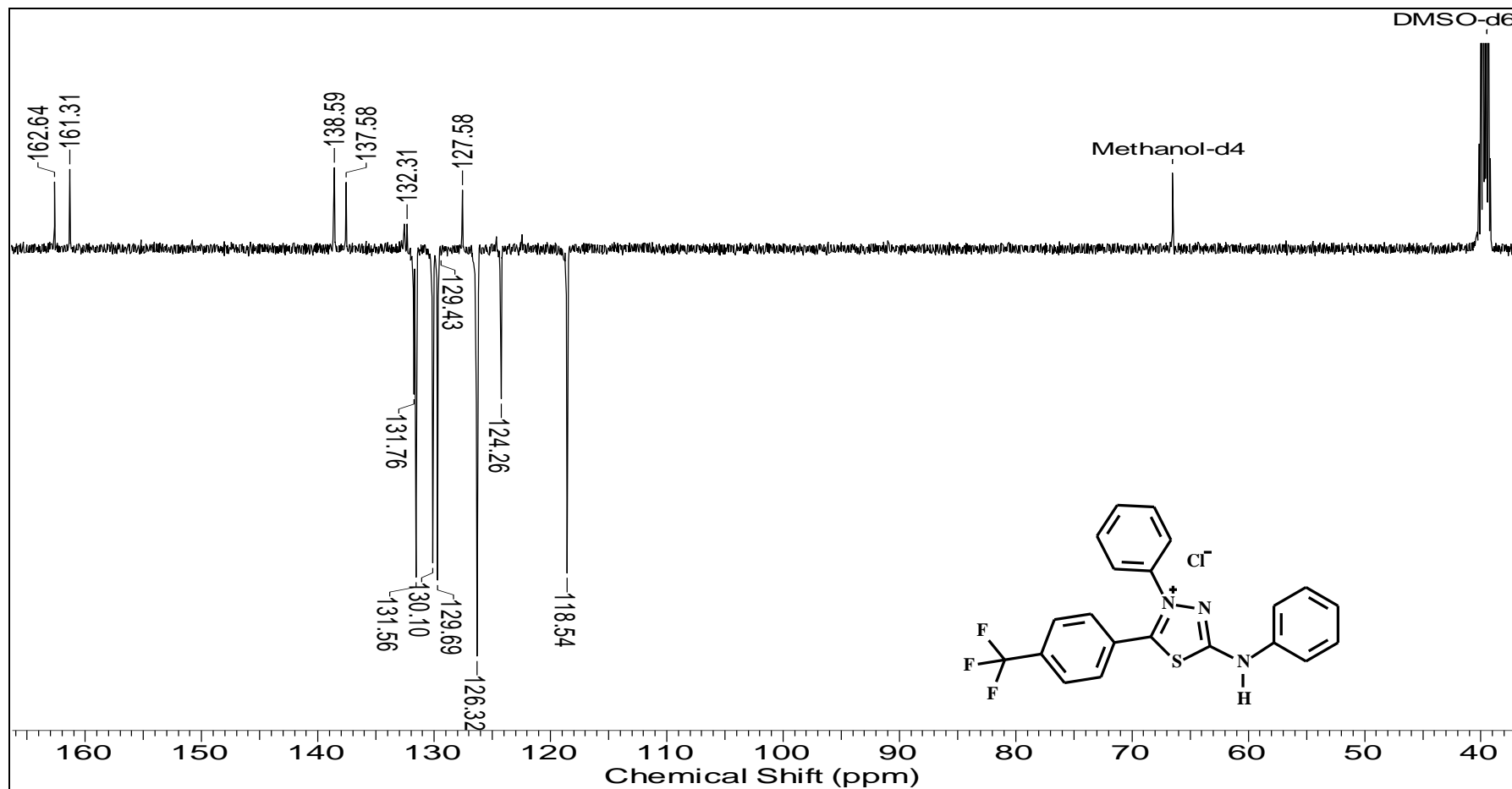
9.22. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



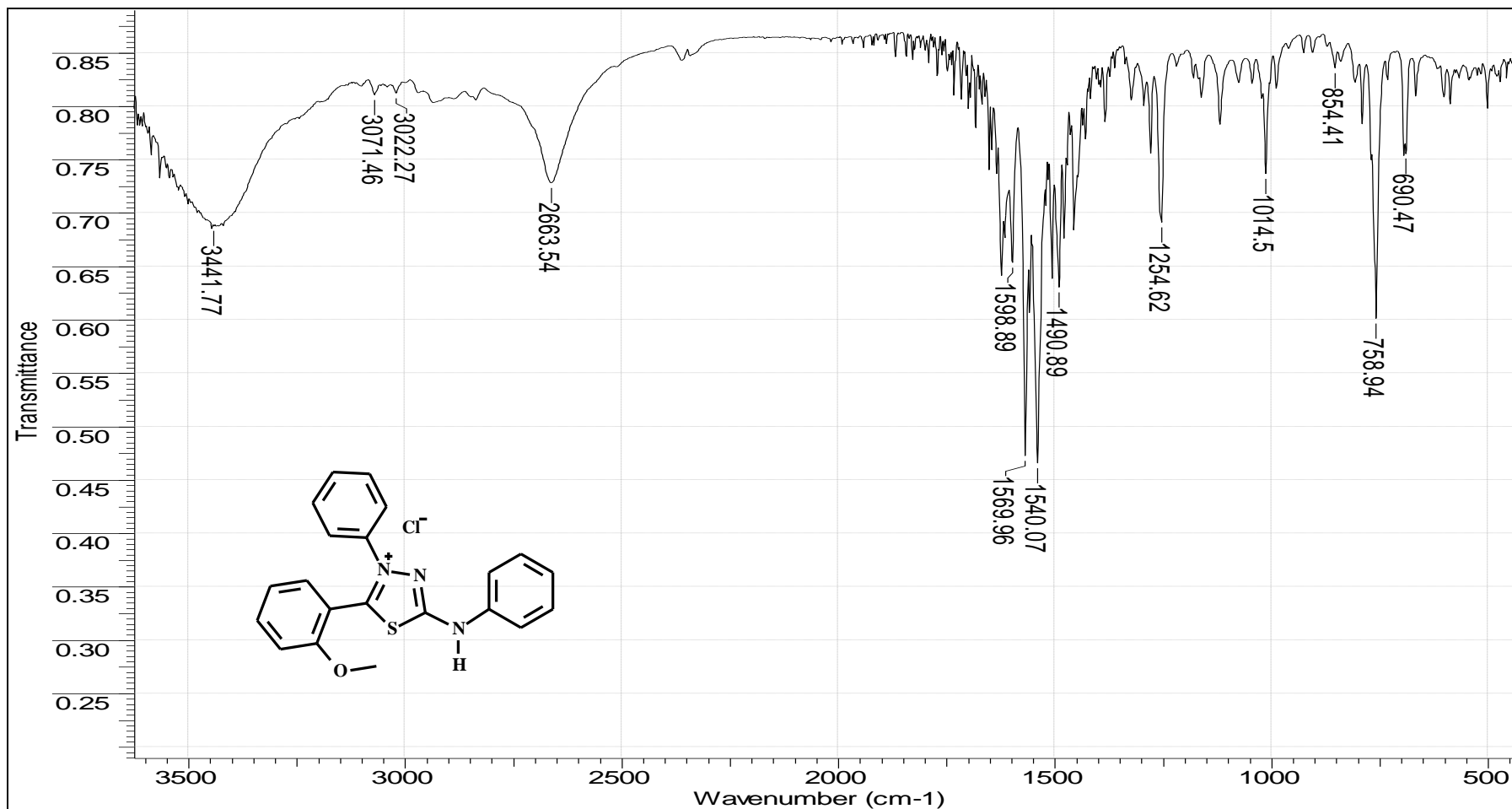
9.23. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



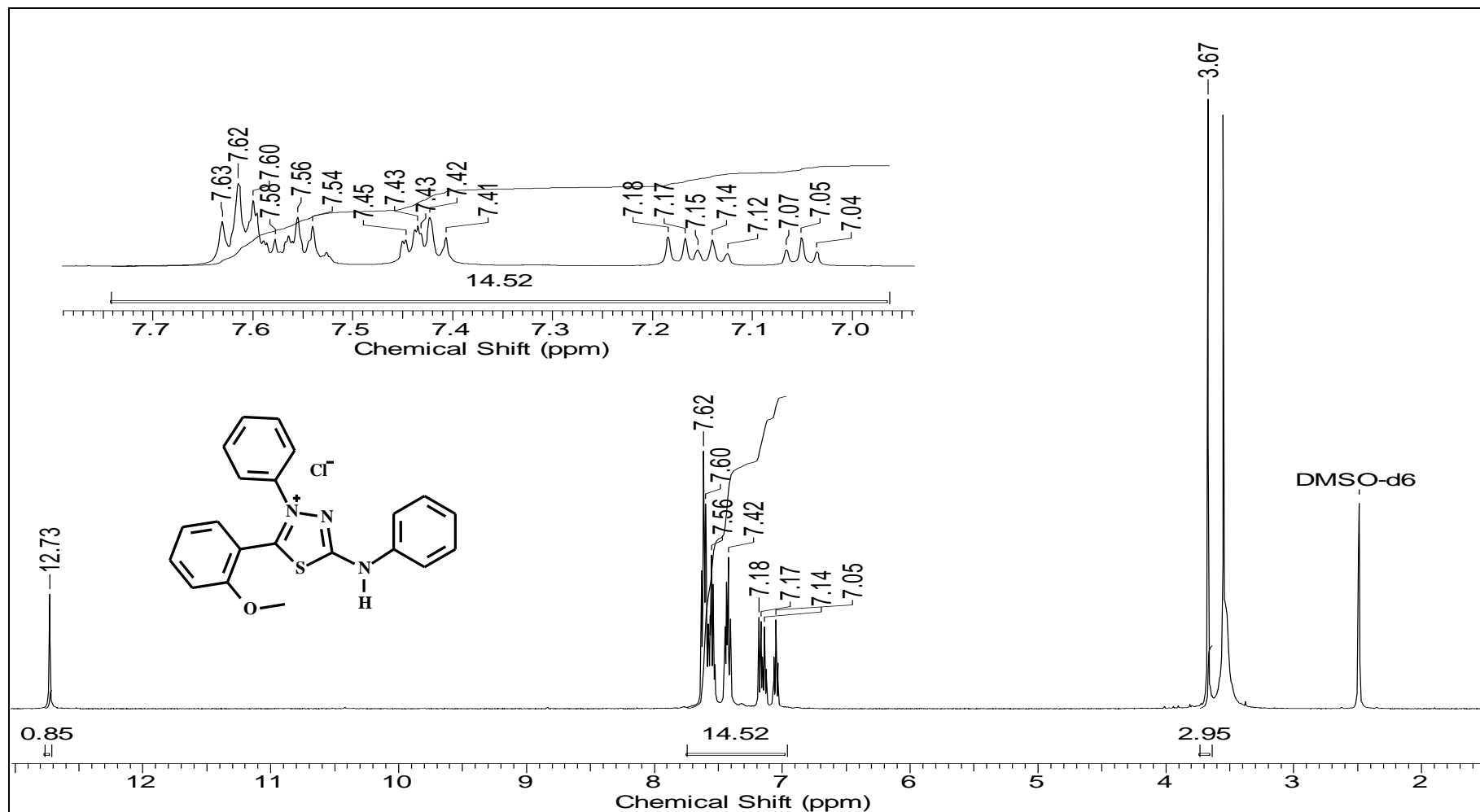
9.24. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



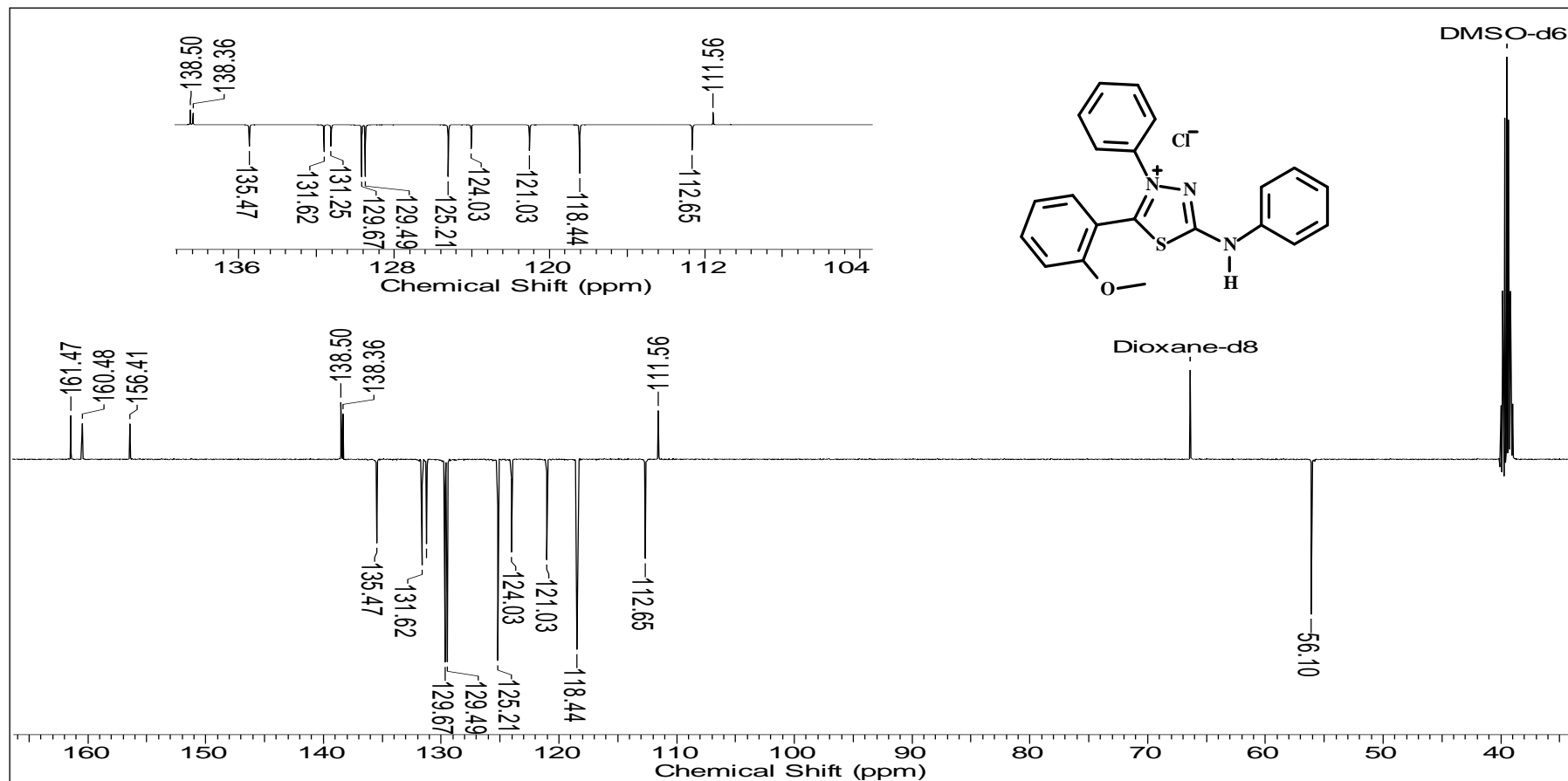
9.25. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



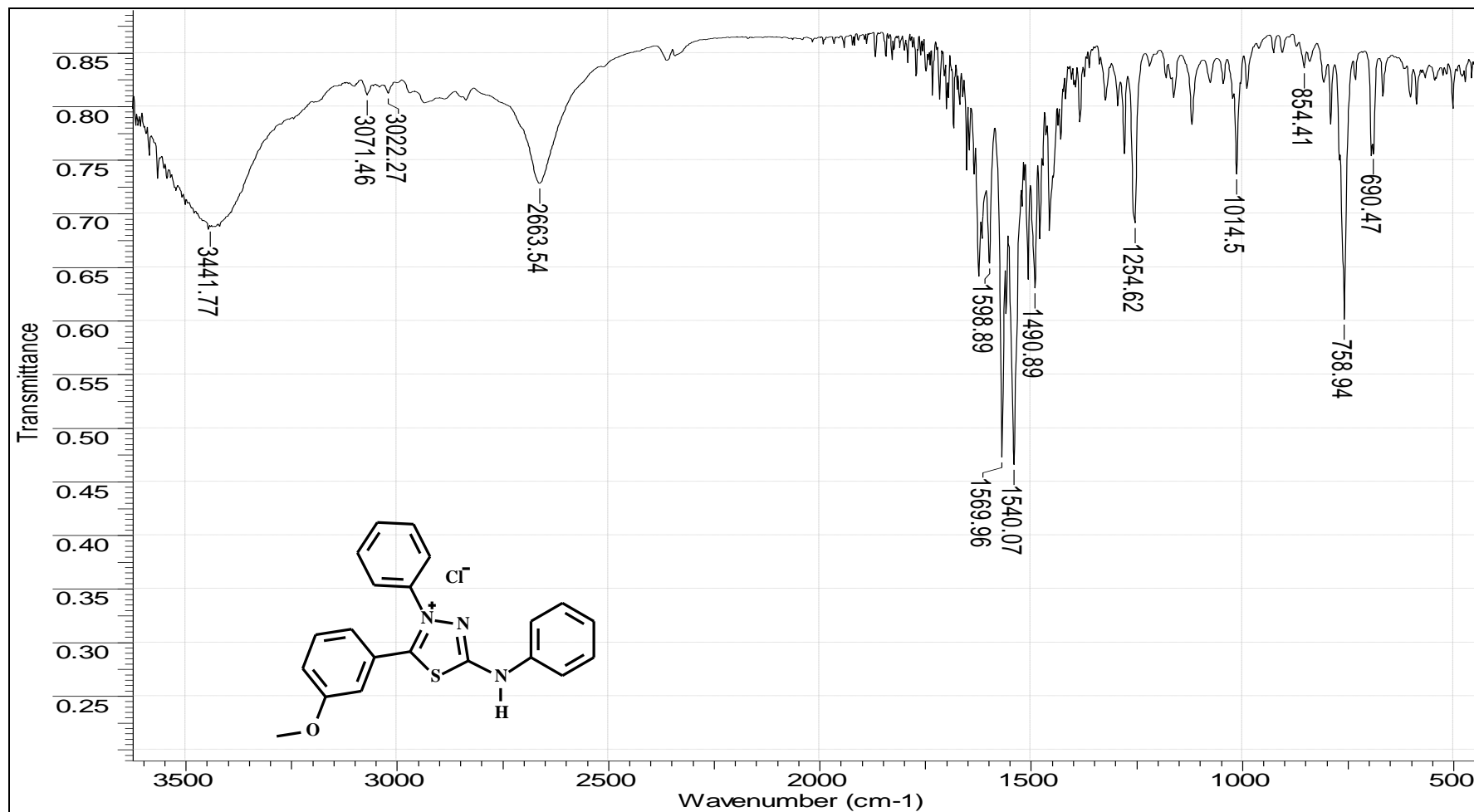
9.26. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



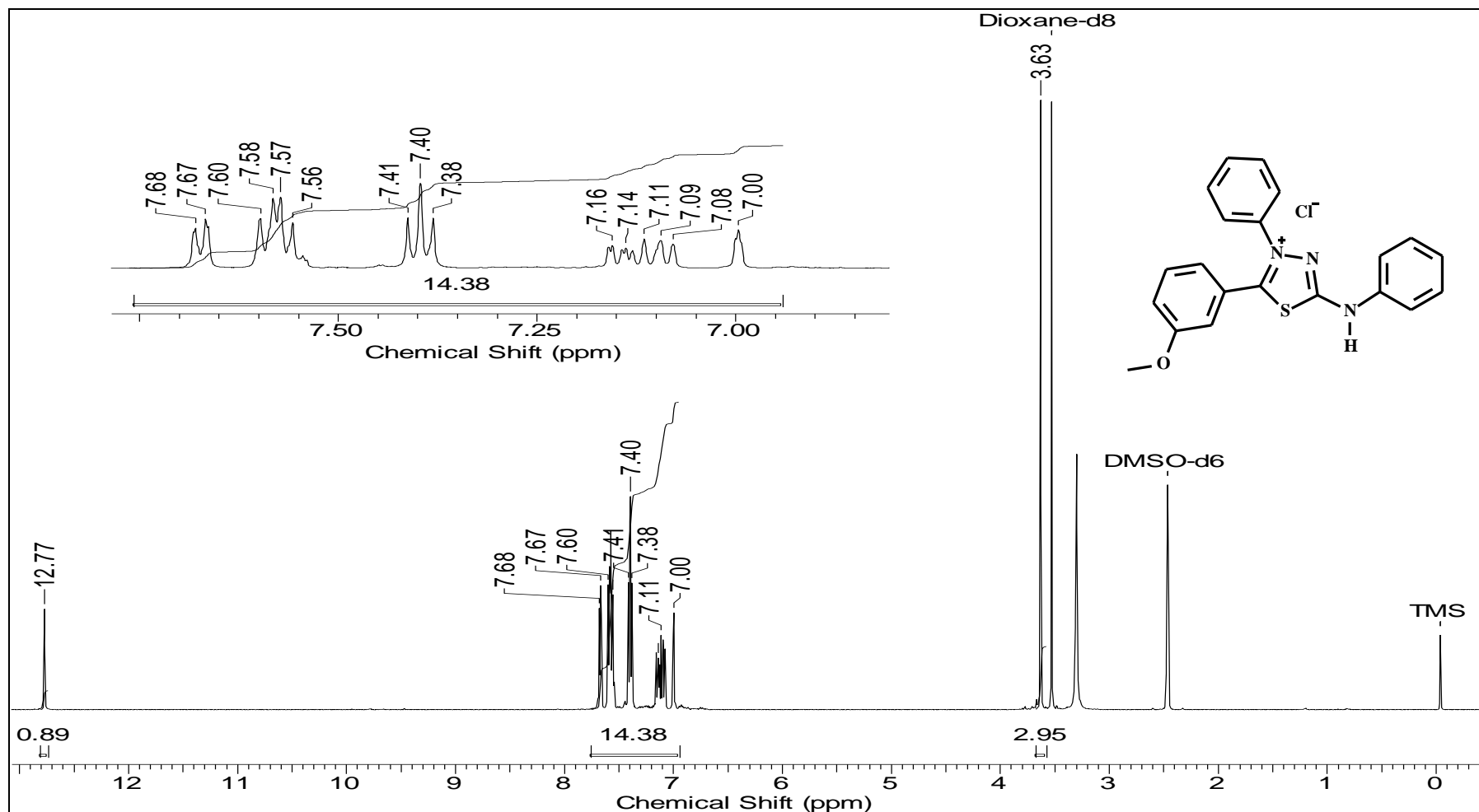
9.27. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



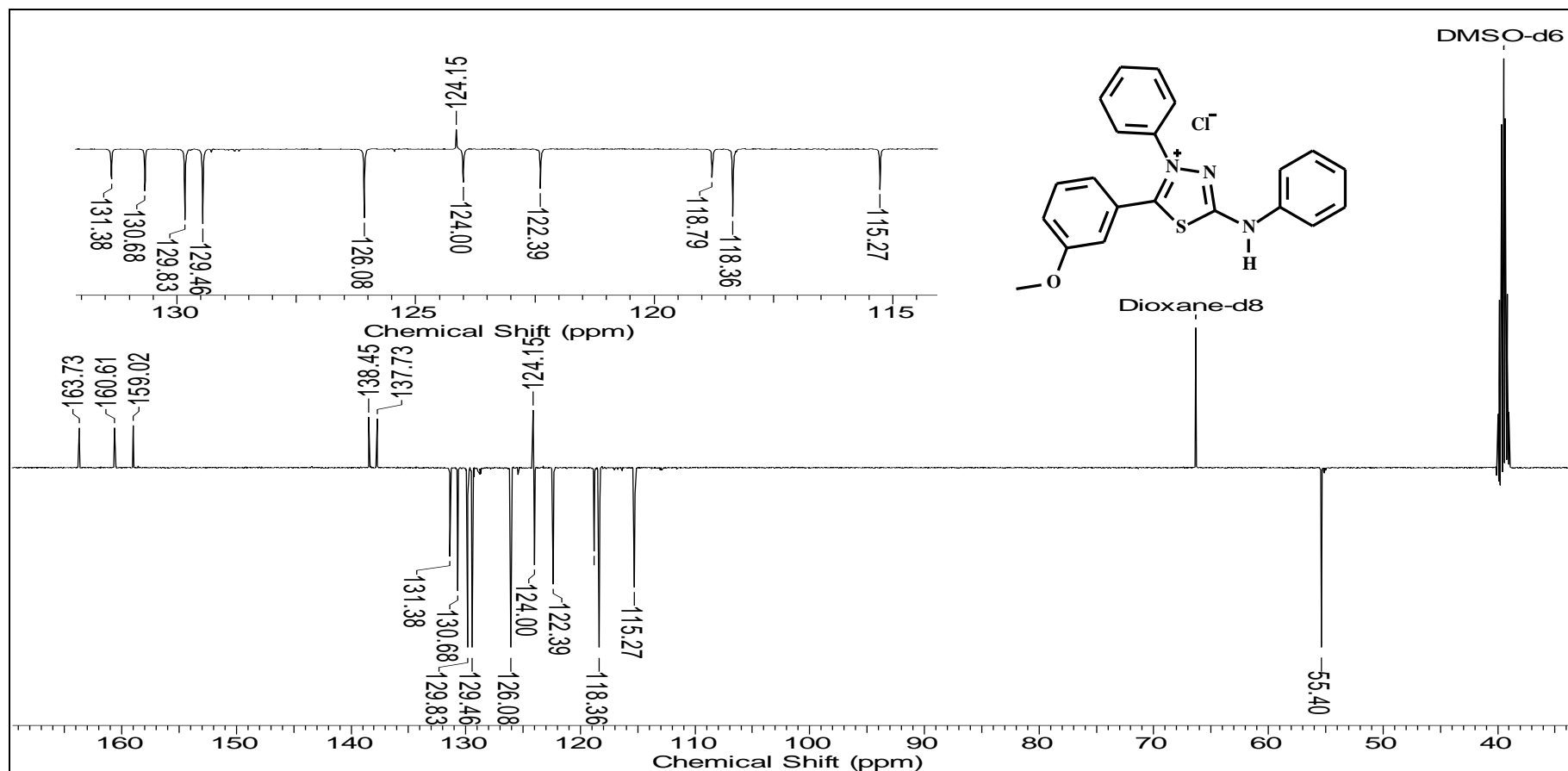
9.27. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metoxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



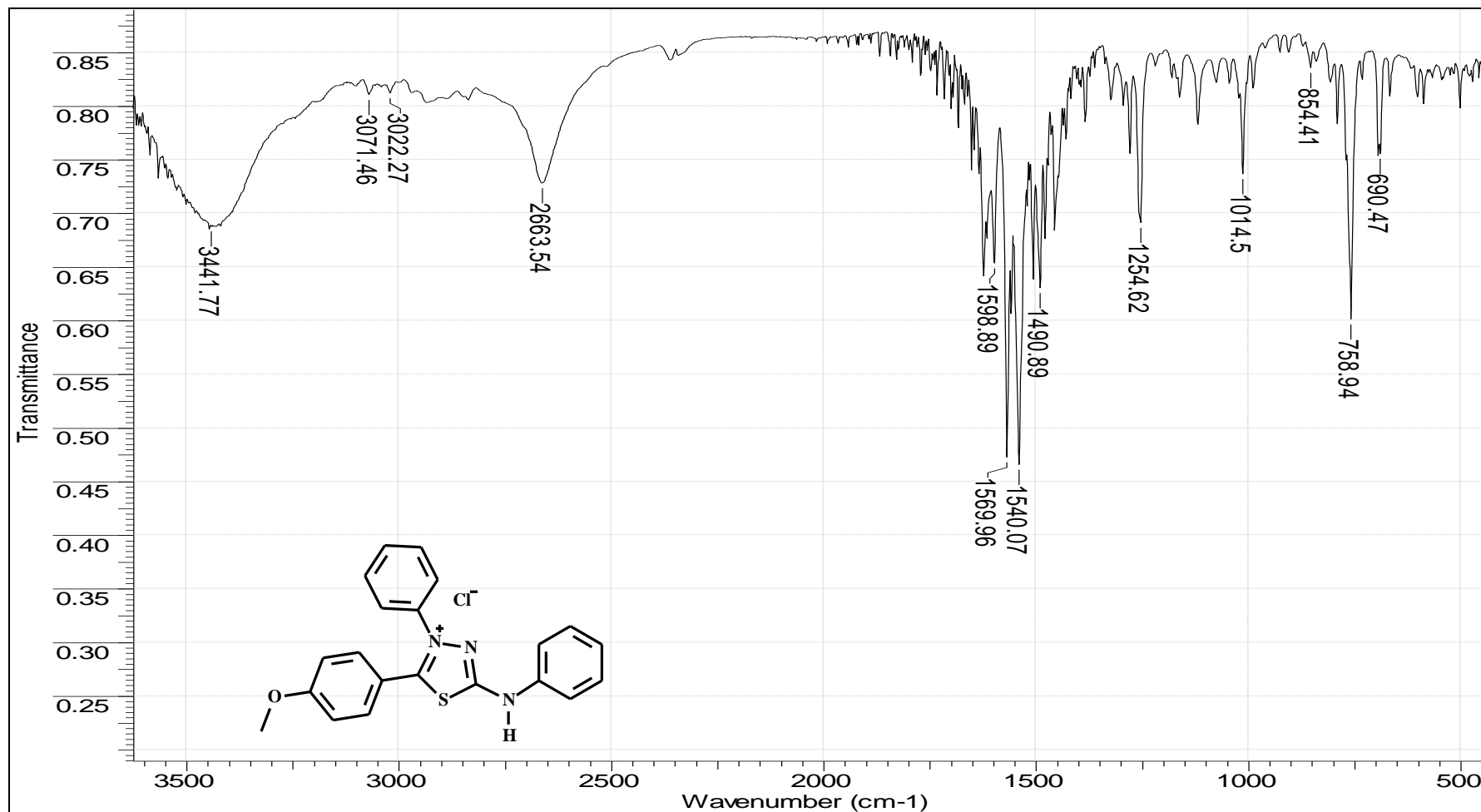
9.28. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



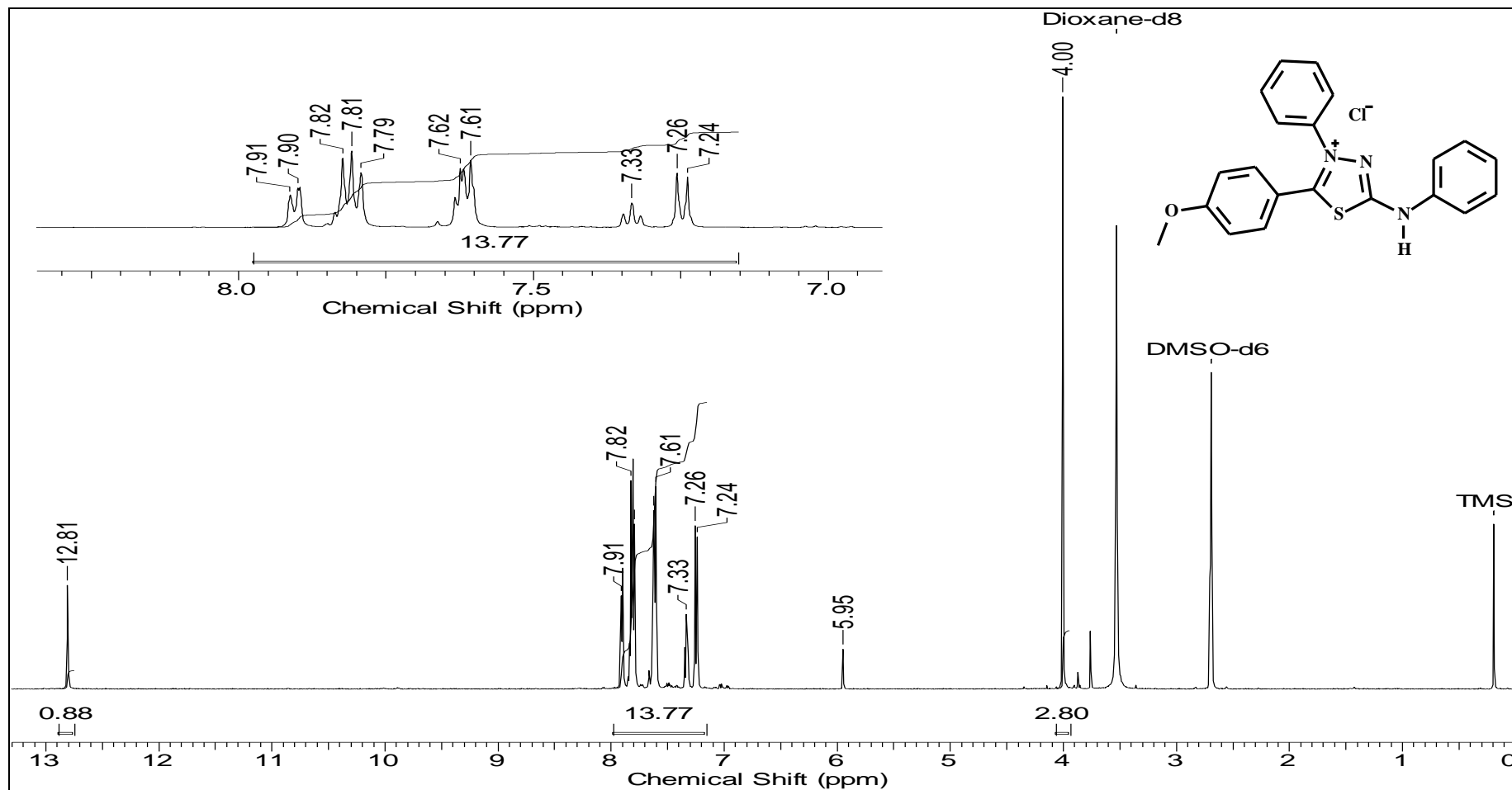
9.29. Espectro De RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



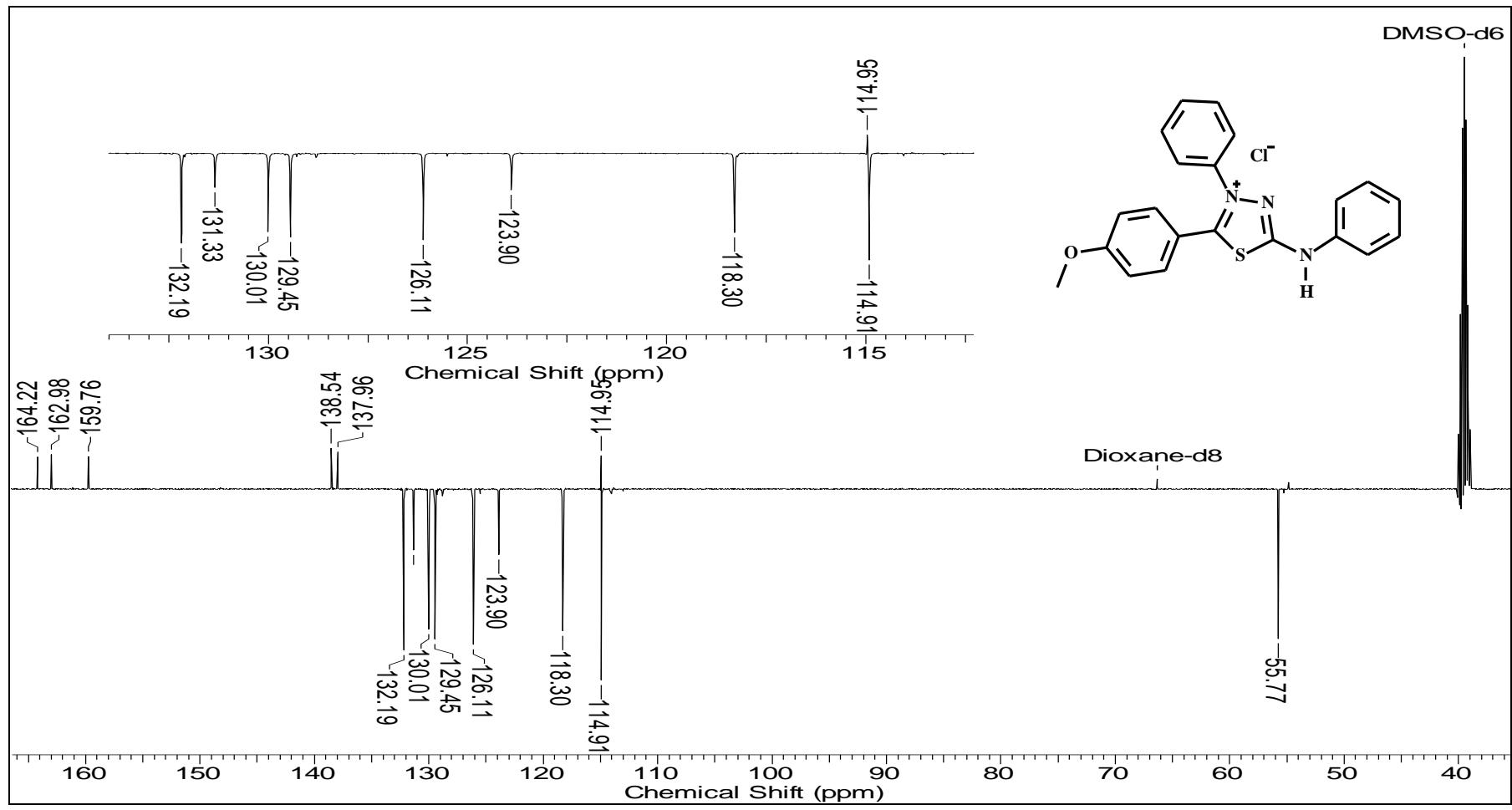
9.30. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



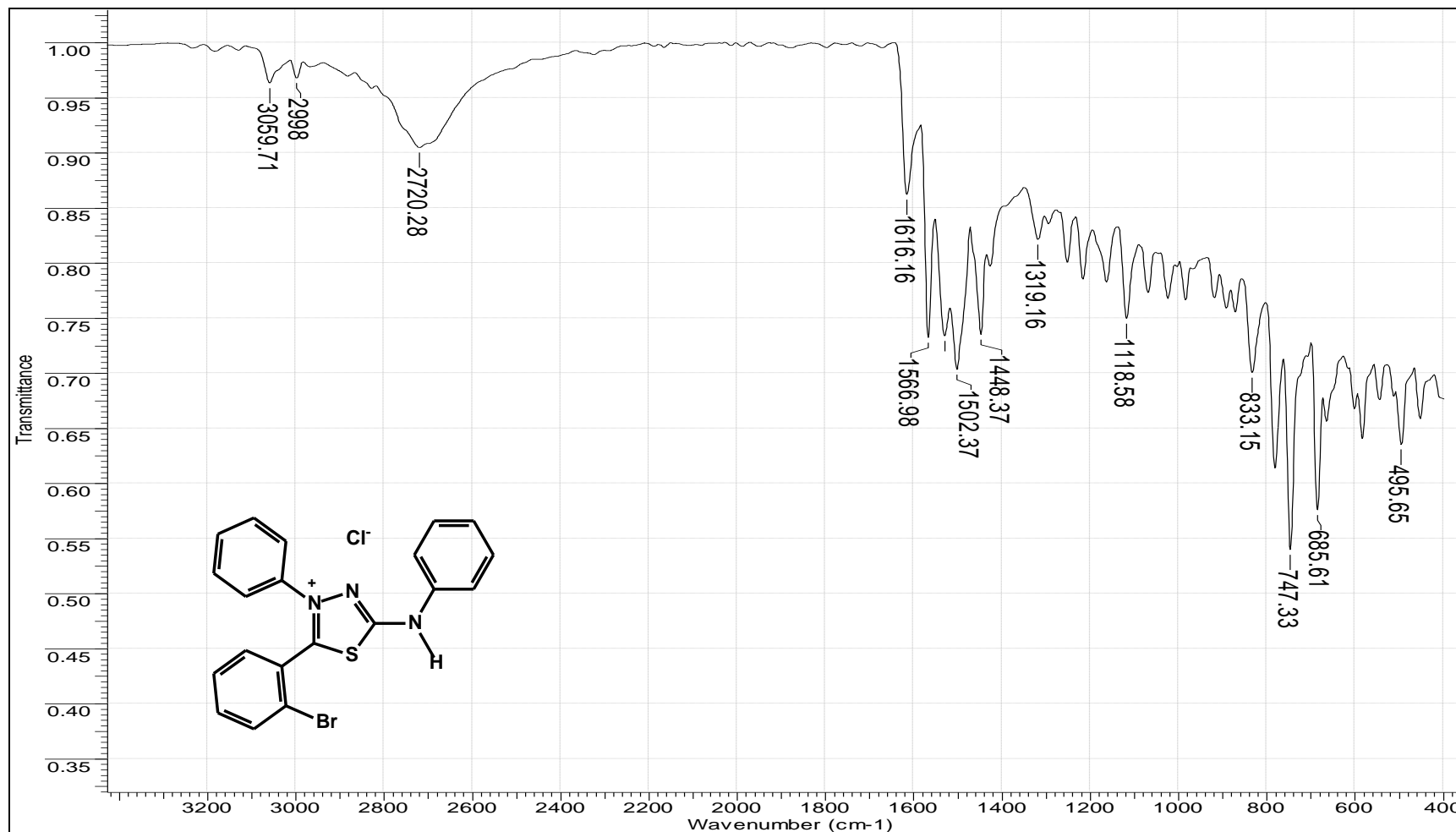
9.31. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



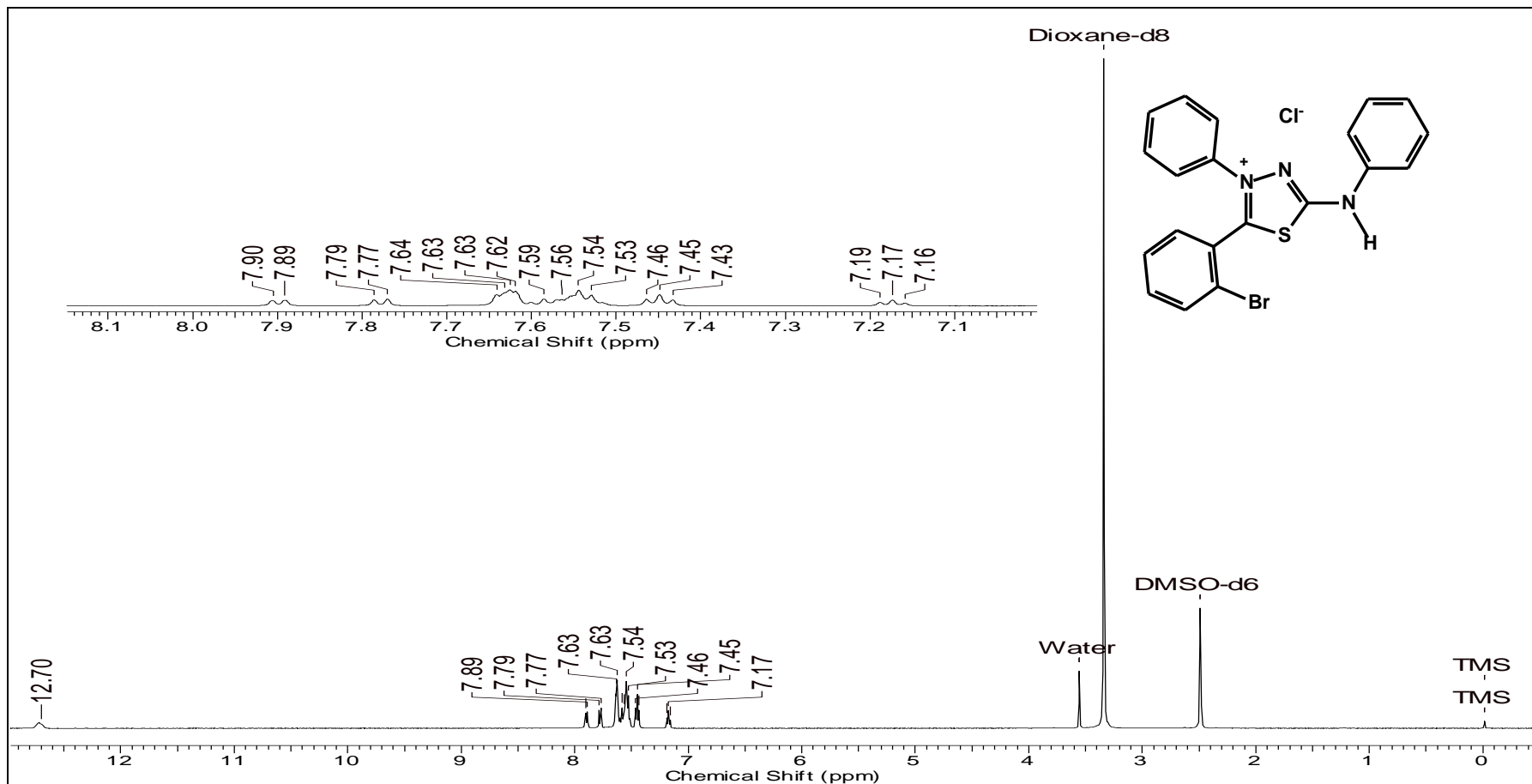
9.32. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



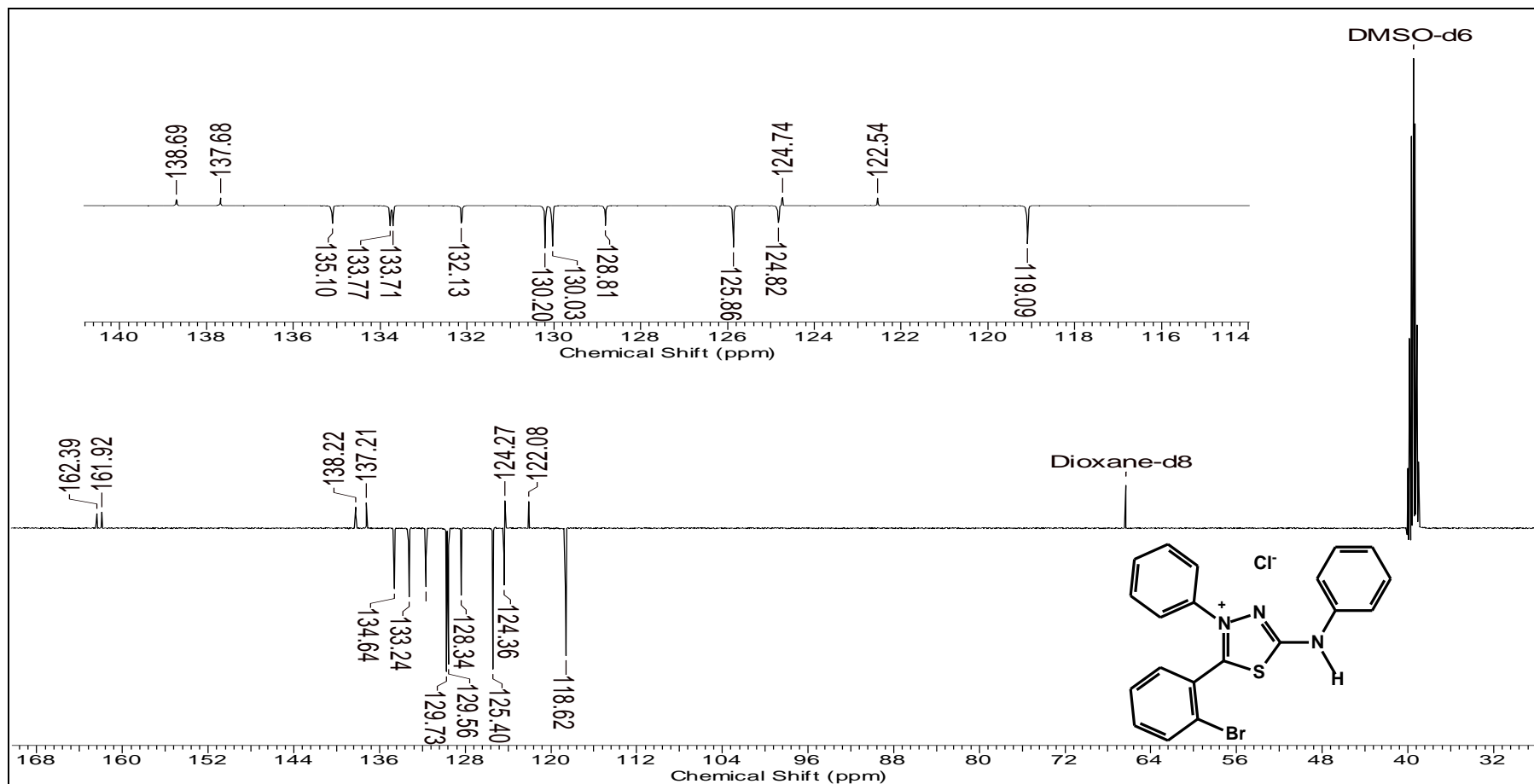
9.33. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



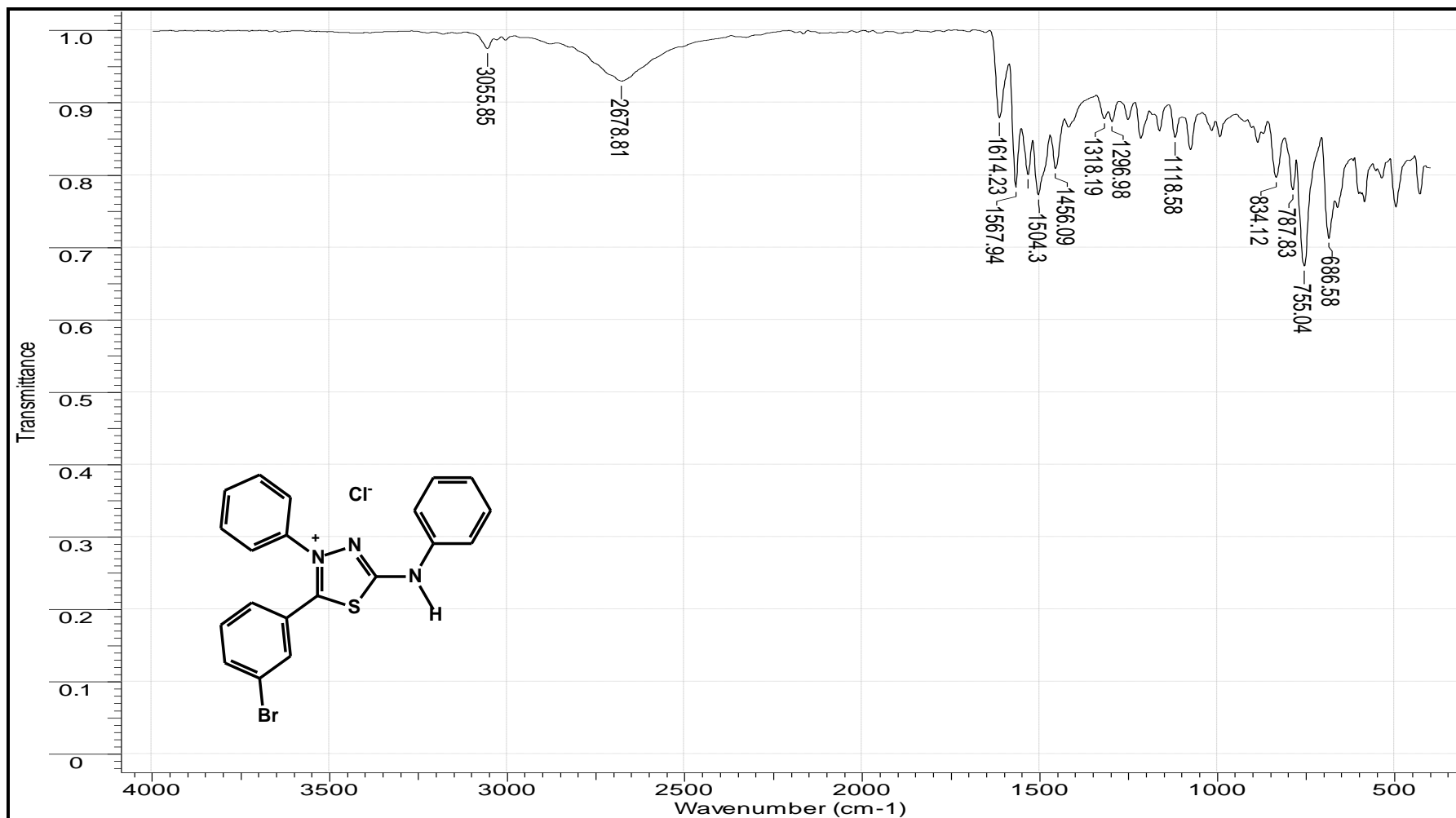
9.34. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



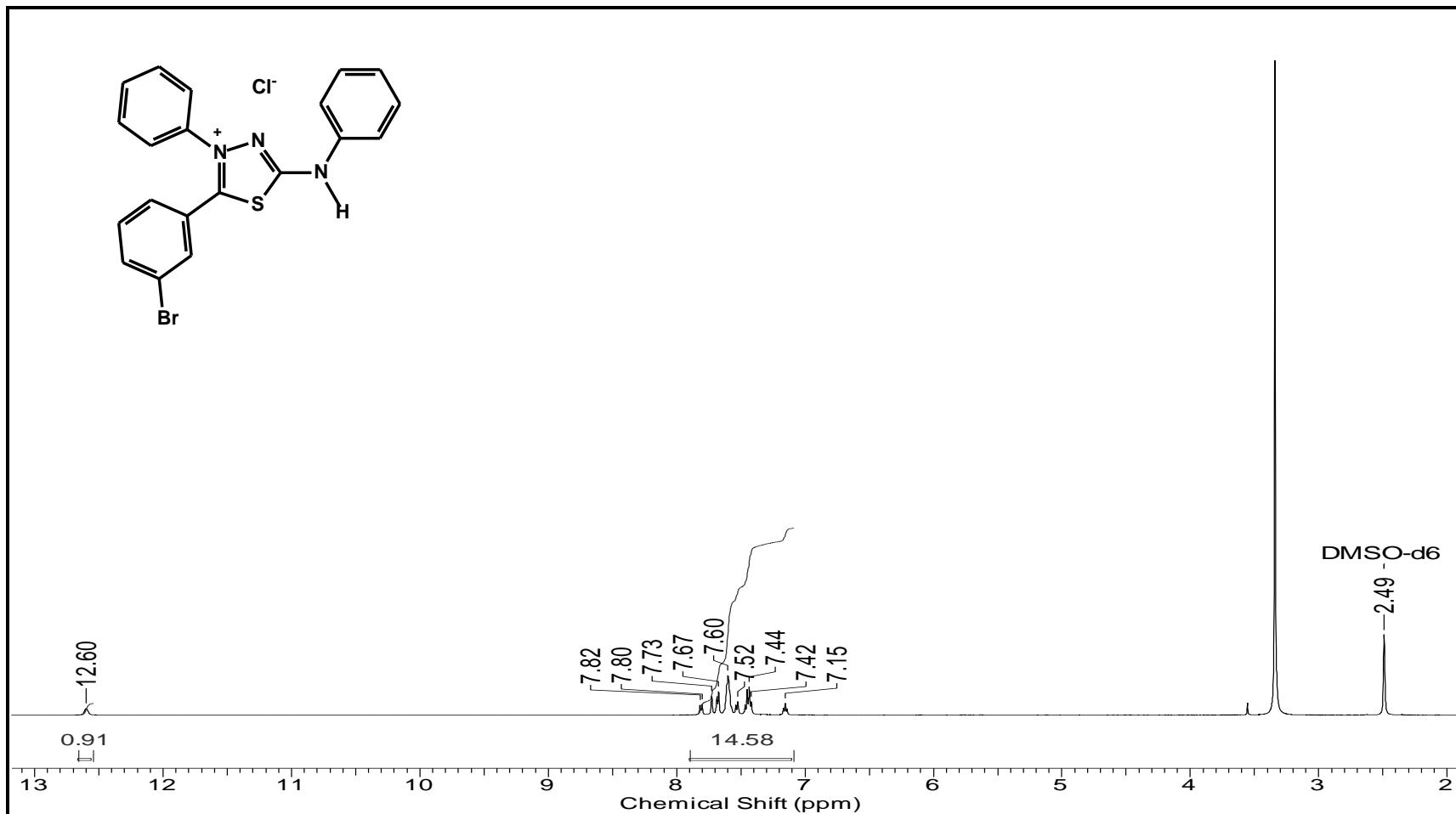
9.35. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



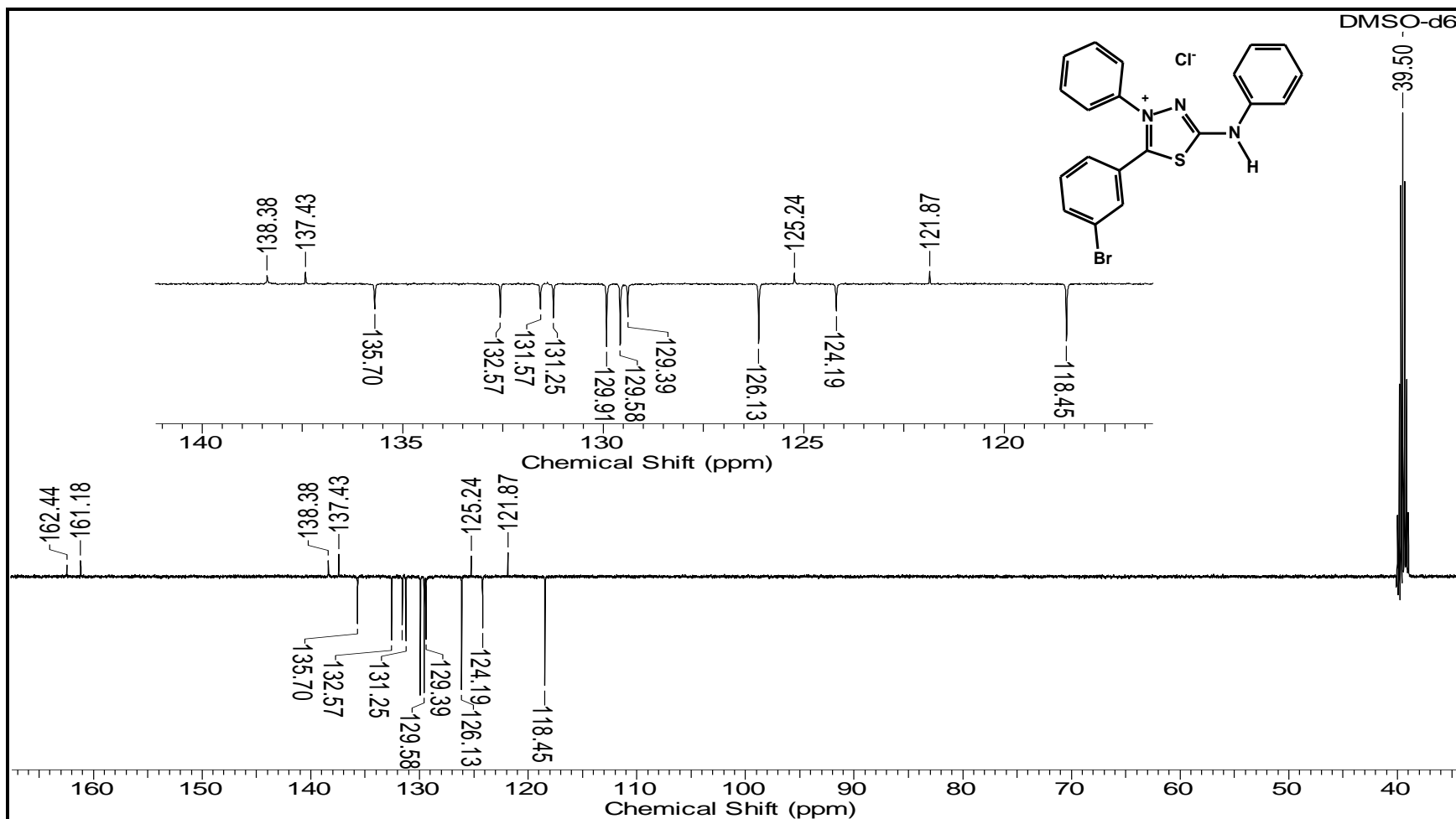
9.36. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



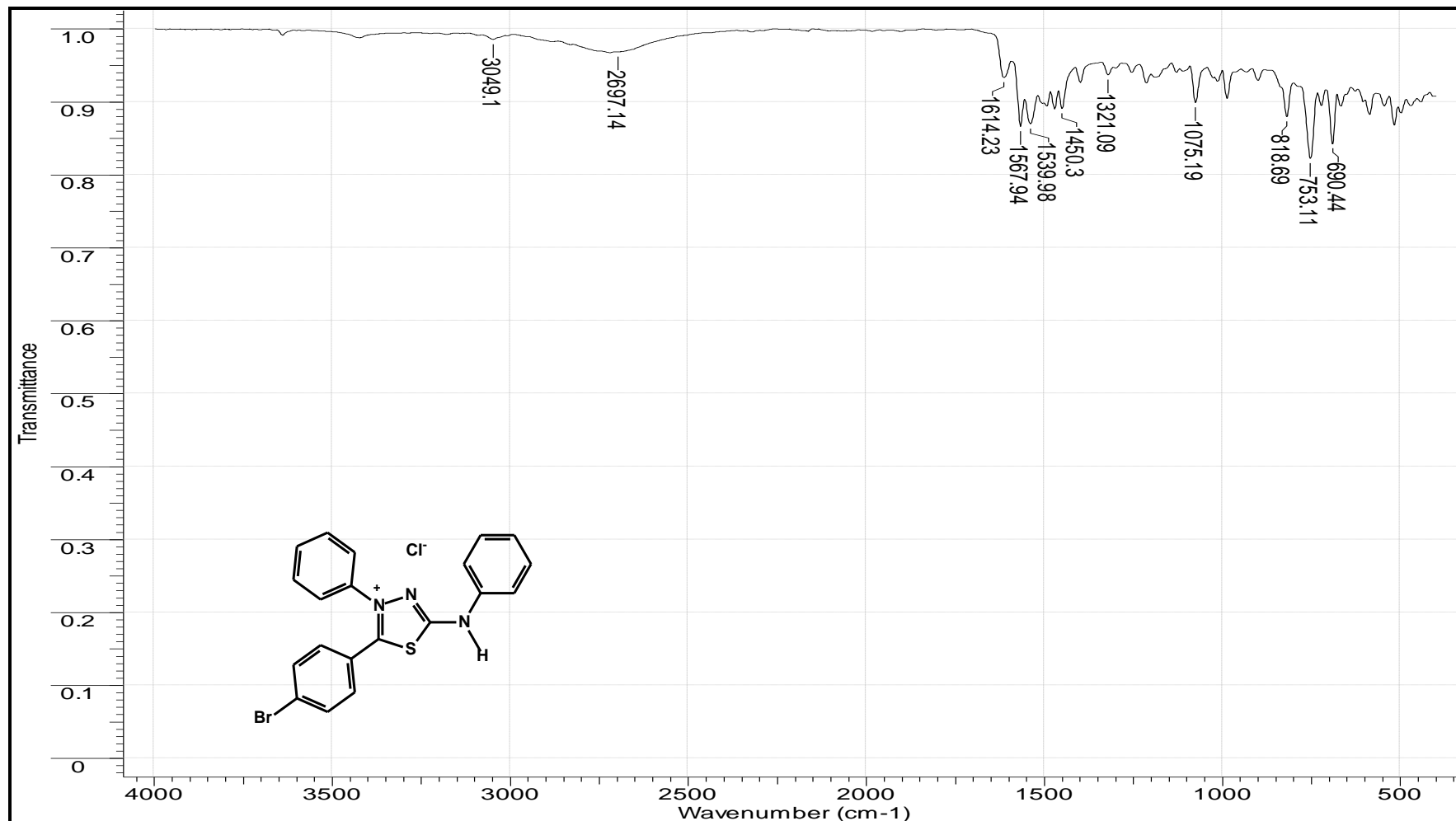
9.37. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



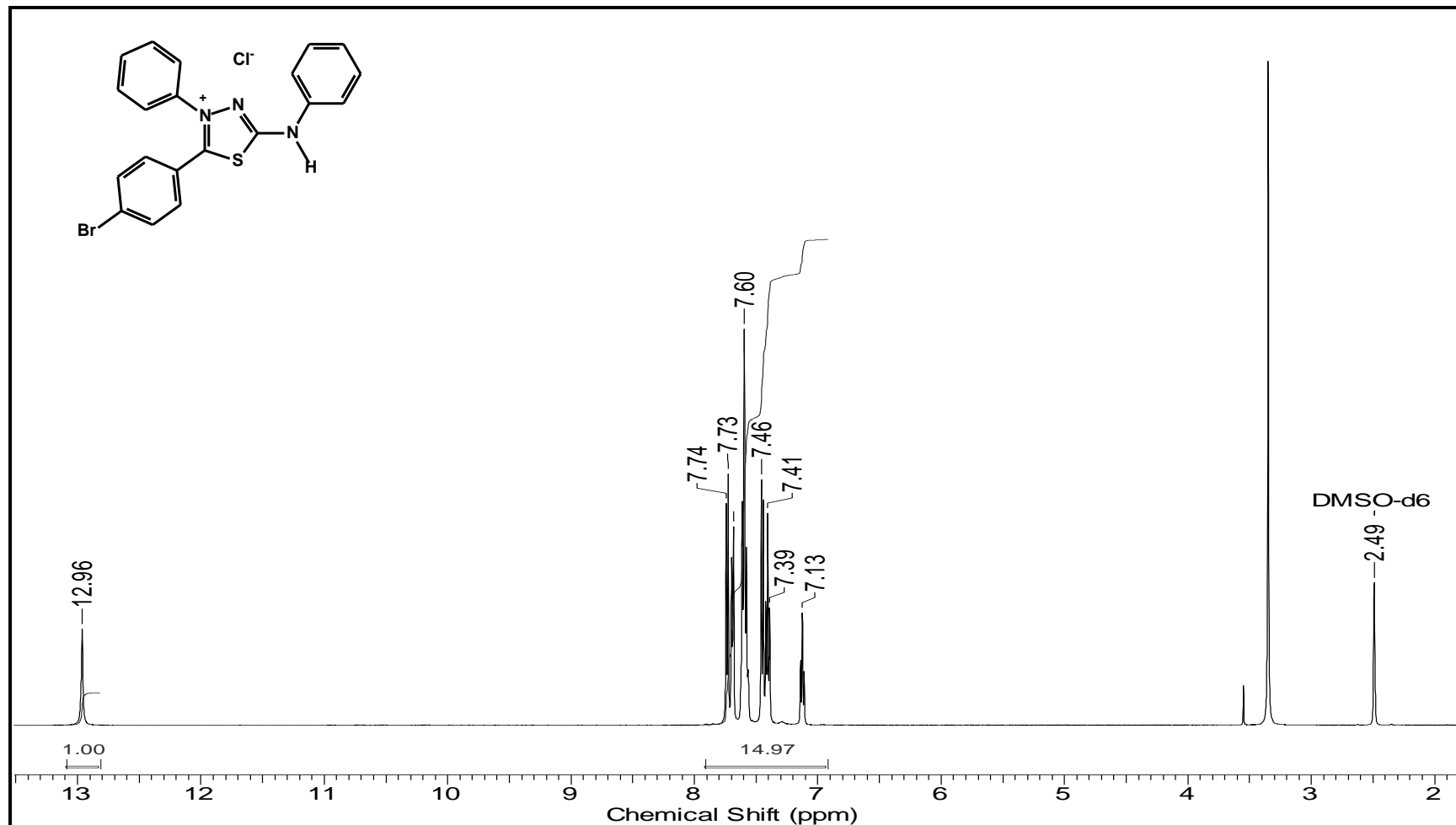
9.38. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



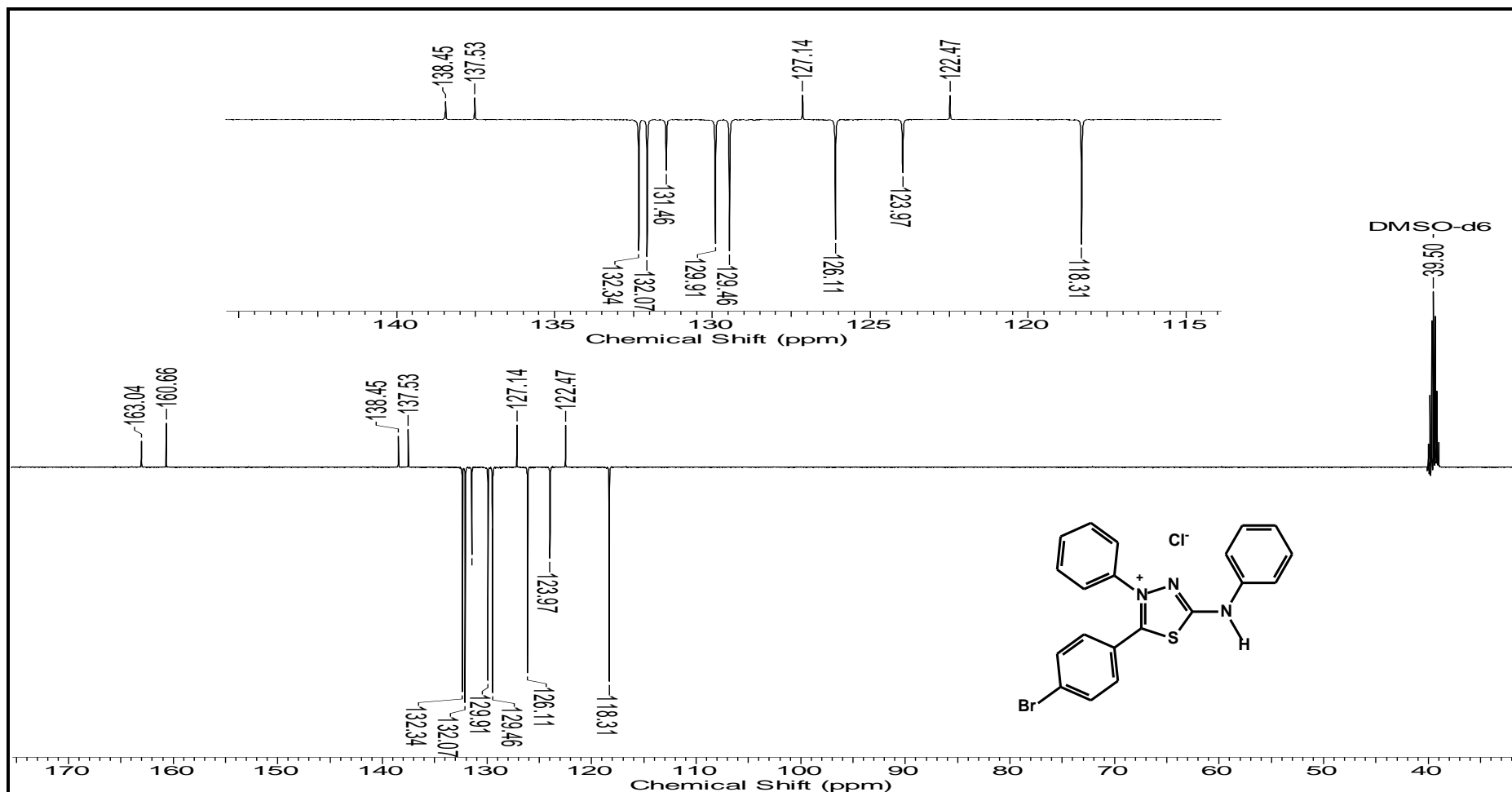
9.39. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (KBr)



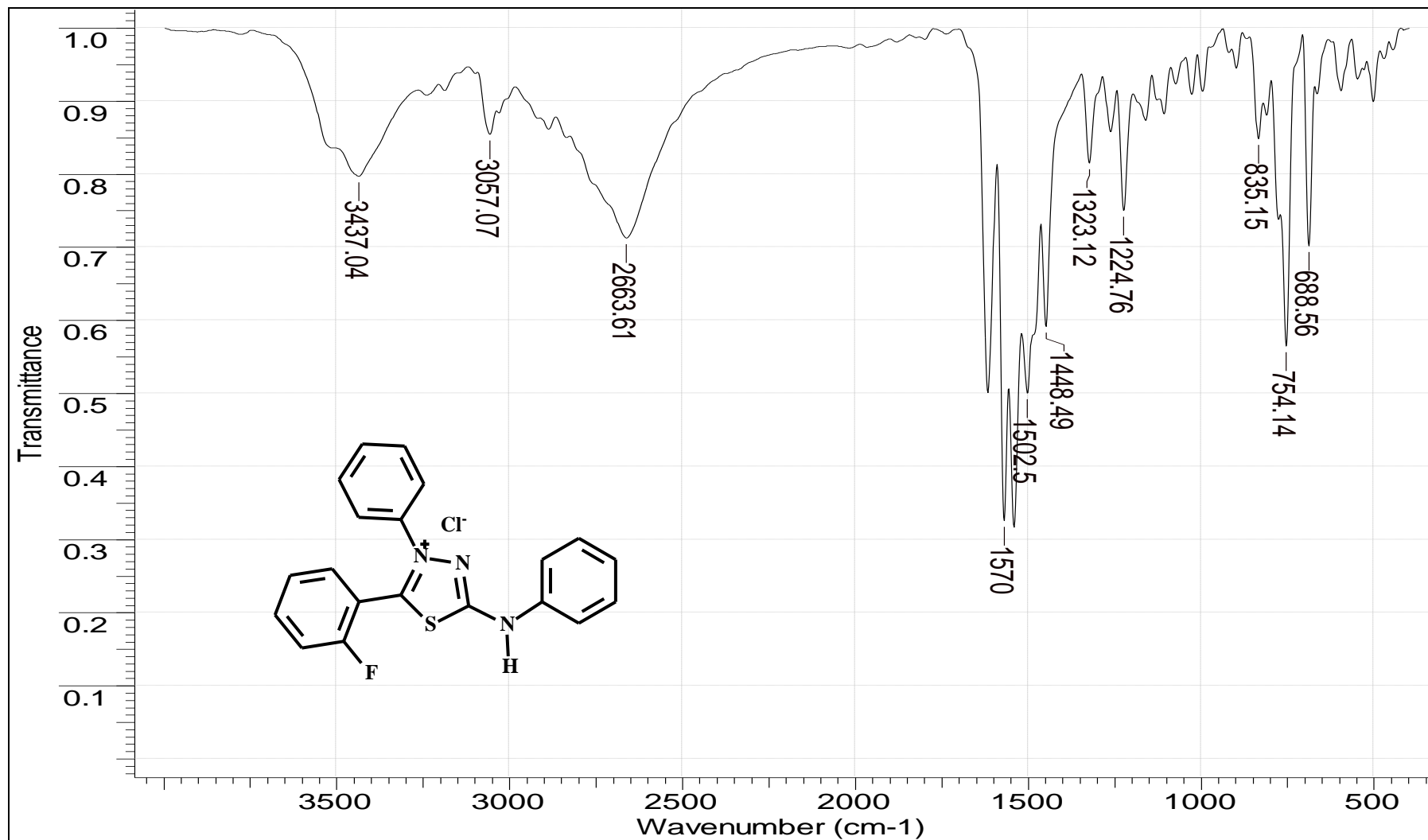
9.40. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



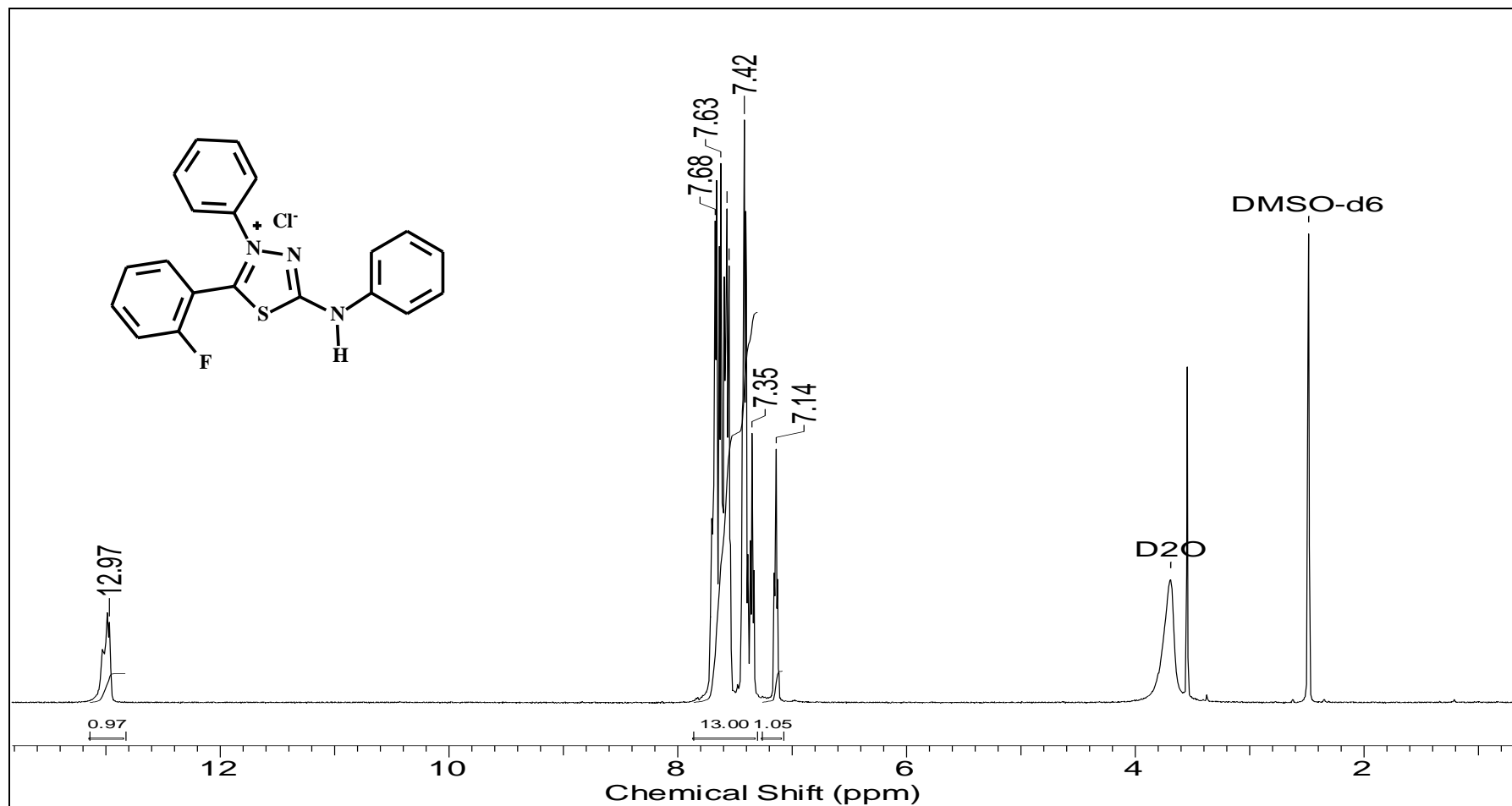
9.41. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



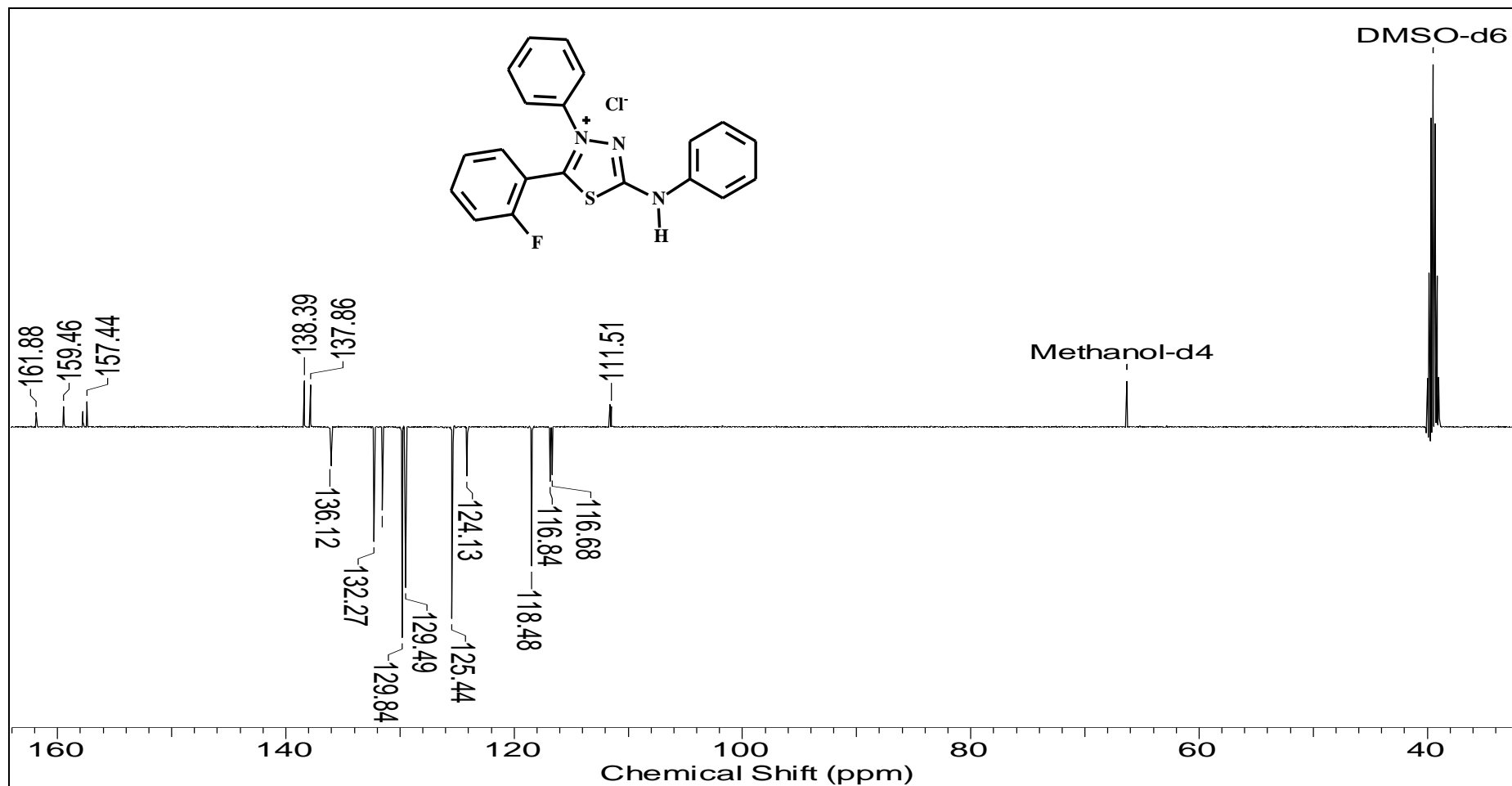
9.42. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F) (KBr)



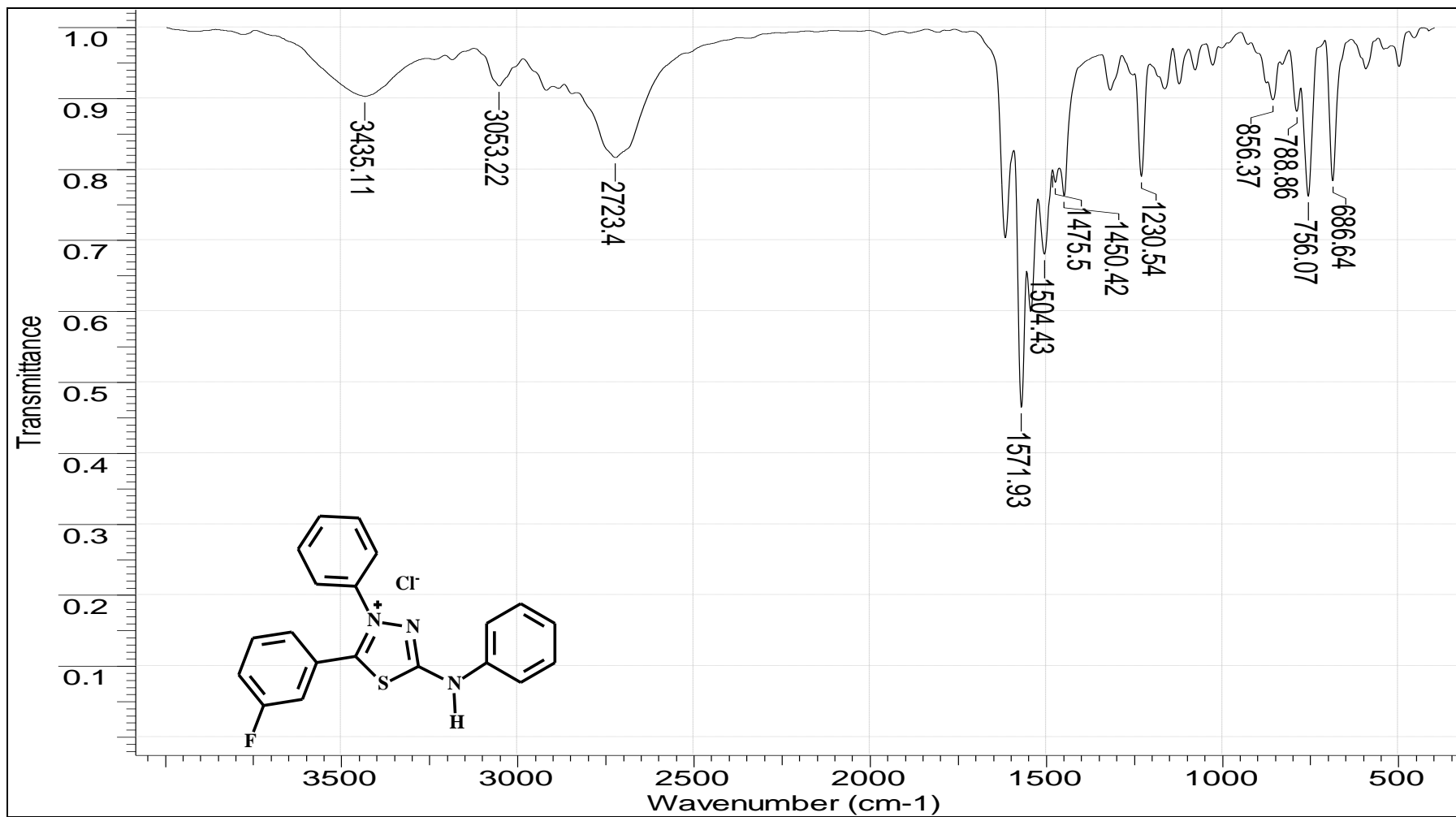
9.43. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F)



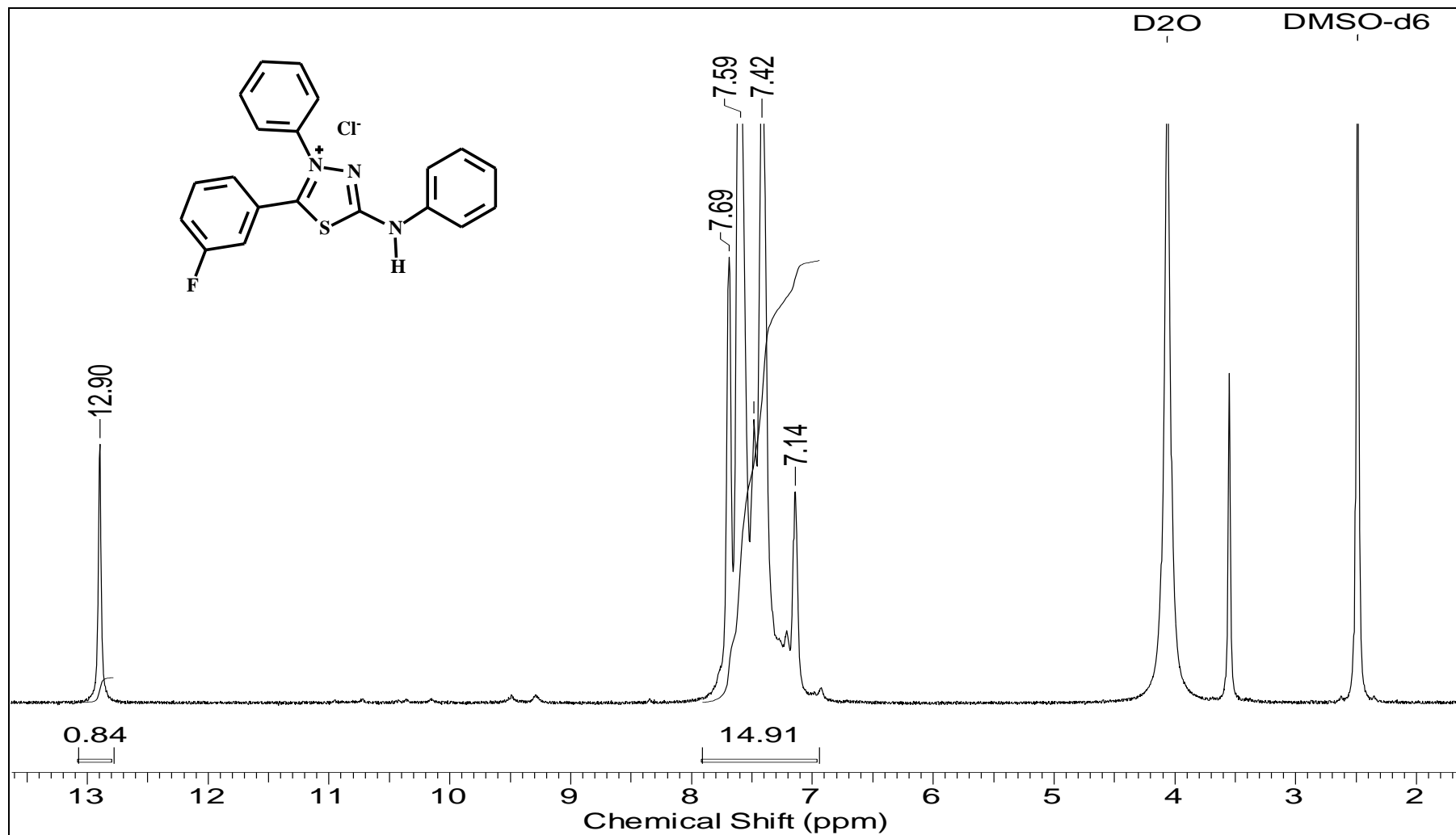
9.44. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPT, DMSO, 500Hz) do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-2F)



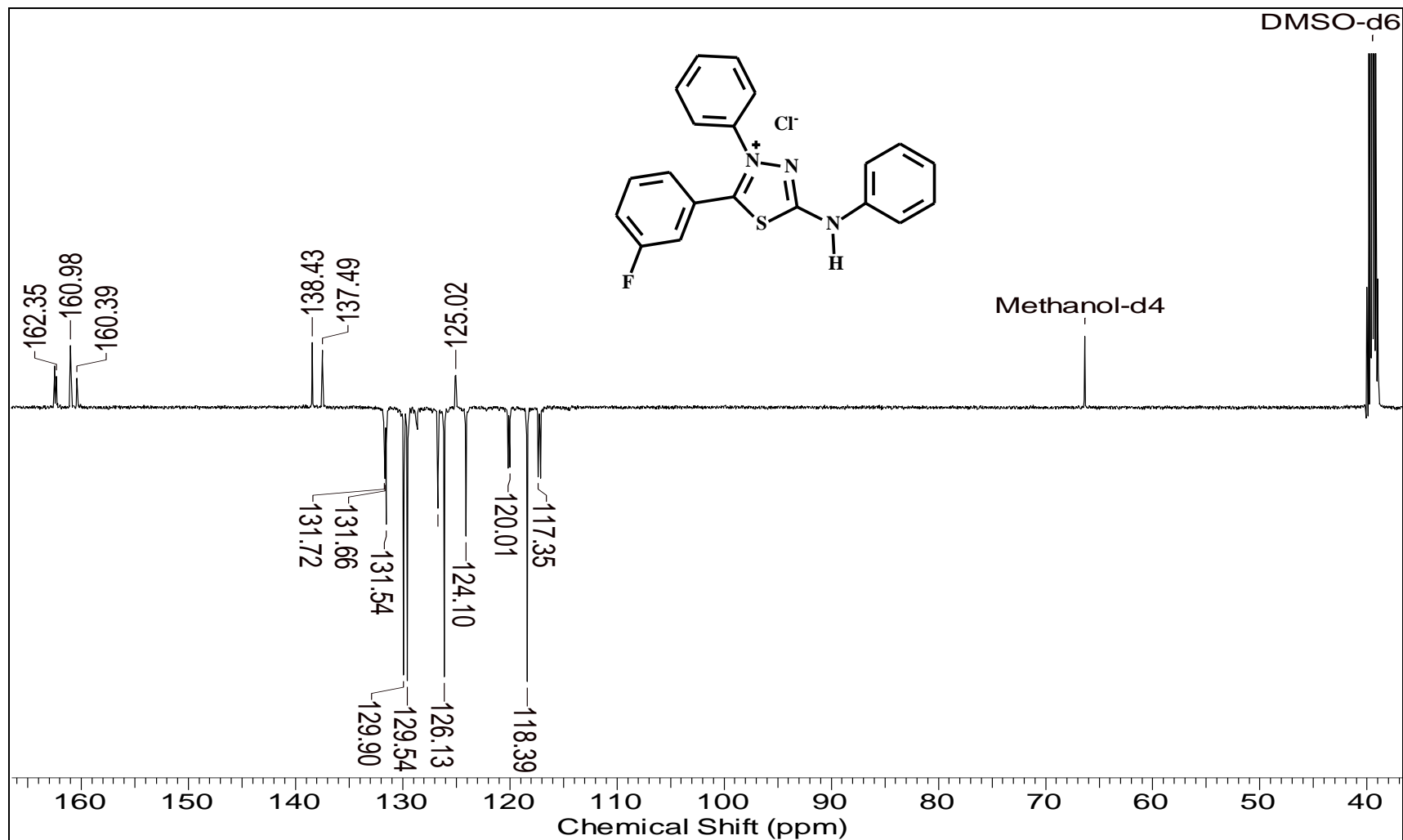
9.45. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F) (KBr)



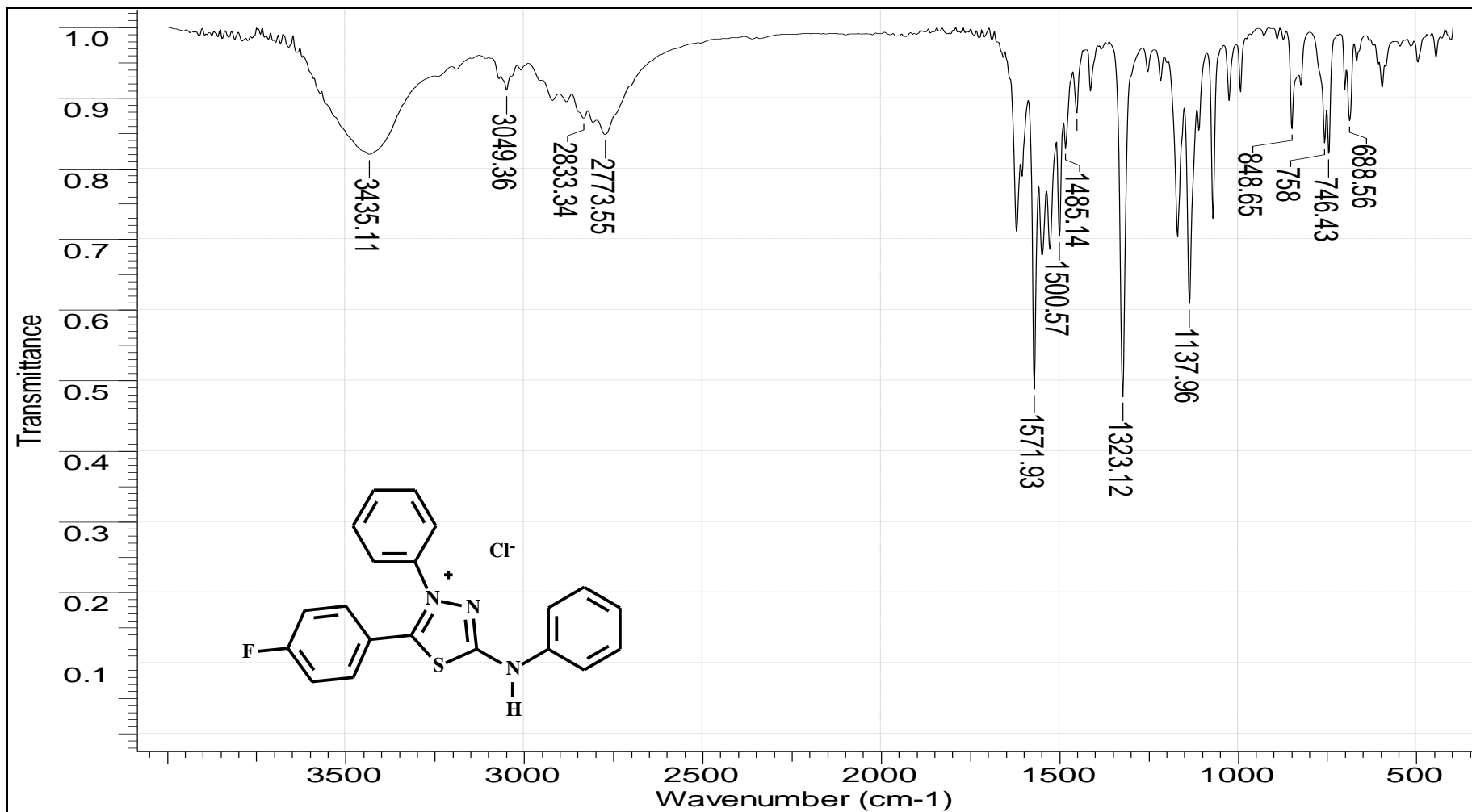
9.46. Espectro de RMN de ^1H (MDSO) do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F)



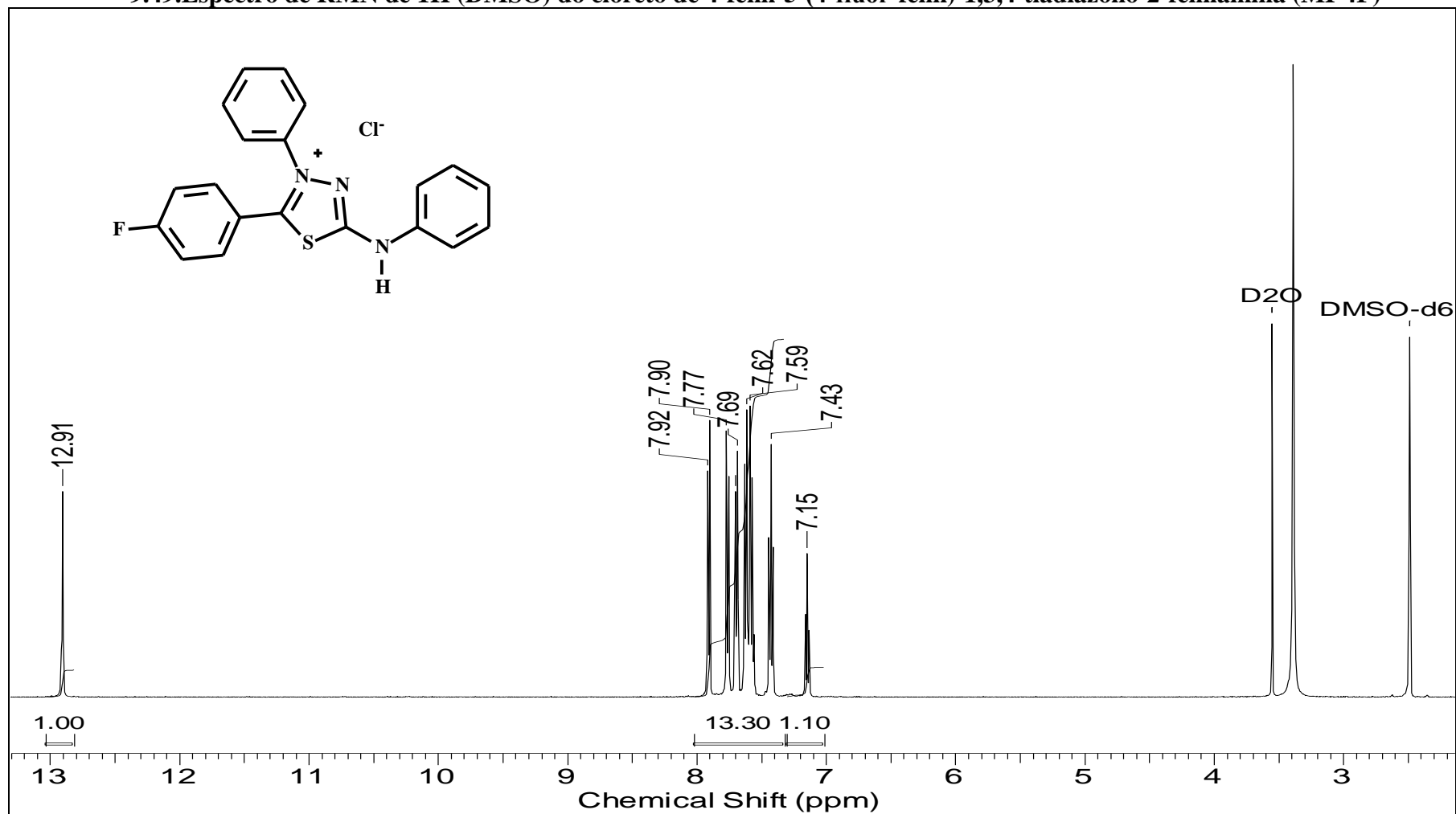
9.47. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-3F)



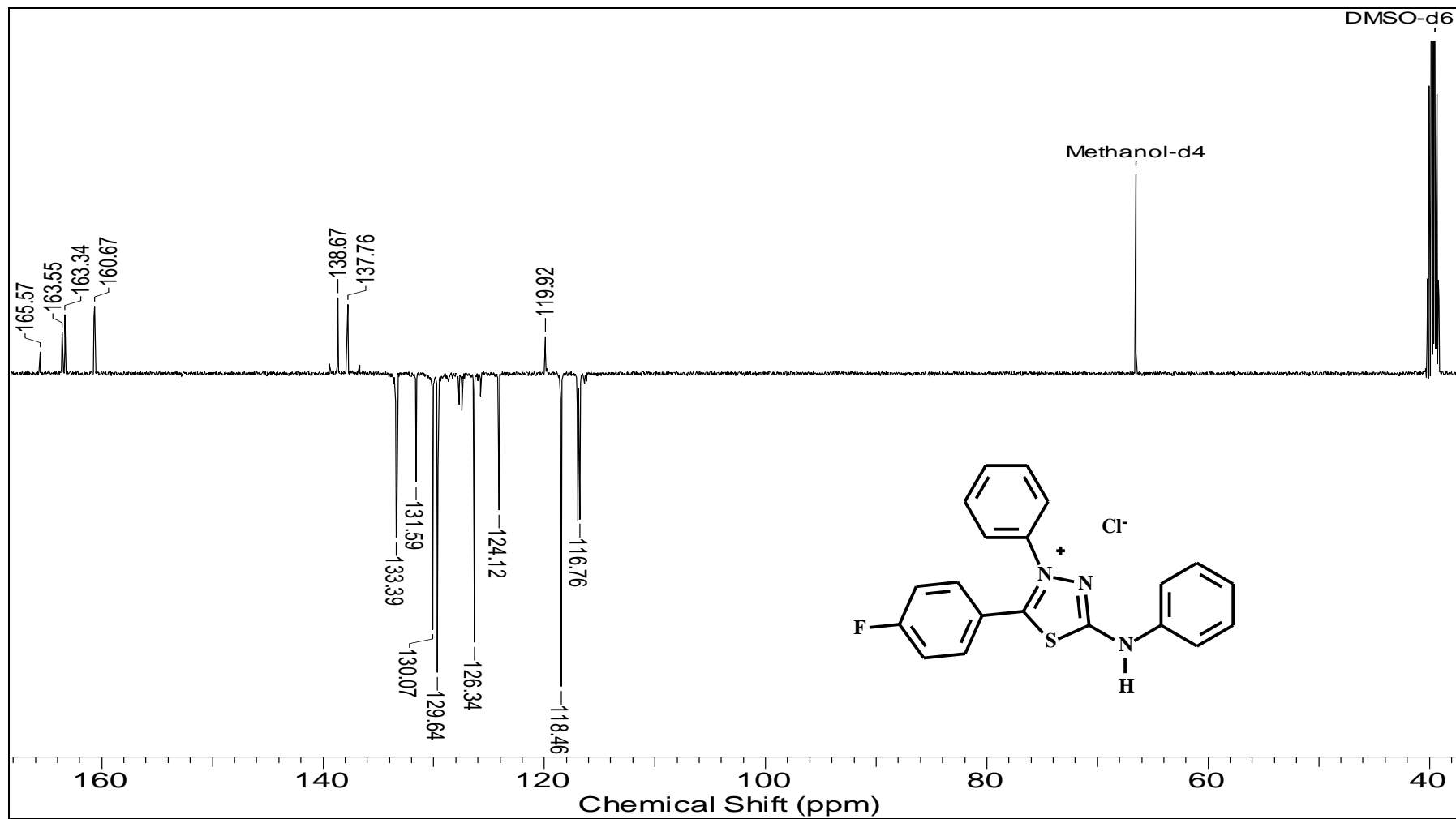
9.48. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F) (KBr)



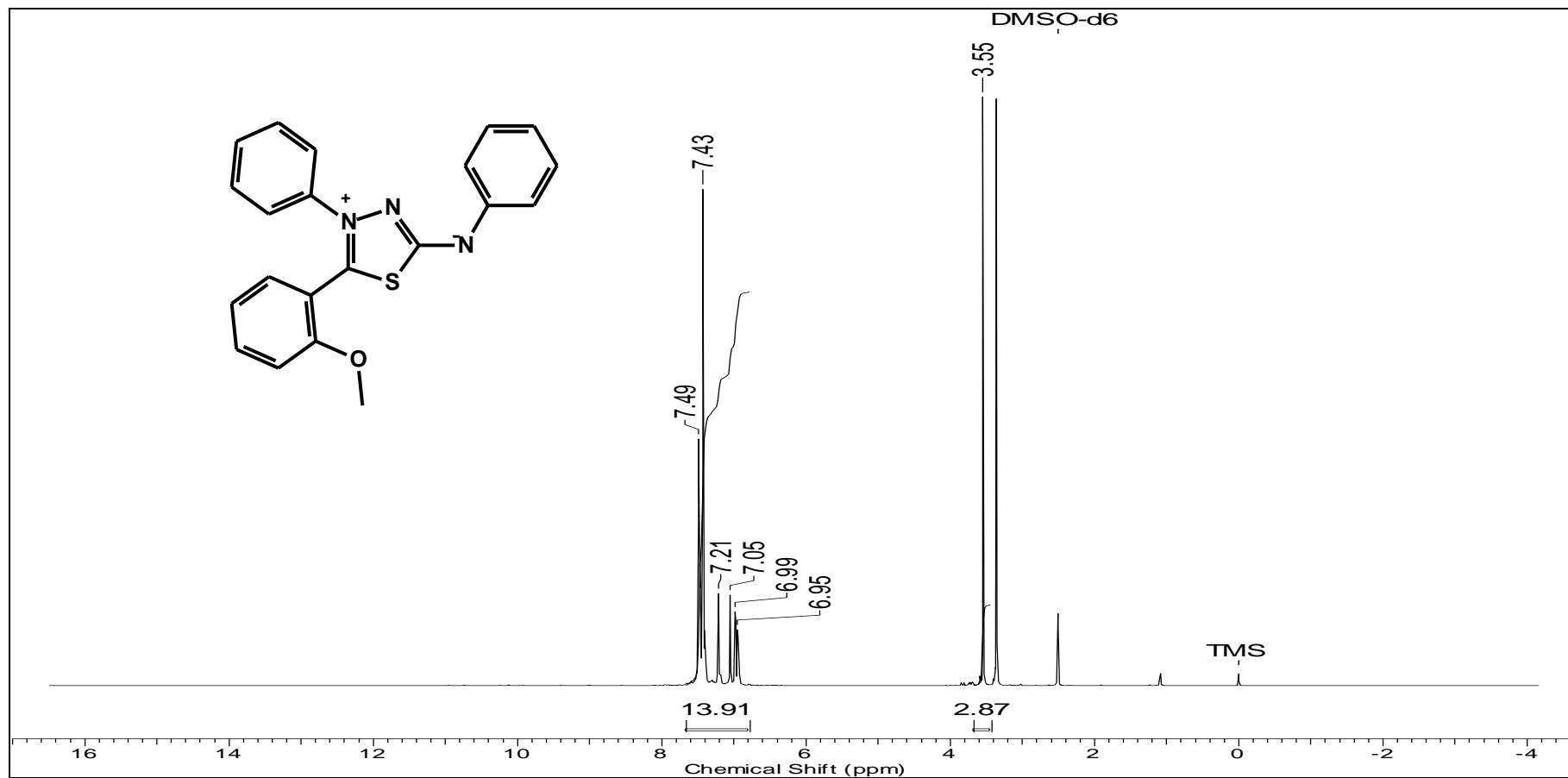
9.49. Espectro de RMN de ^1H (DMSO) do cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F)



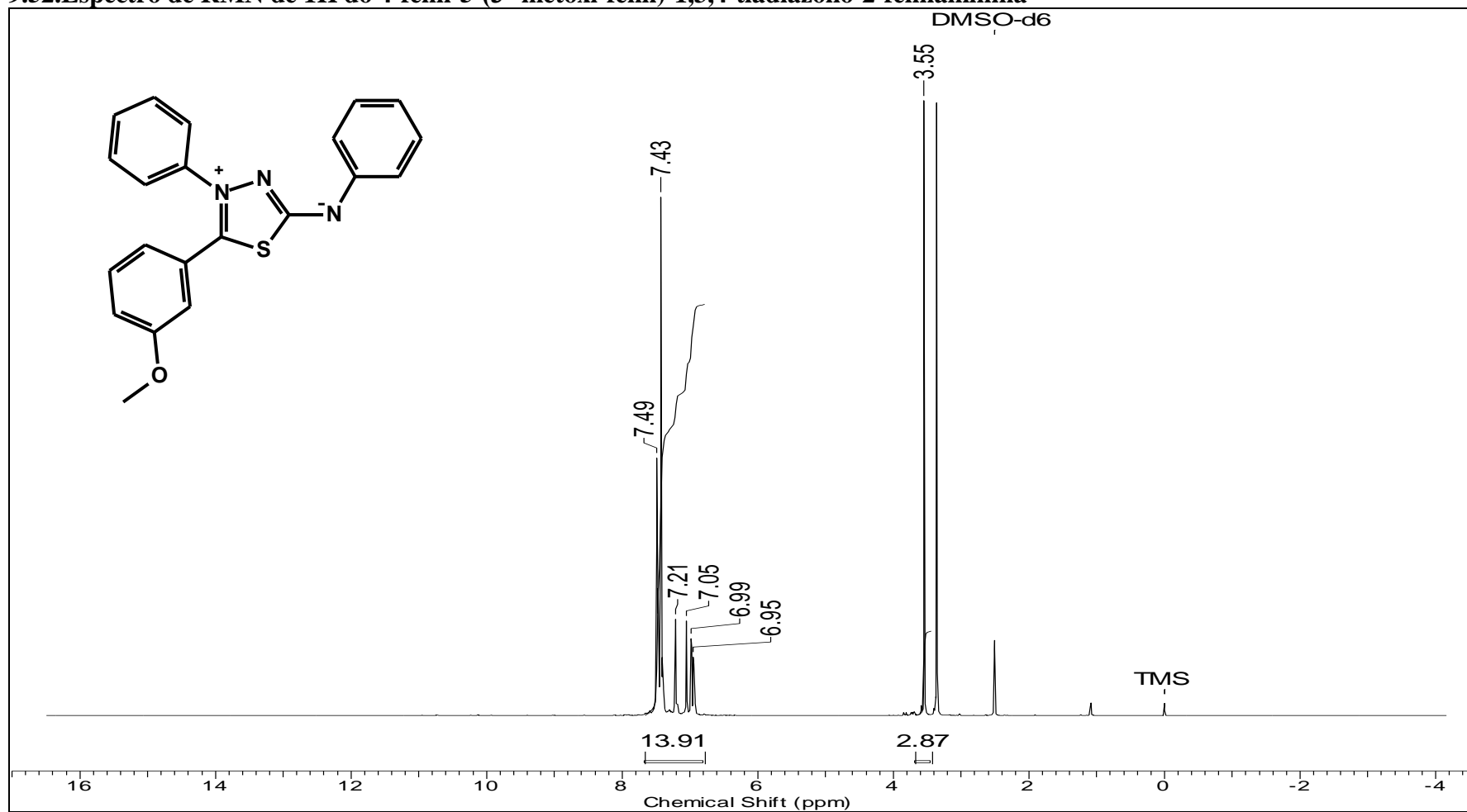
9.50. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (MI-4F)



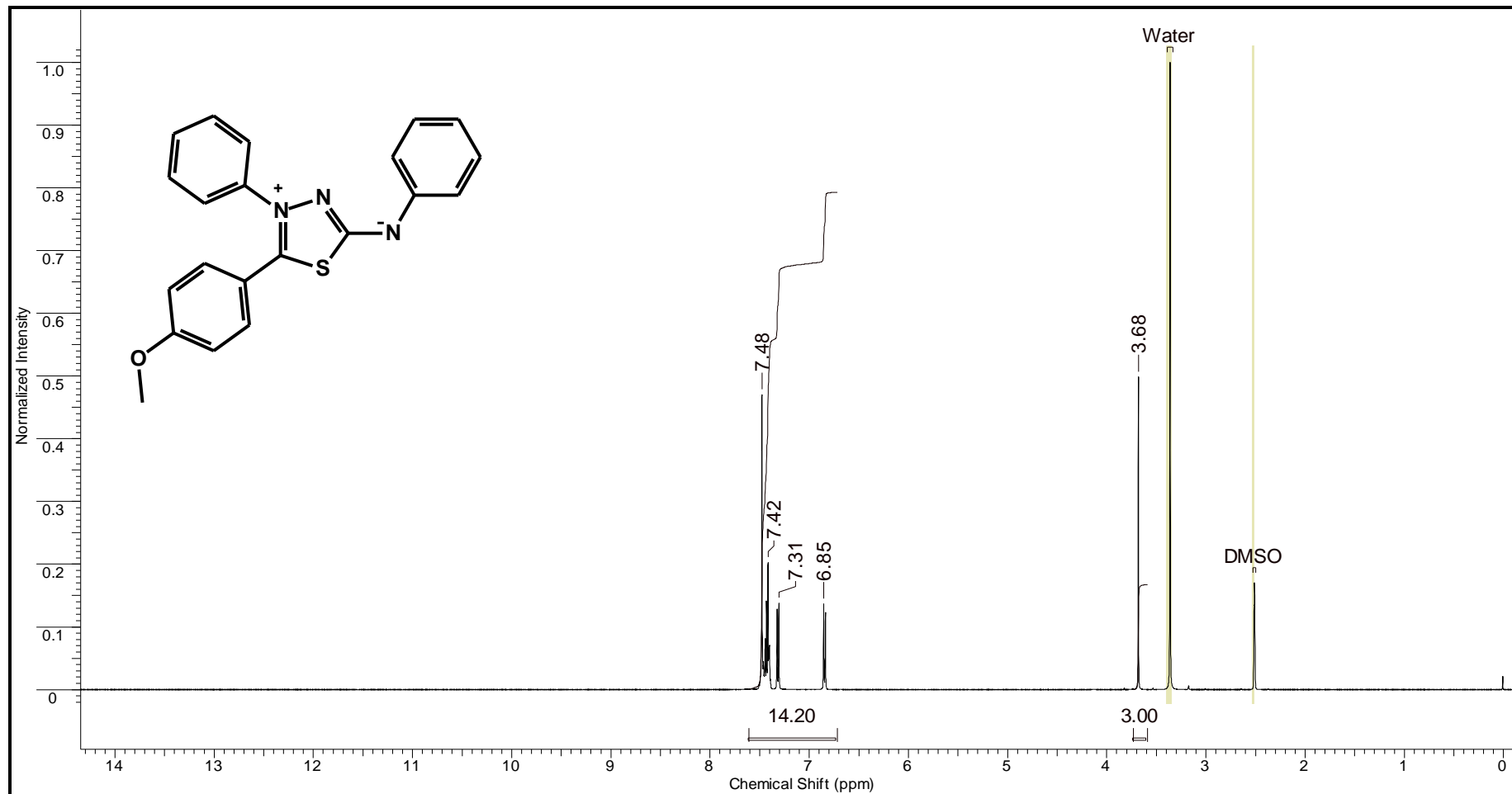
9.51. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina (KBr)



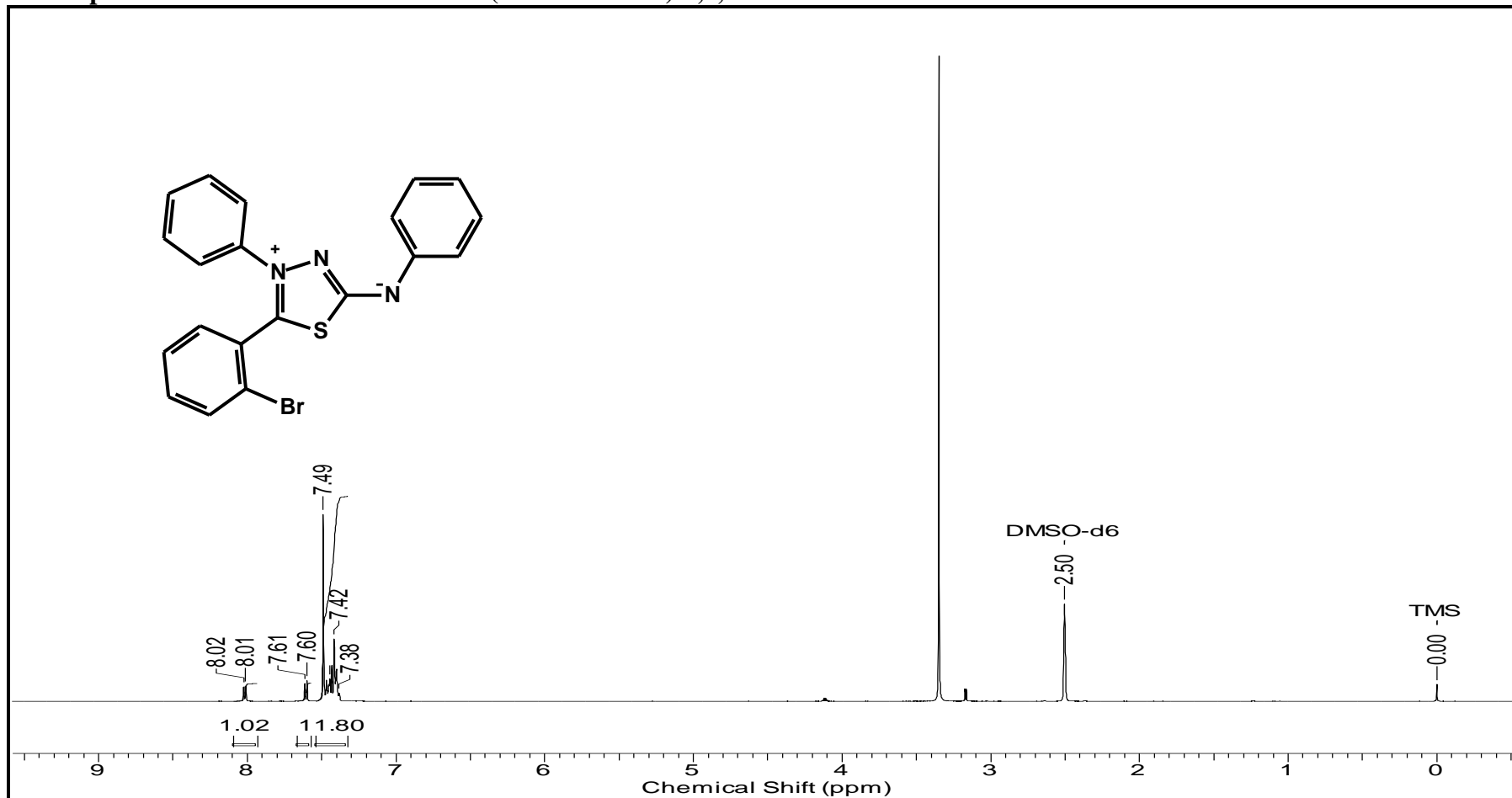
9.52. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina



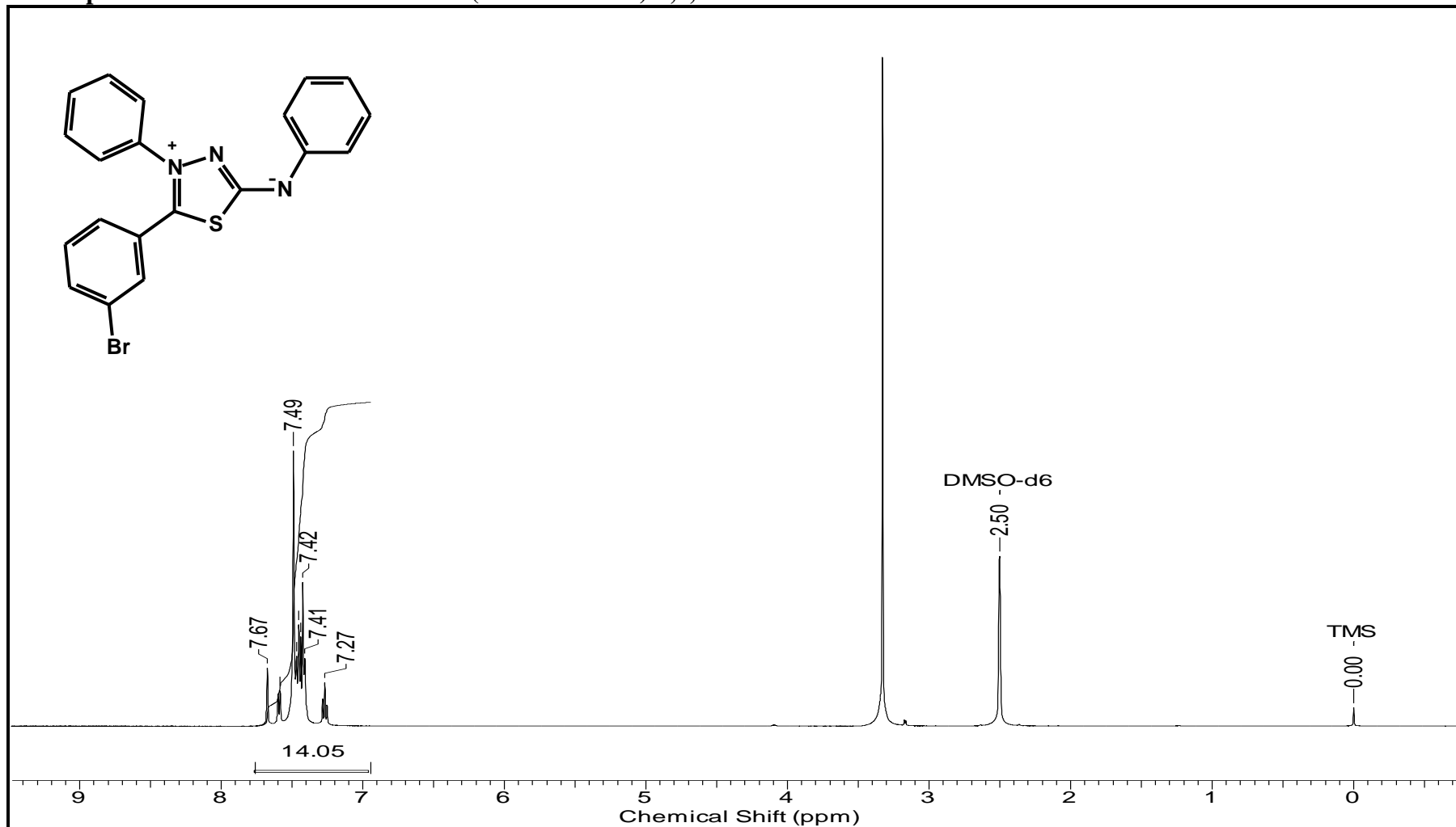
9.53. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina



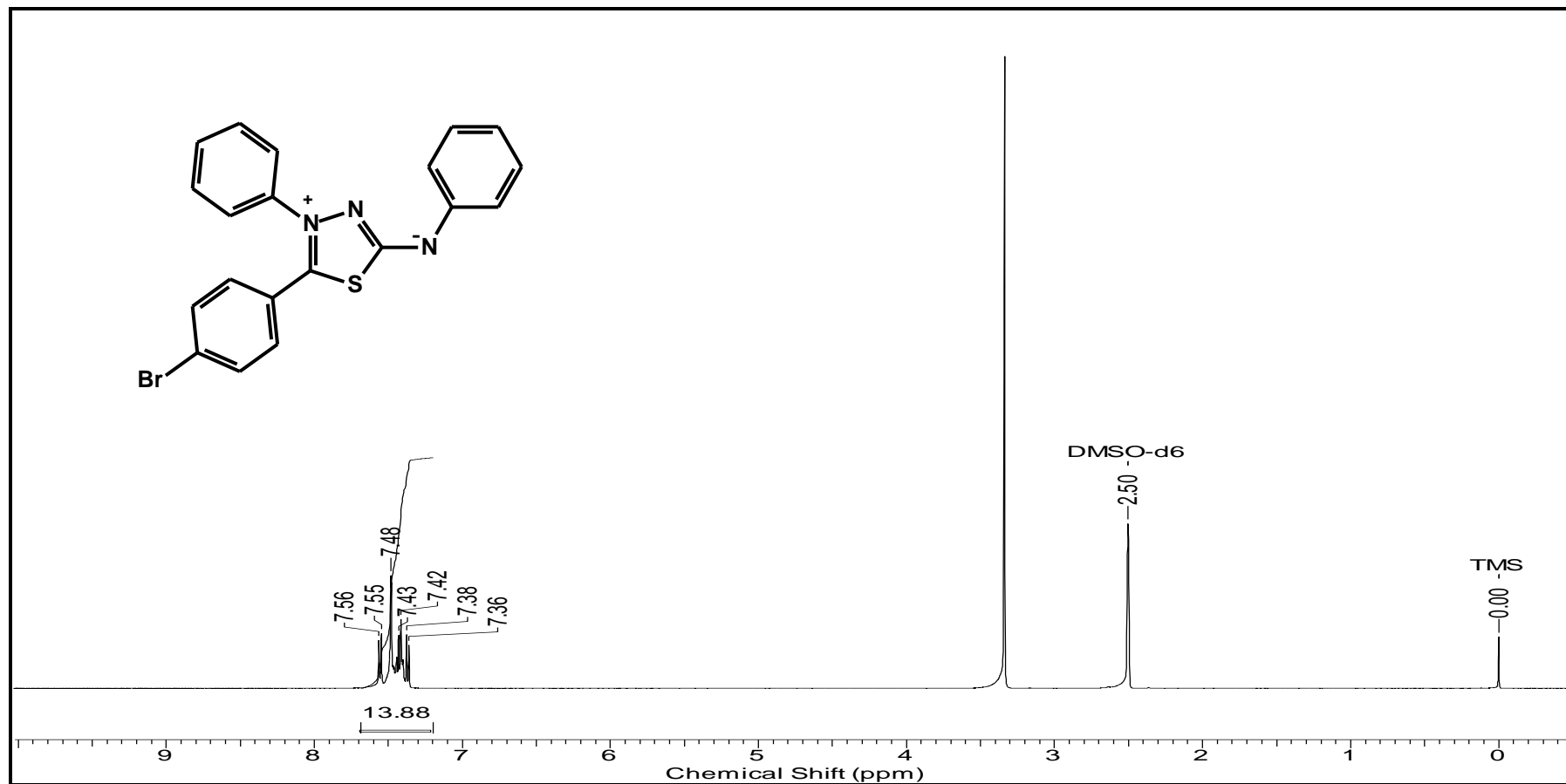
9.54. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina



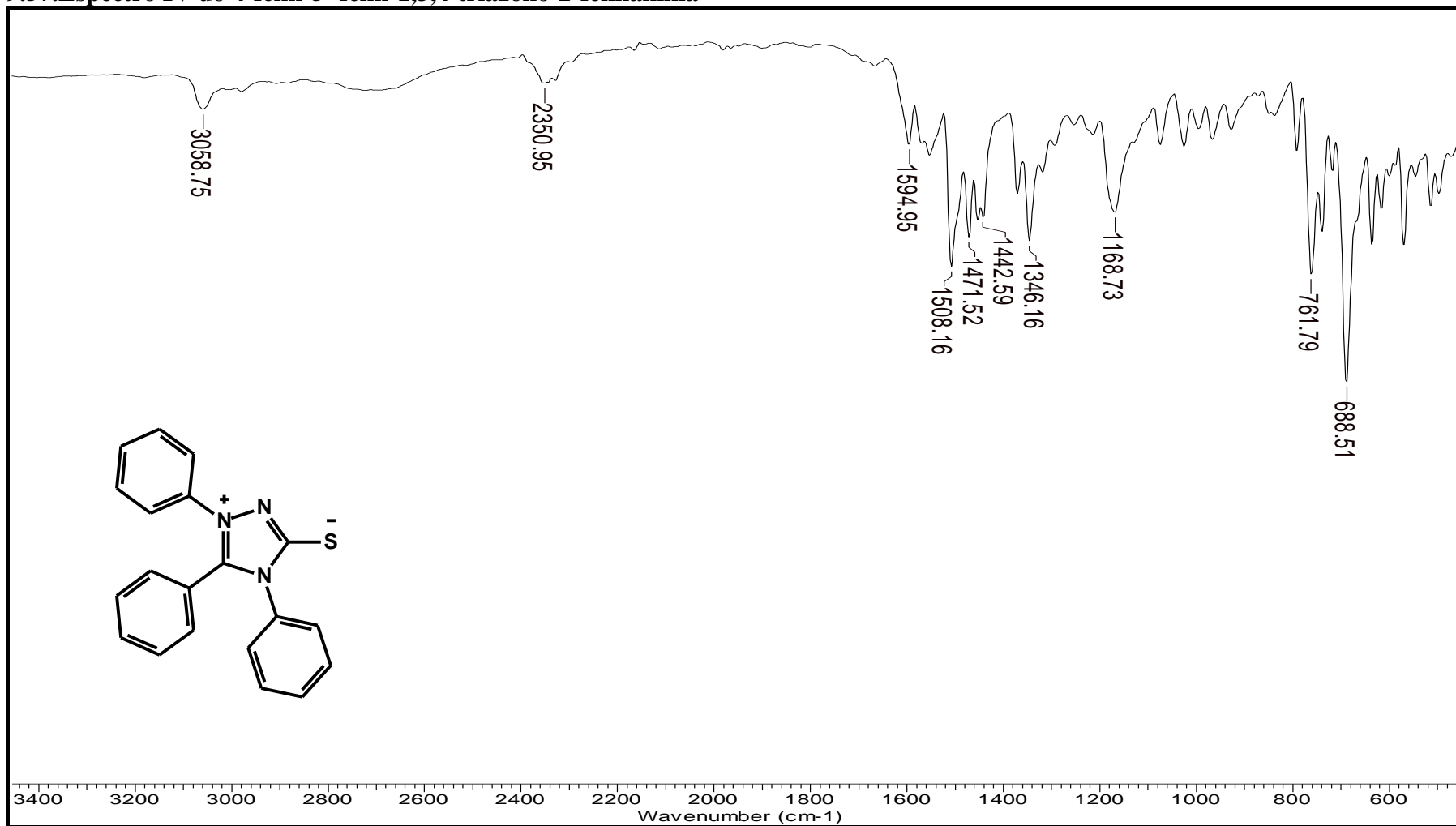
9.55. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina



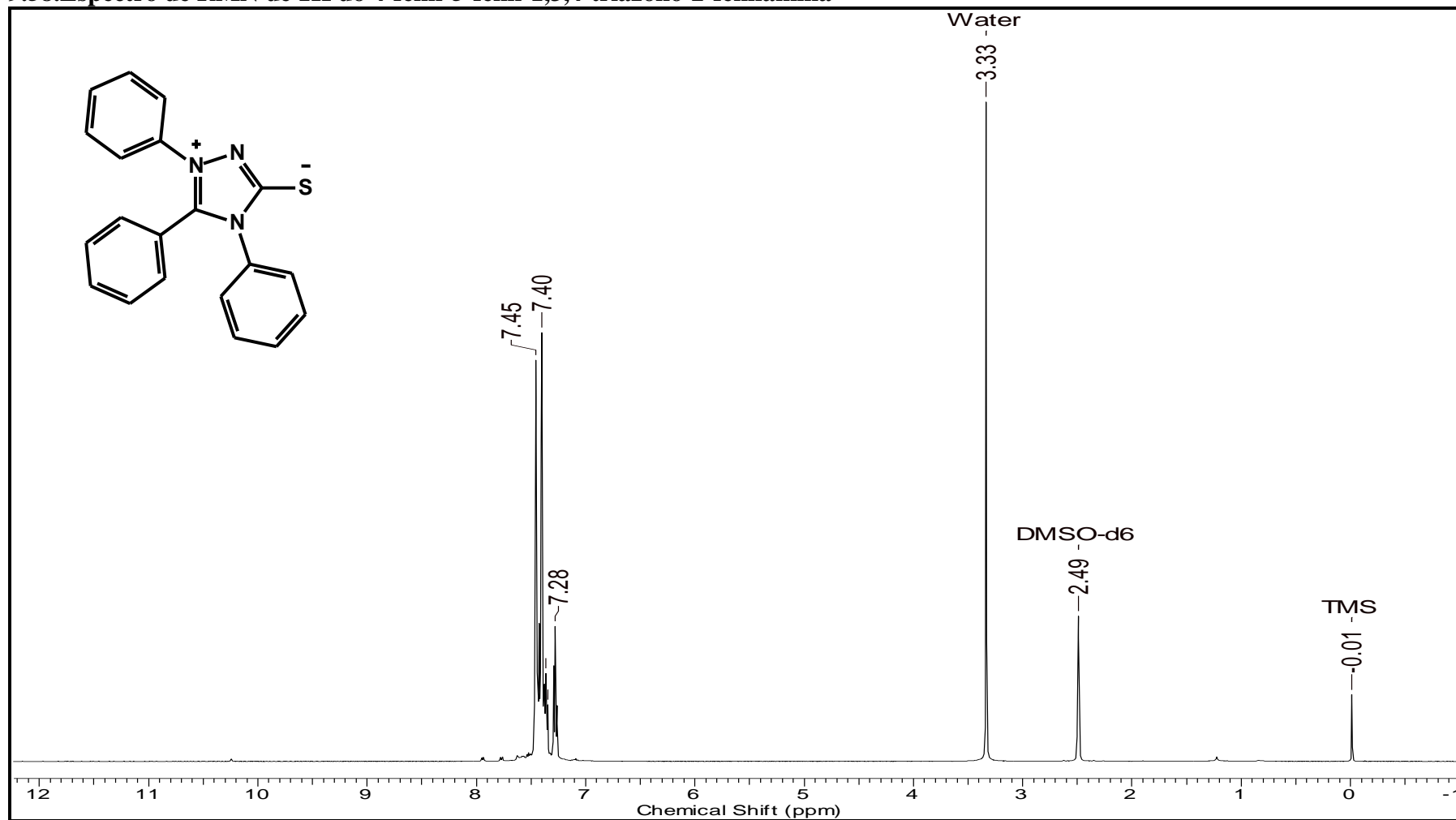
9.56. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminina



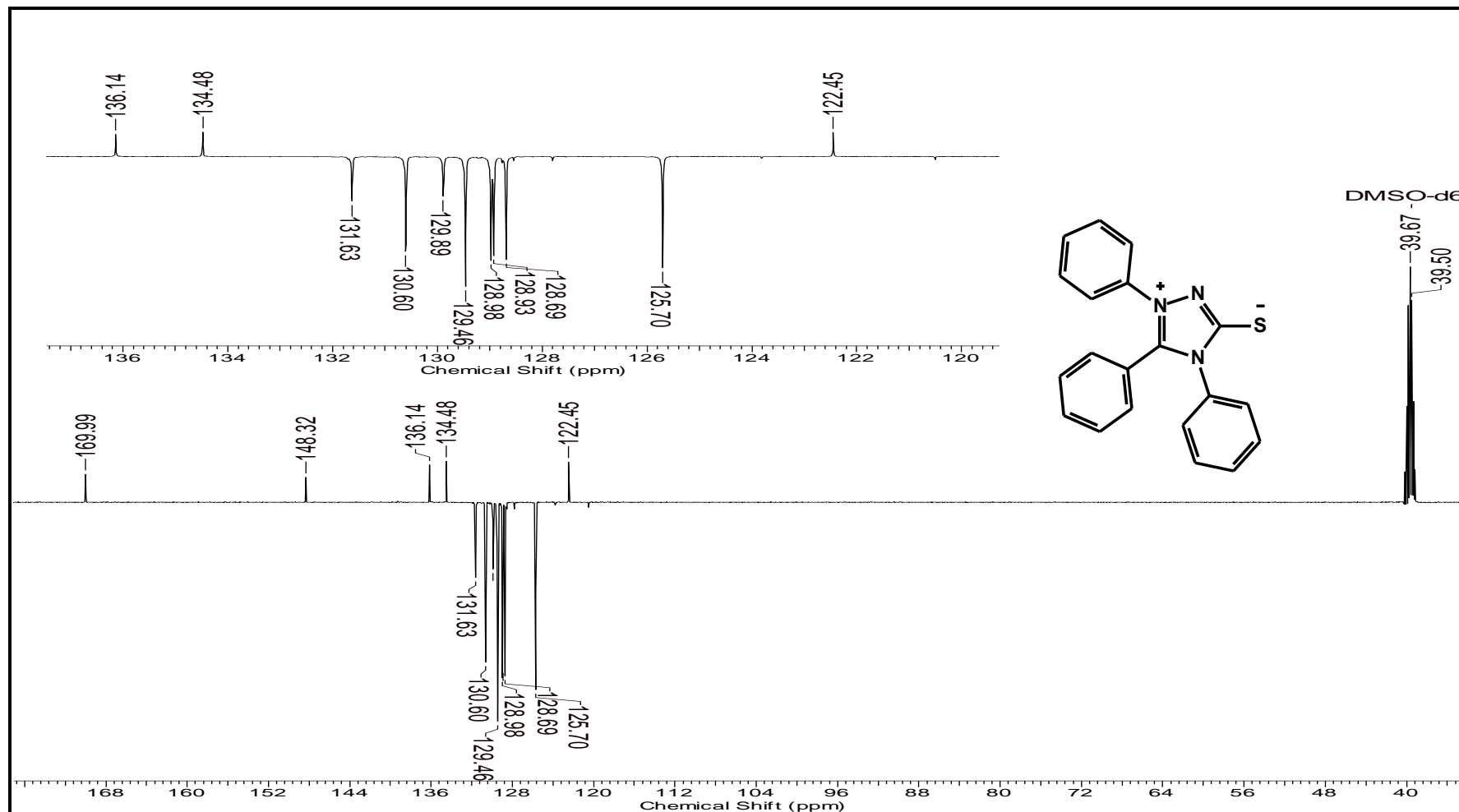
9.57. Espectro IV do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



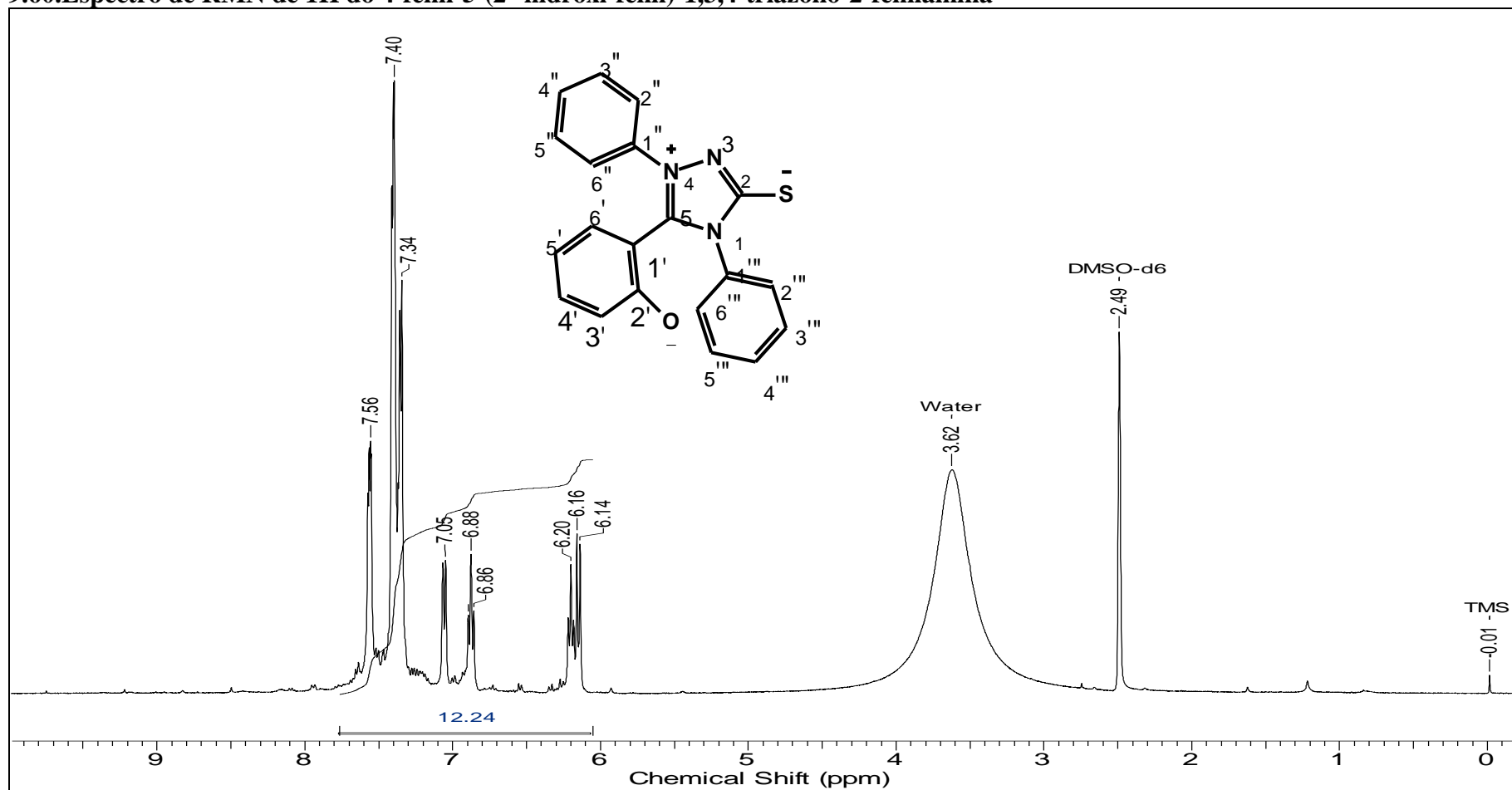
9.58. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



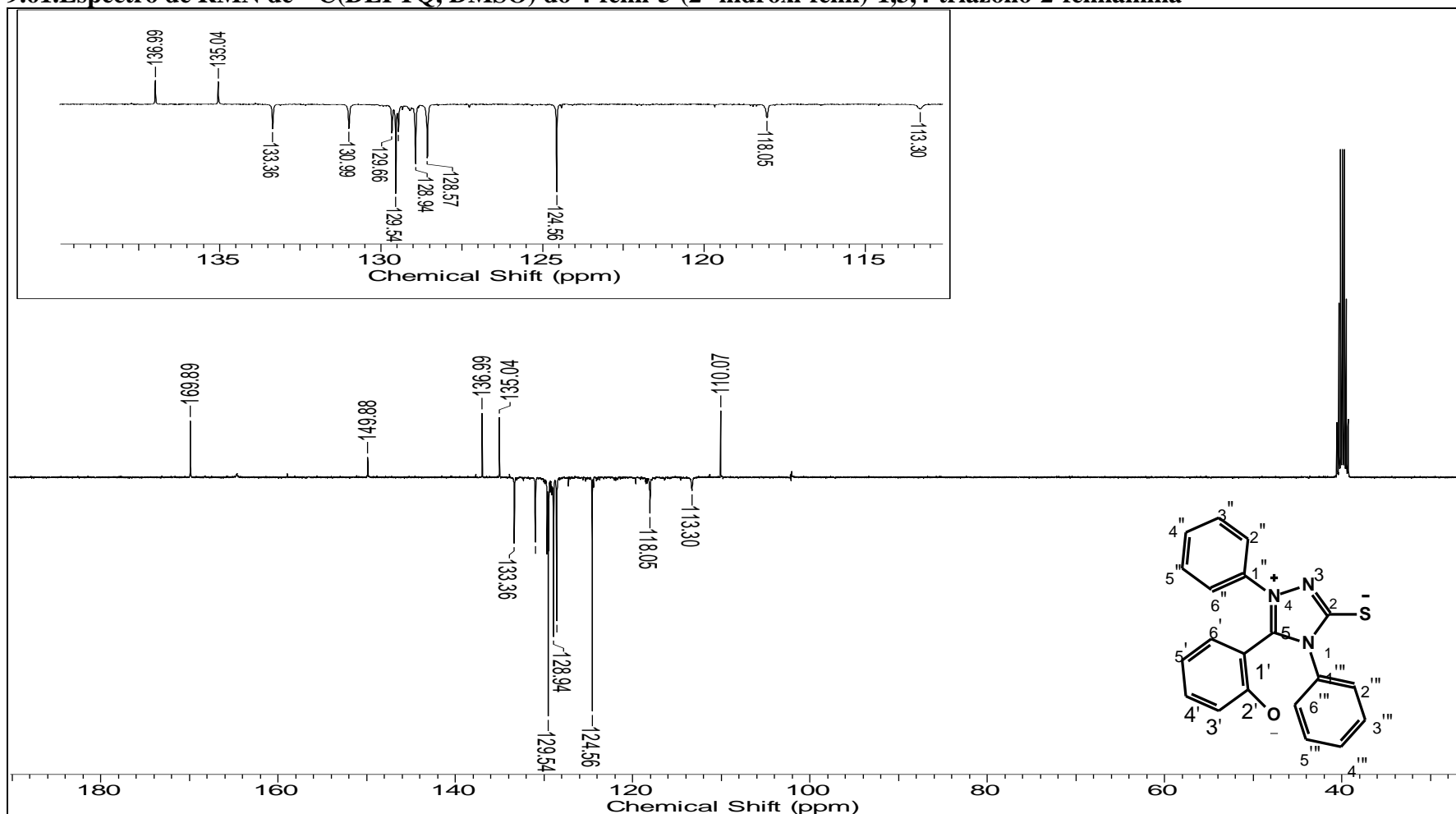
9.59. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-fenil-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



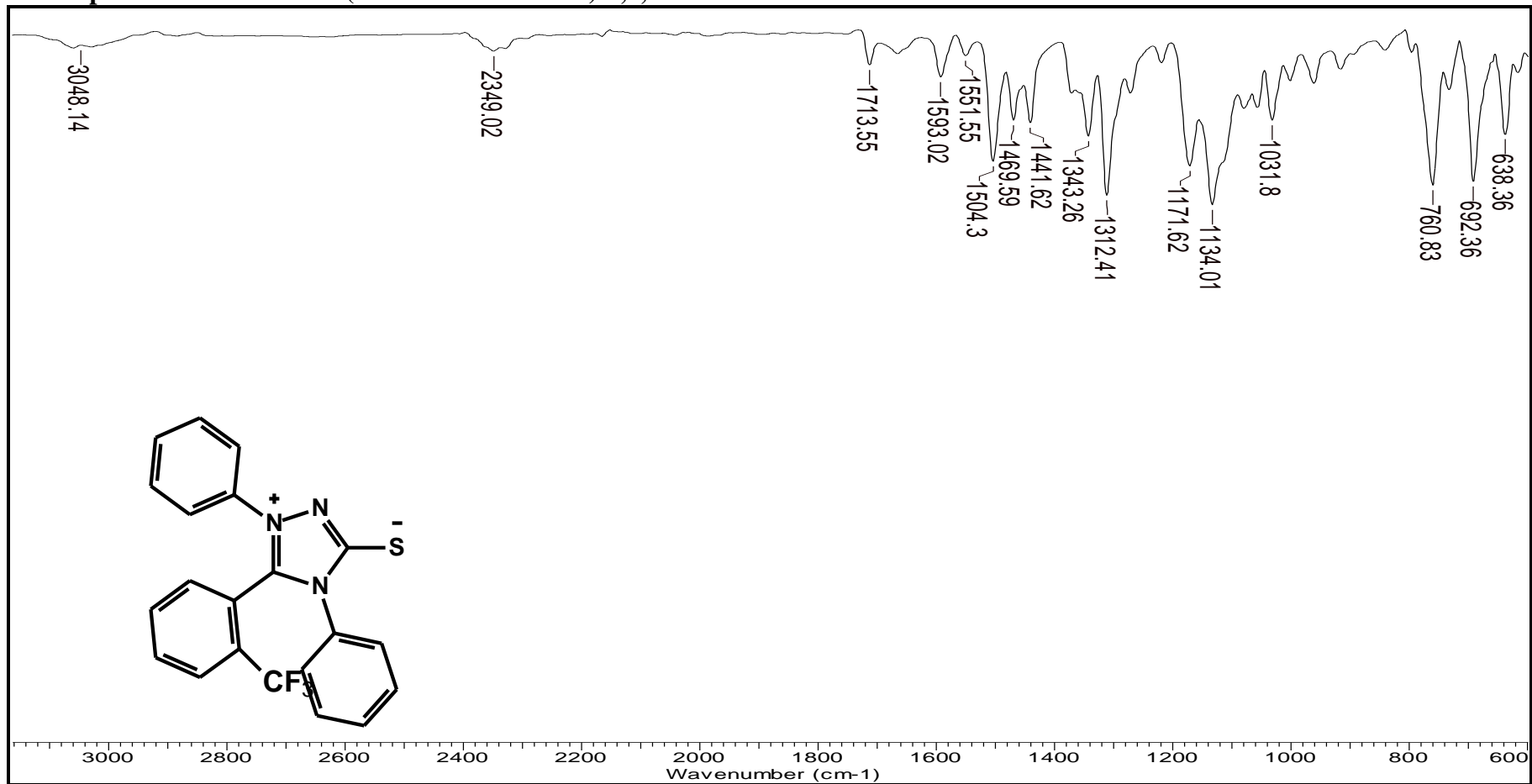
9.60. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



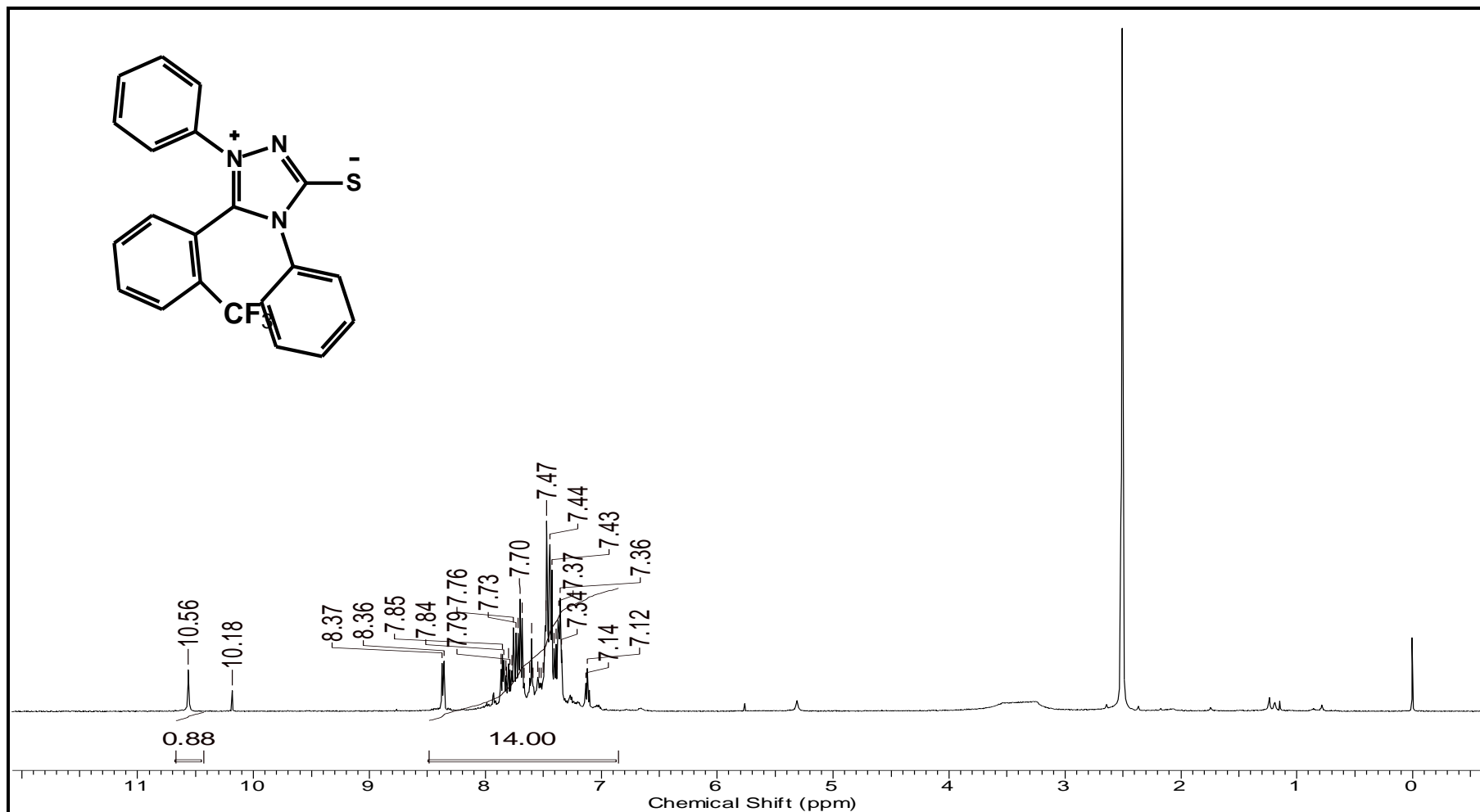
9.61. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'-hidroxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



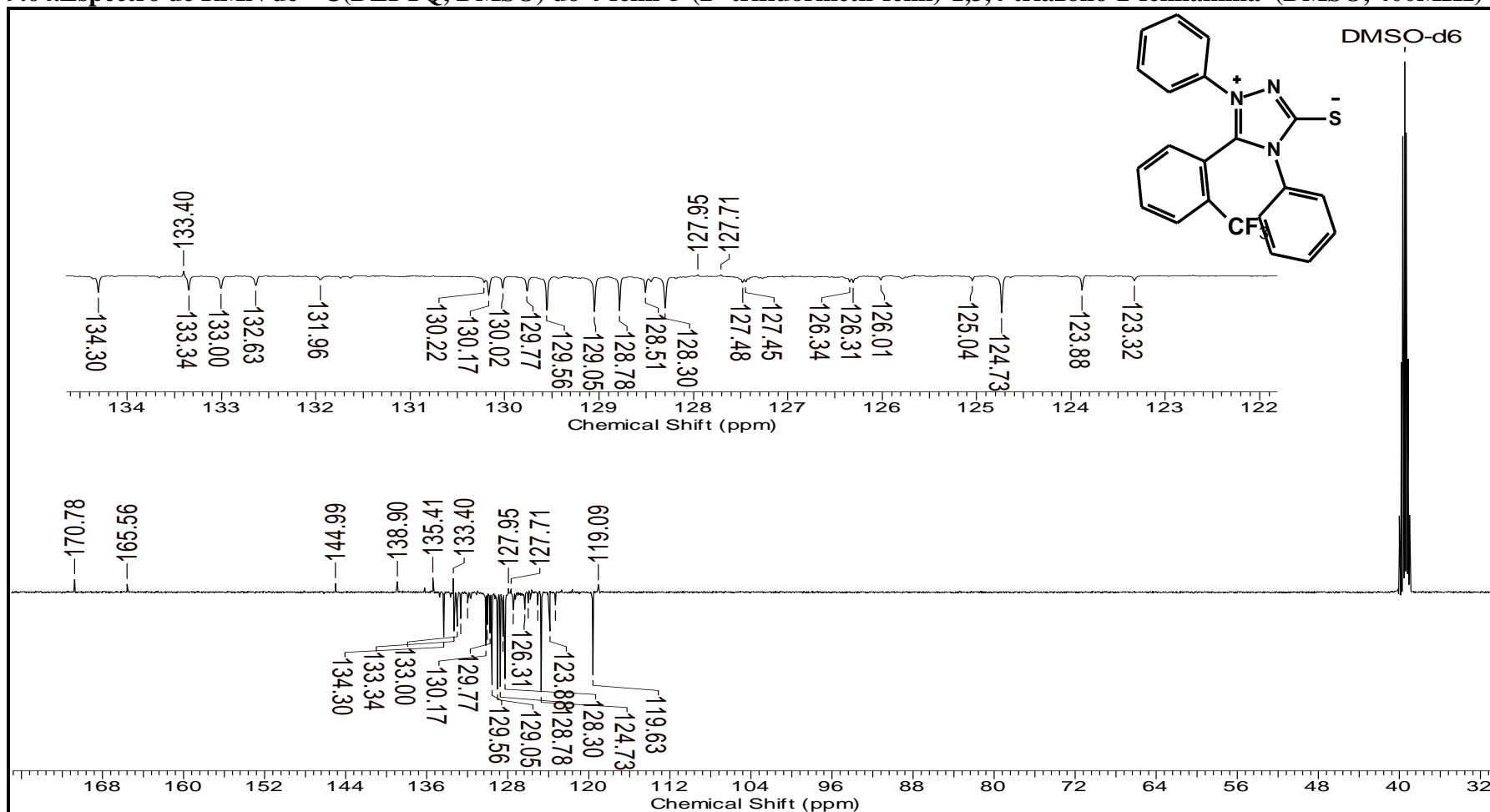
9.62. Espectro IV do 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



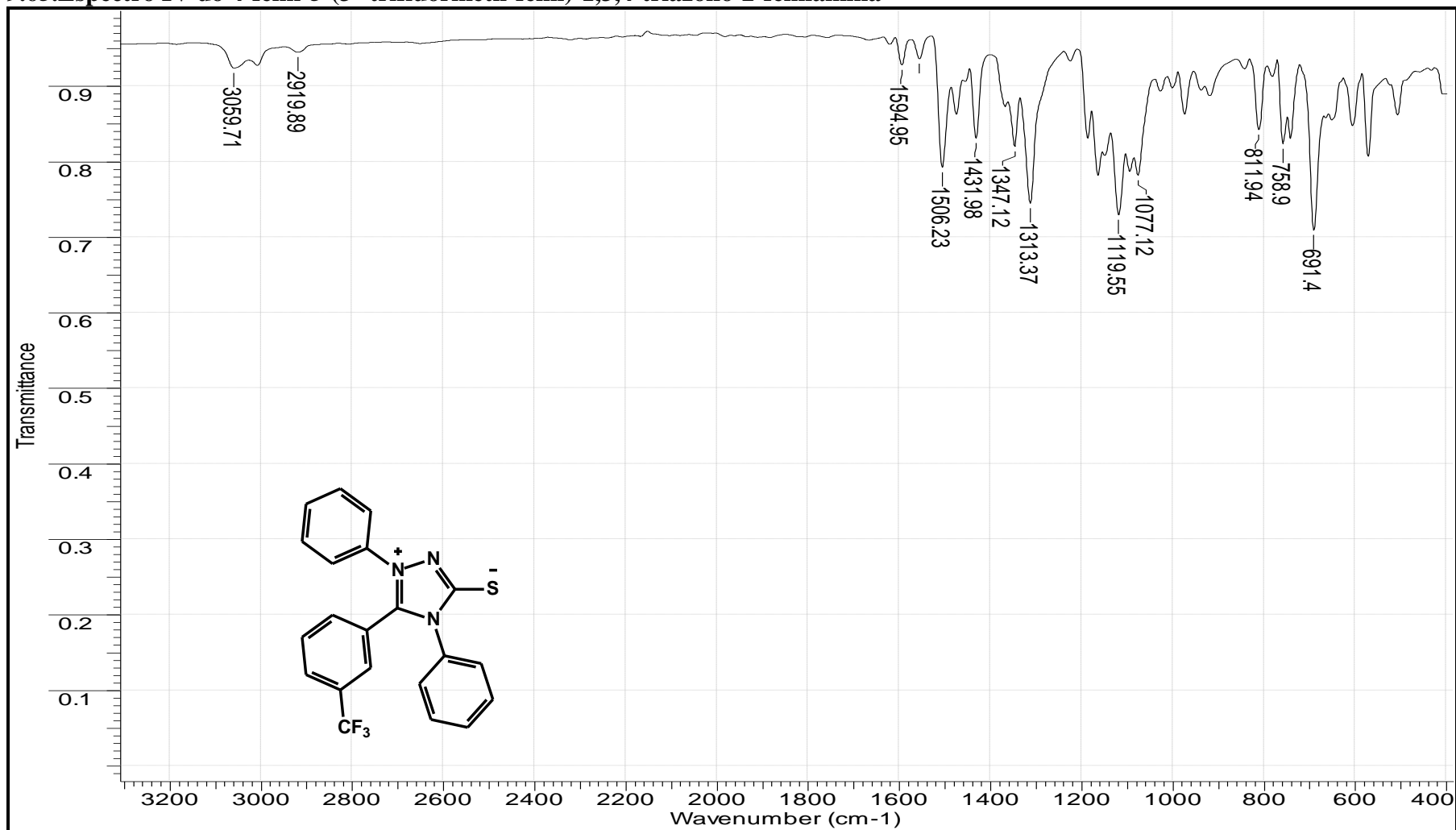
9.63. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



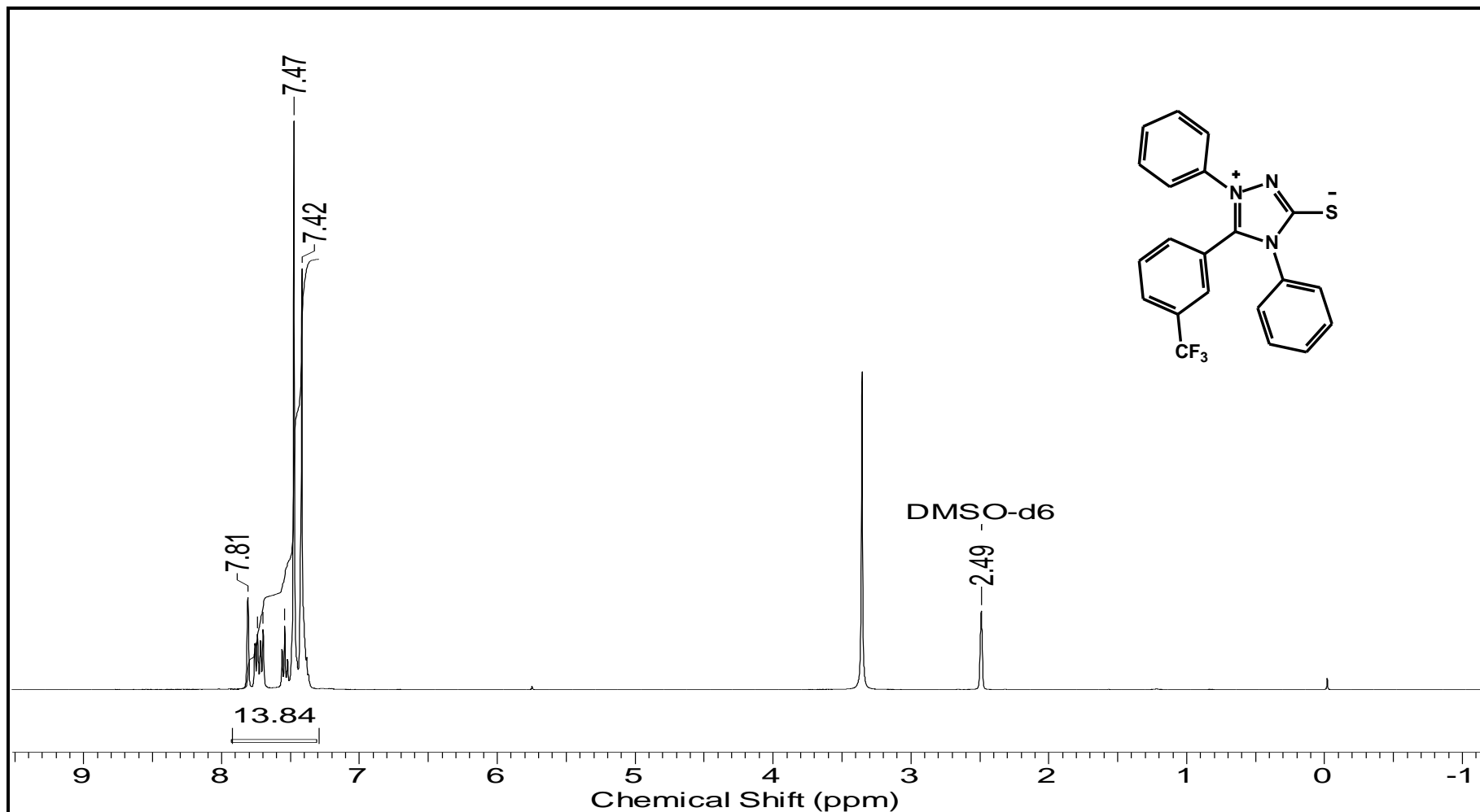
9.64. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz)



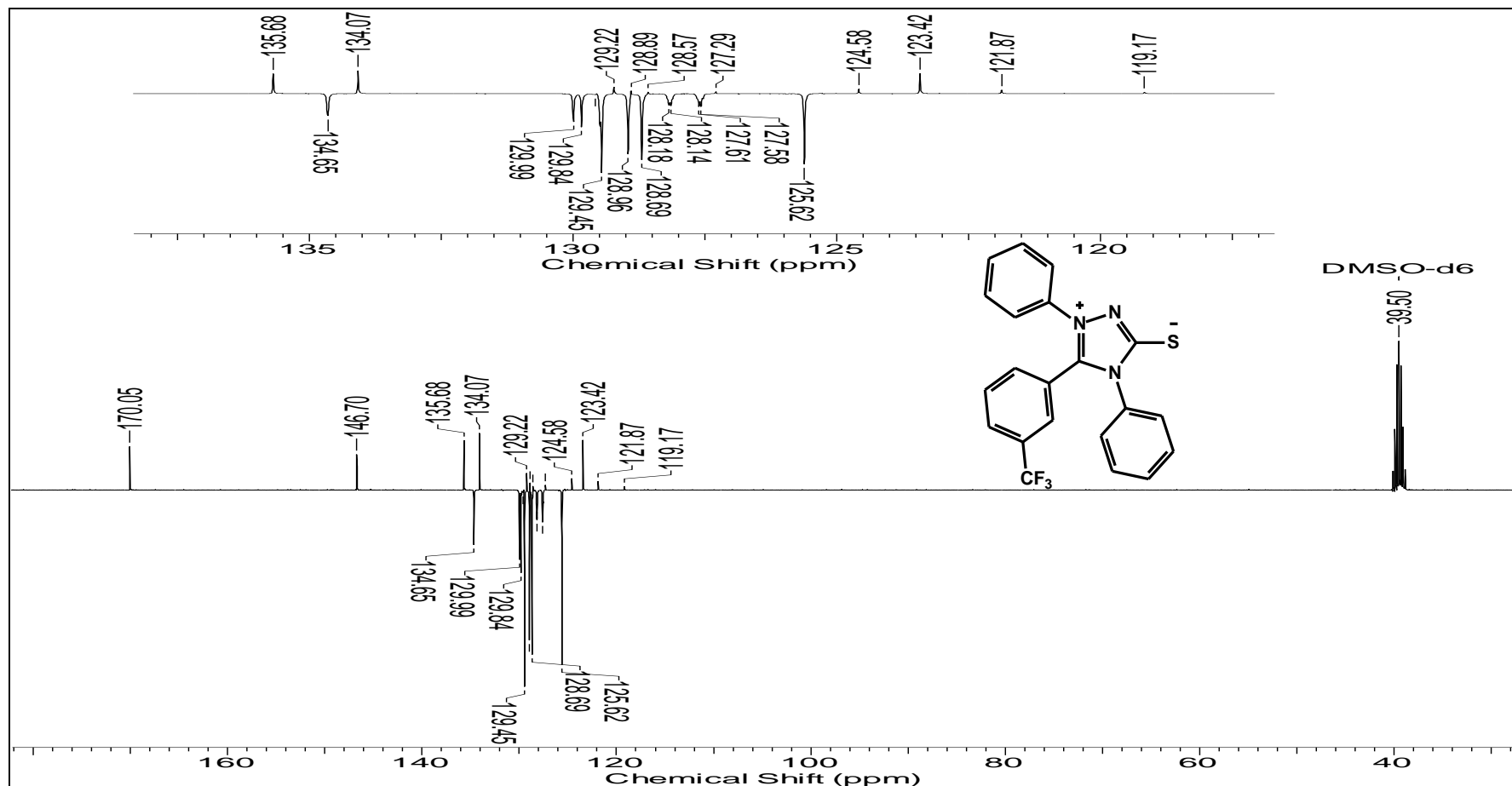
9.65. Espectro IV do 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



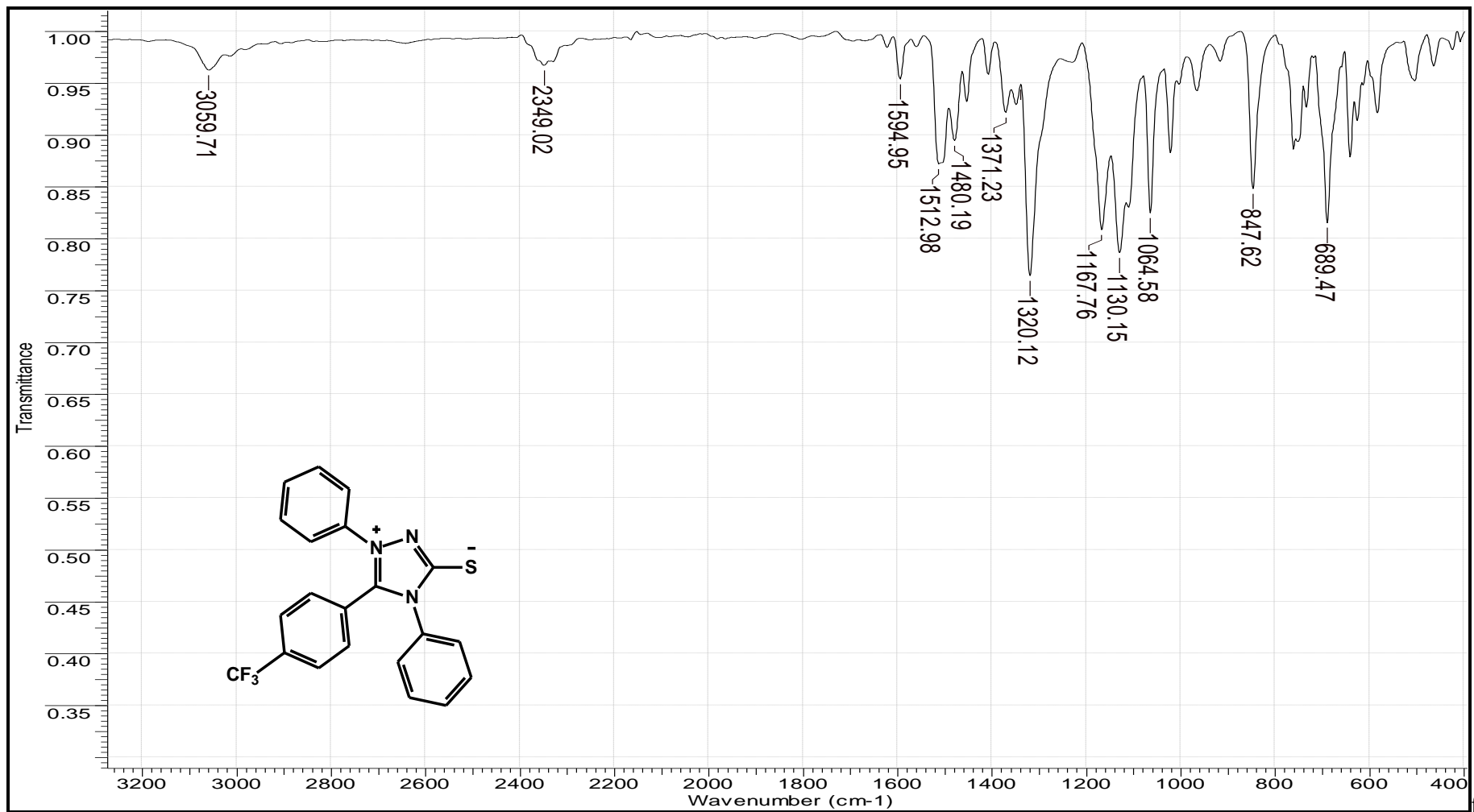
9.66. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



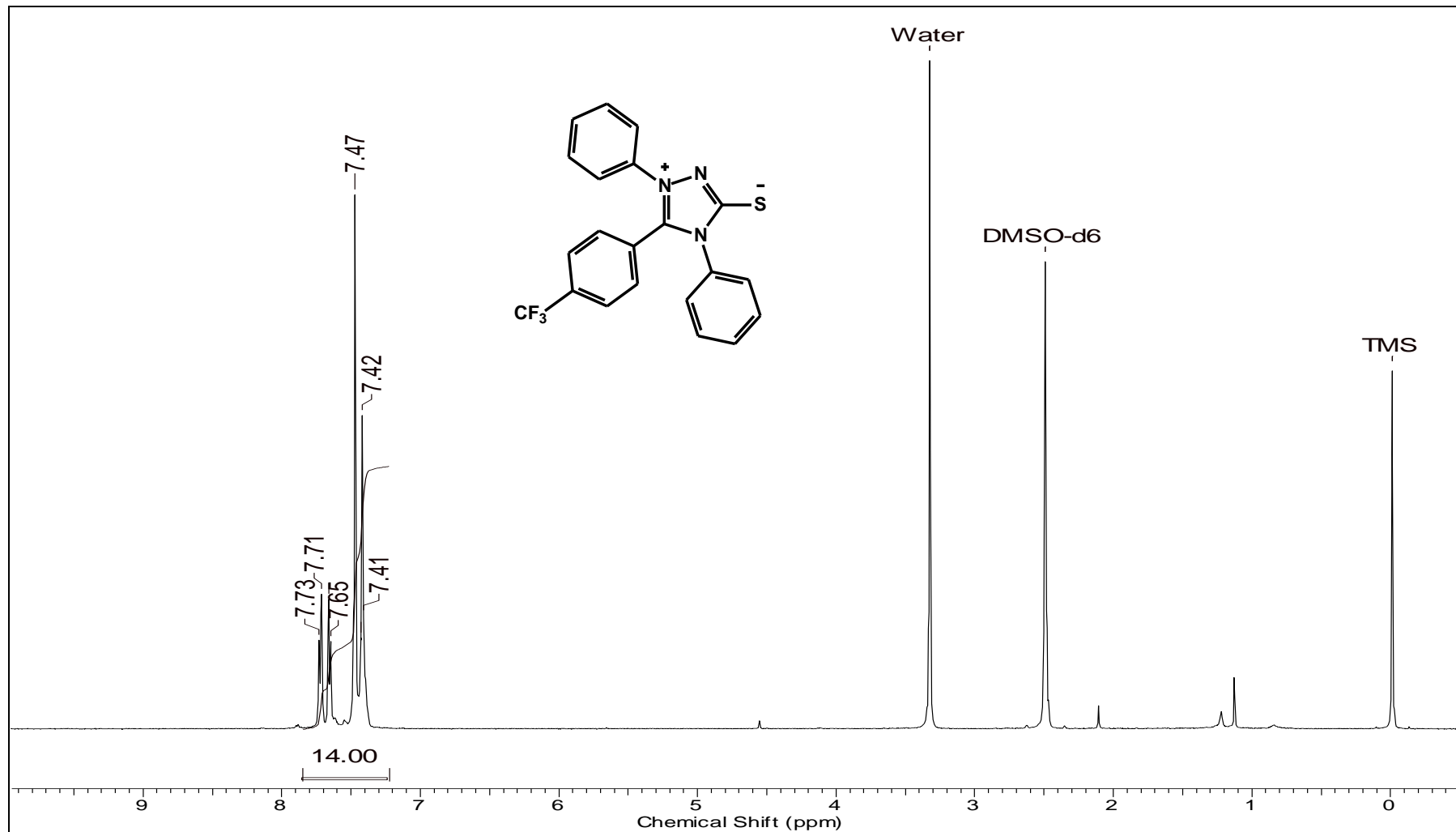
9.67. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(3'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



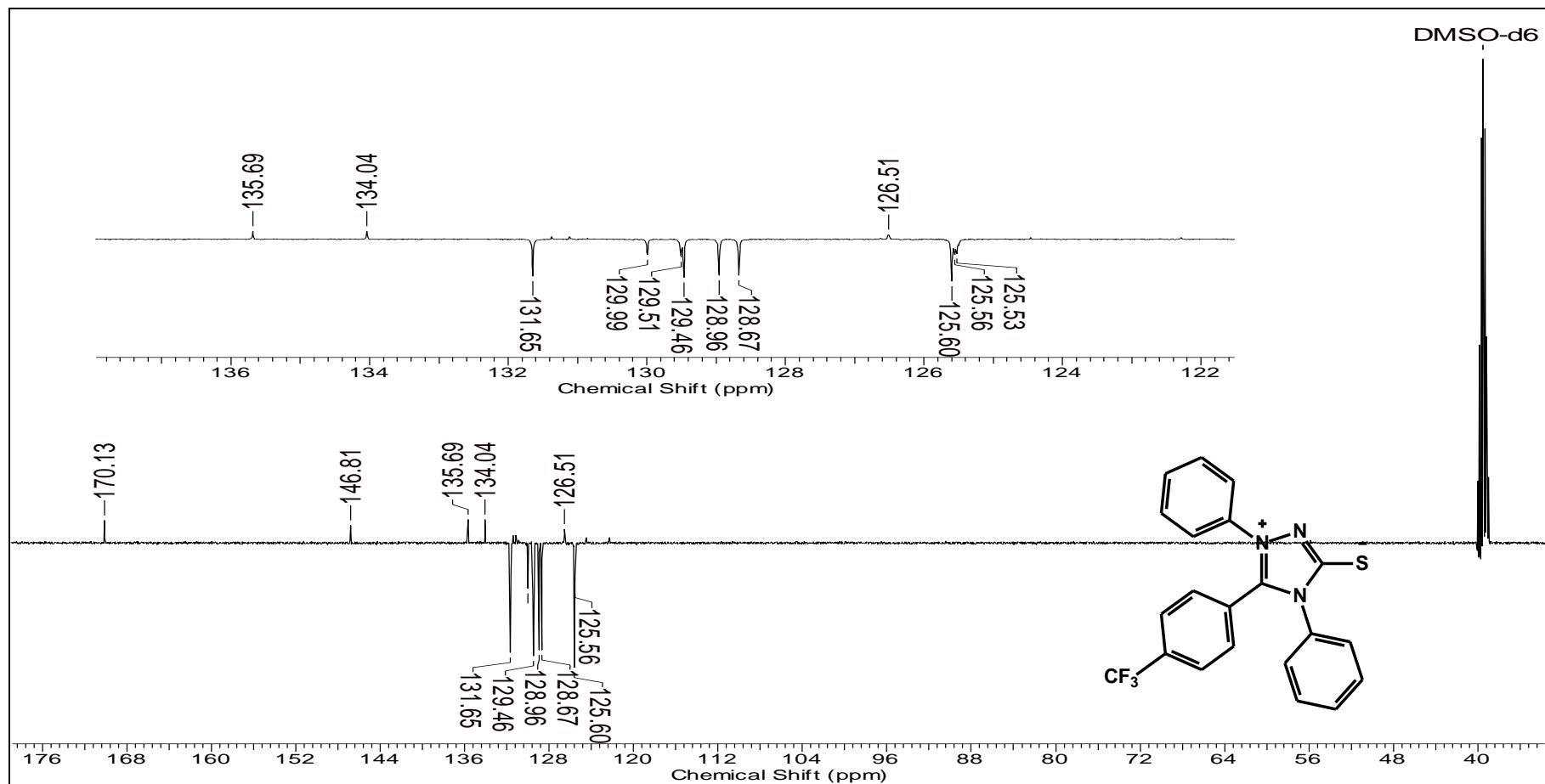
9.68. Espectro IV do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



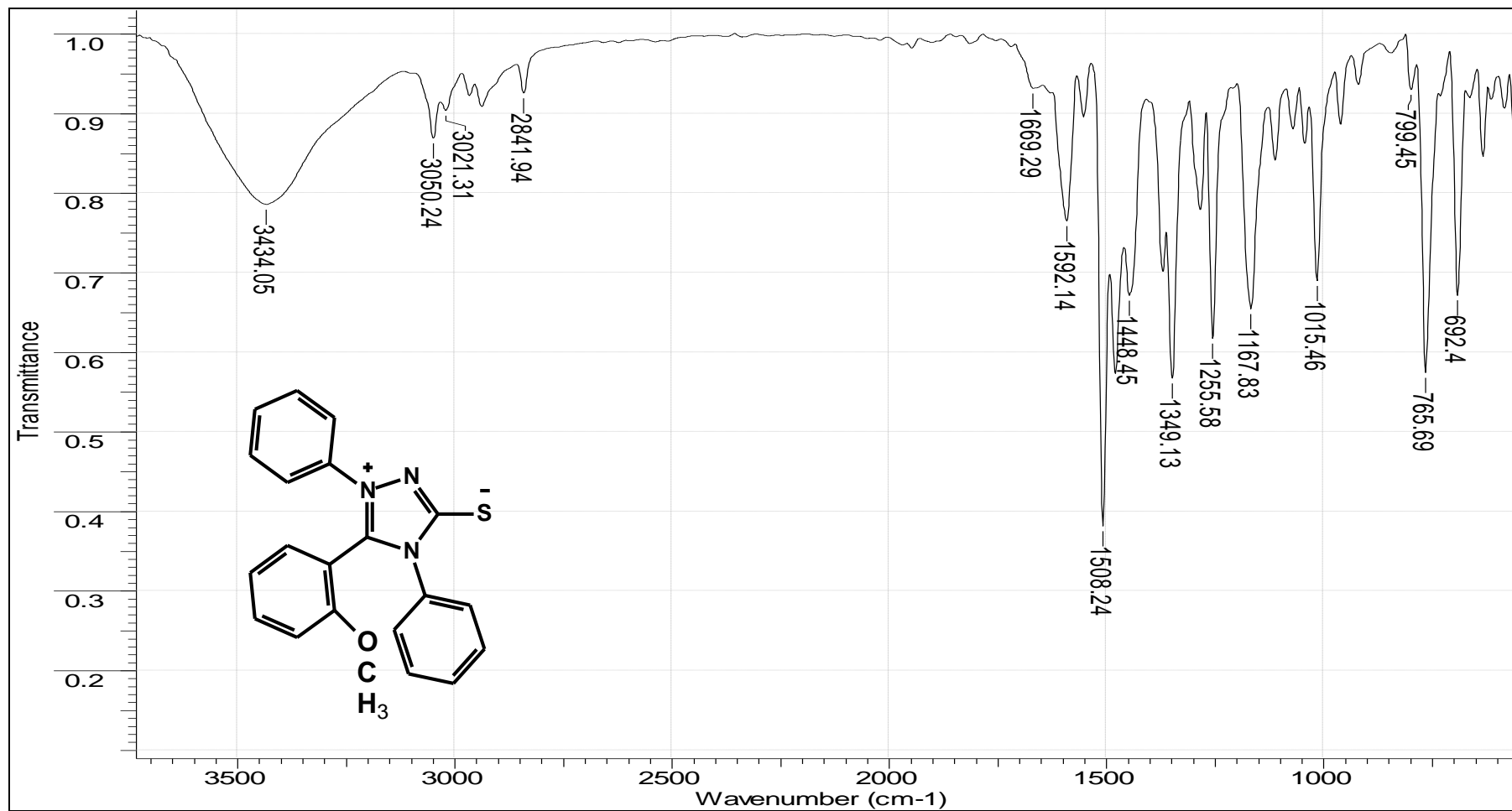
9.69. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



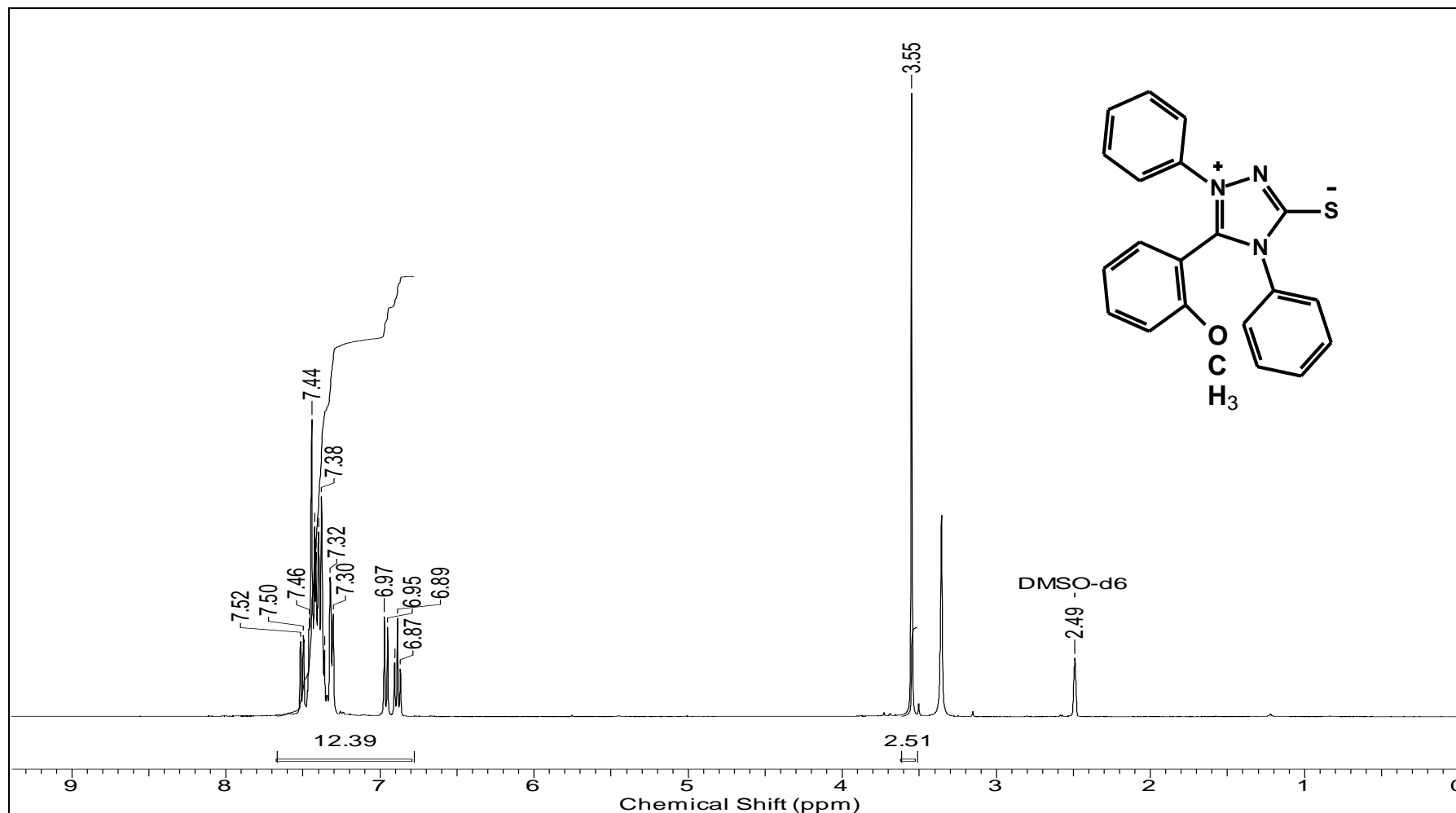
9.70. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



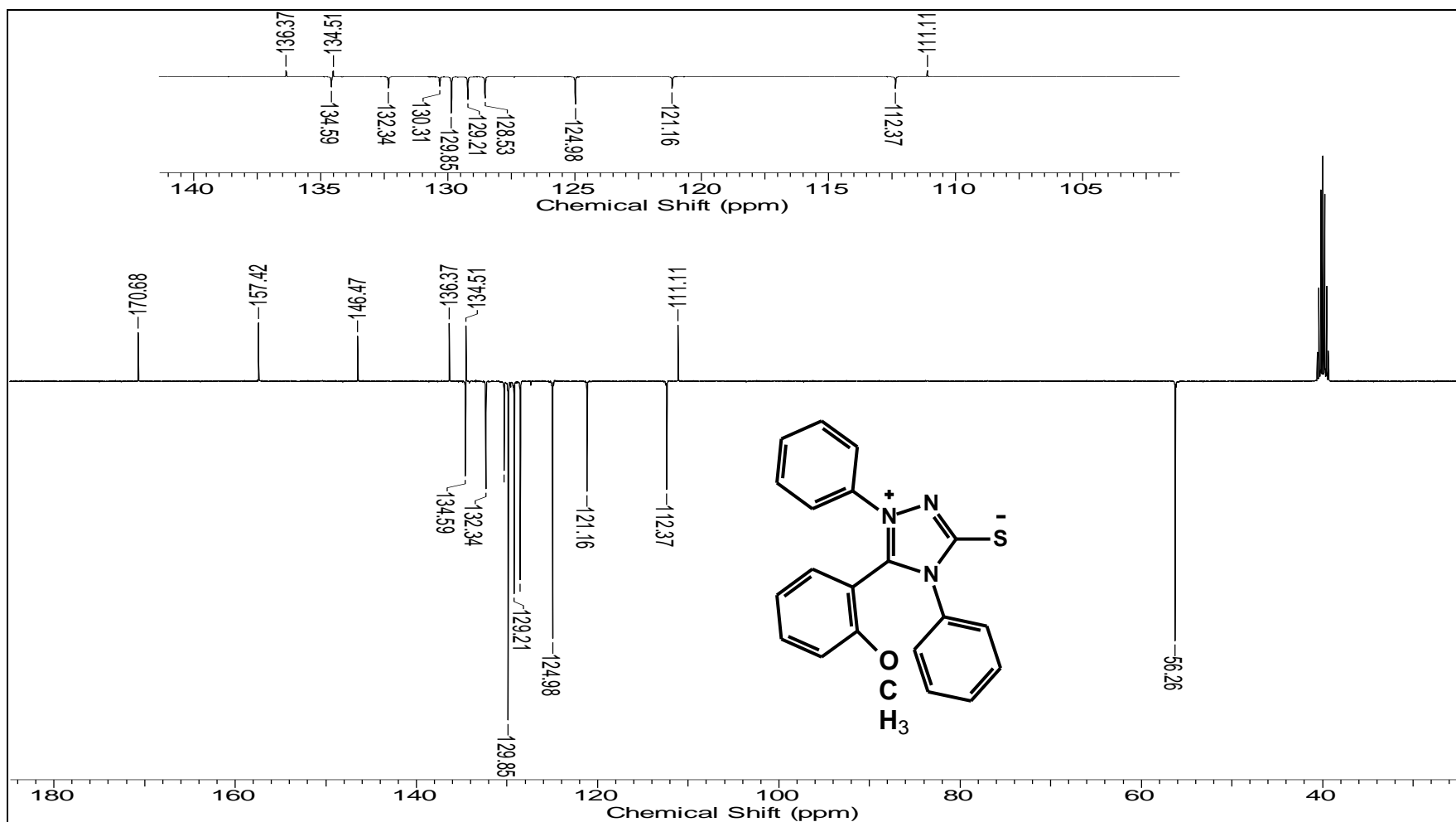
9.71. Espectro IV do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



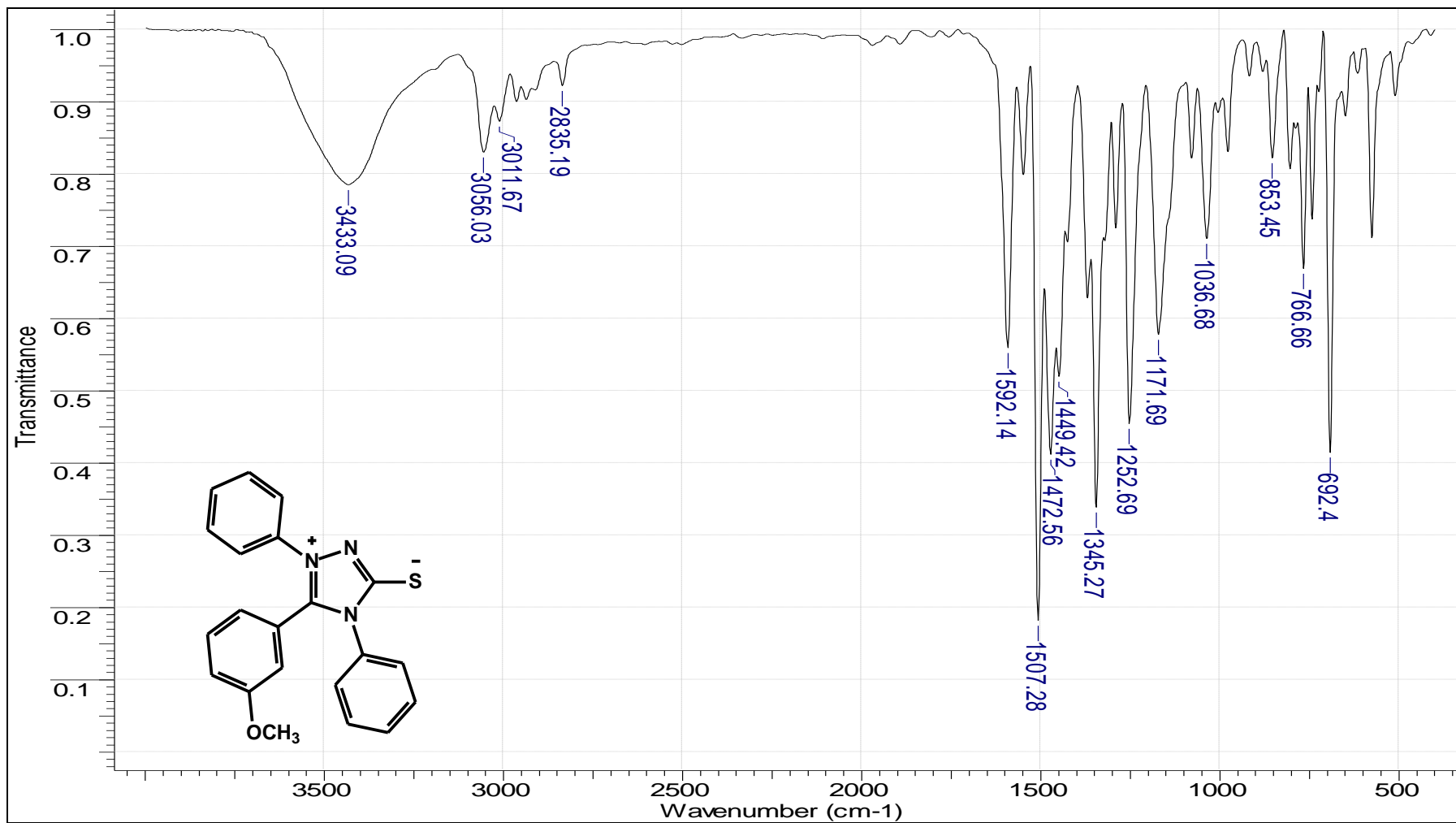
9.72. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



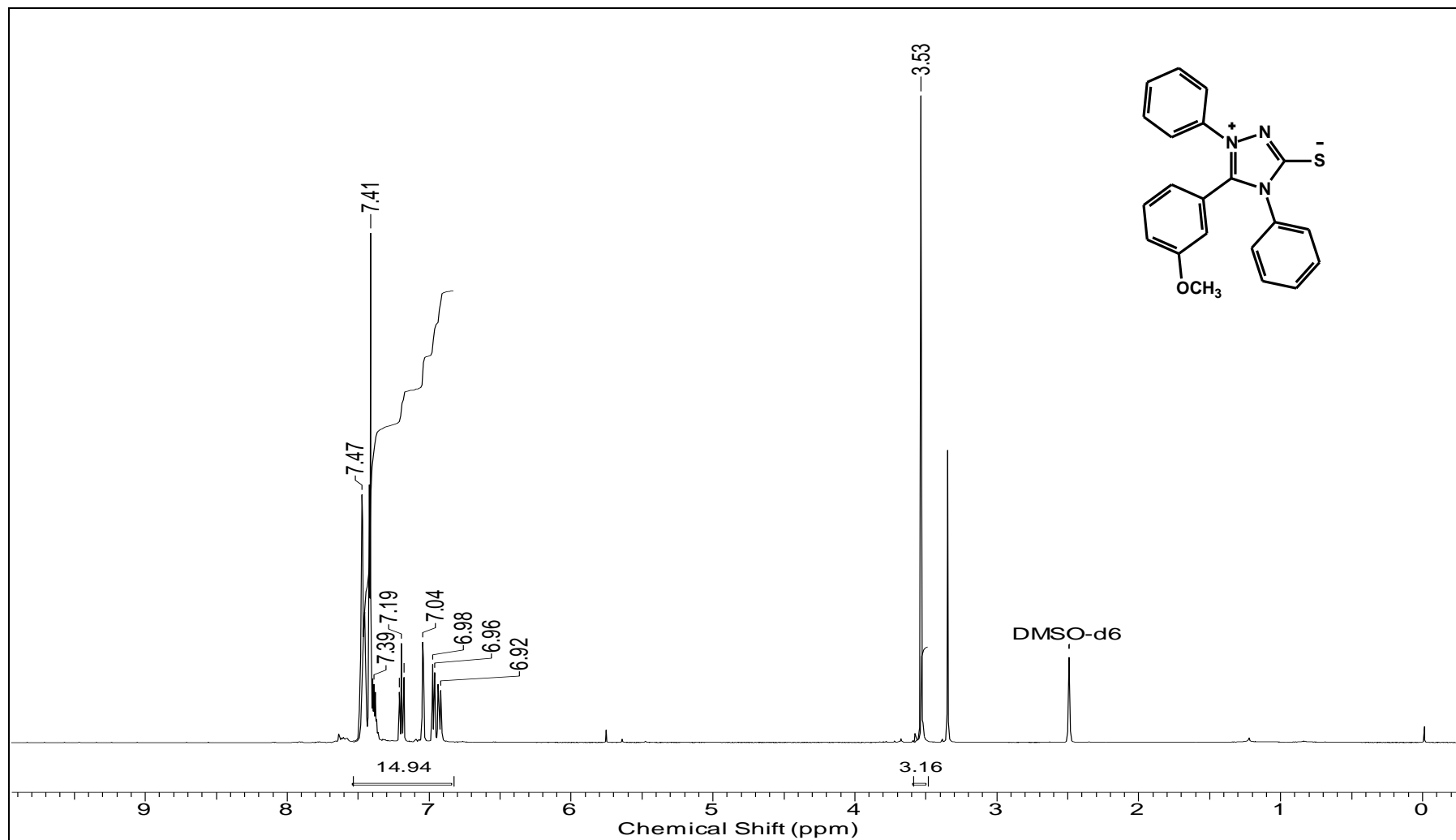
9.73. Espectro de RMN de DEPTQ do 4-fenil-5-(2'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz)



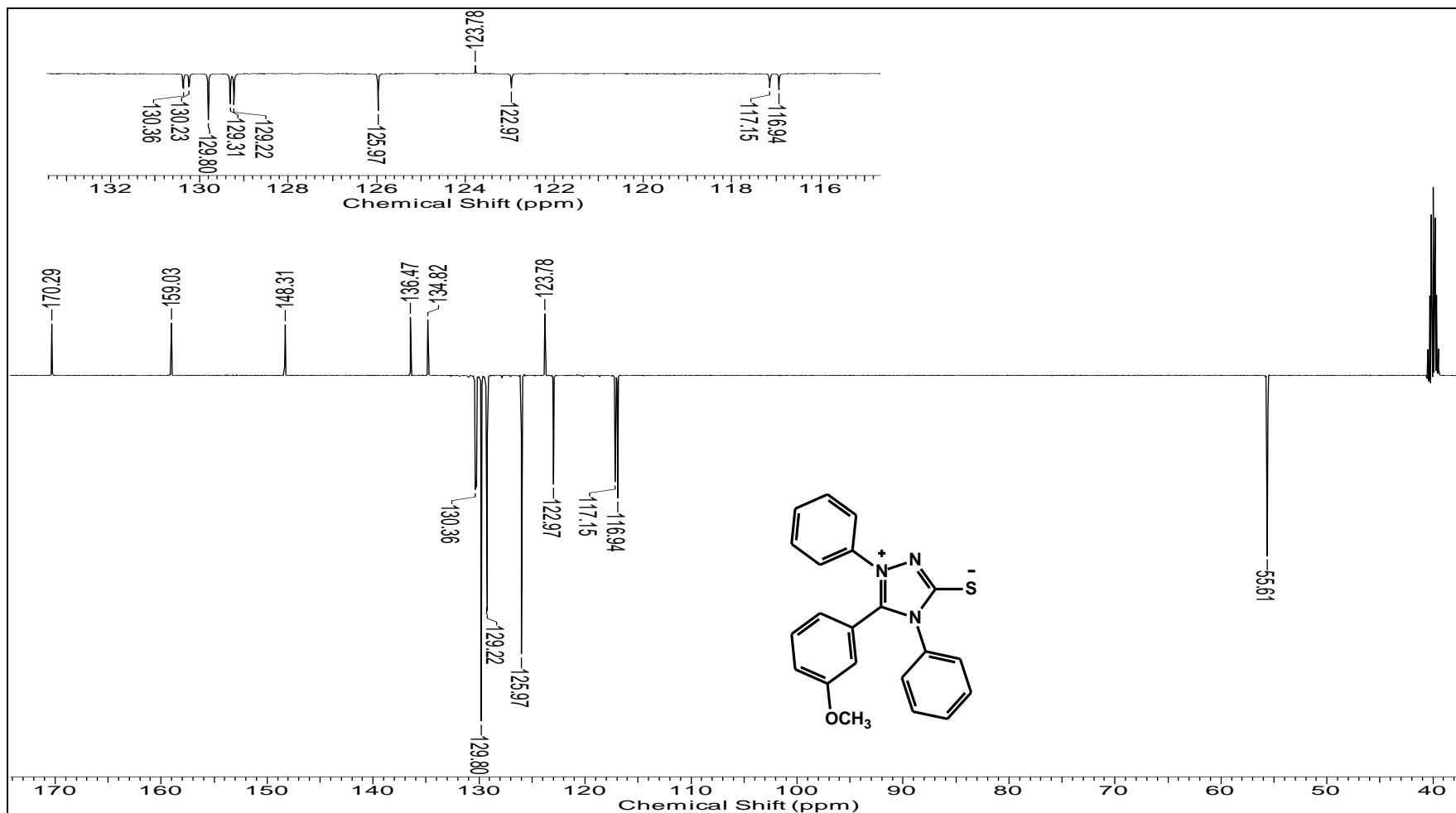
9.74. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



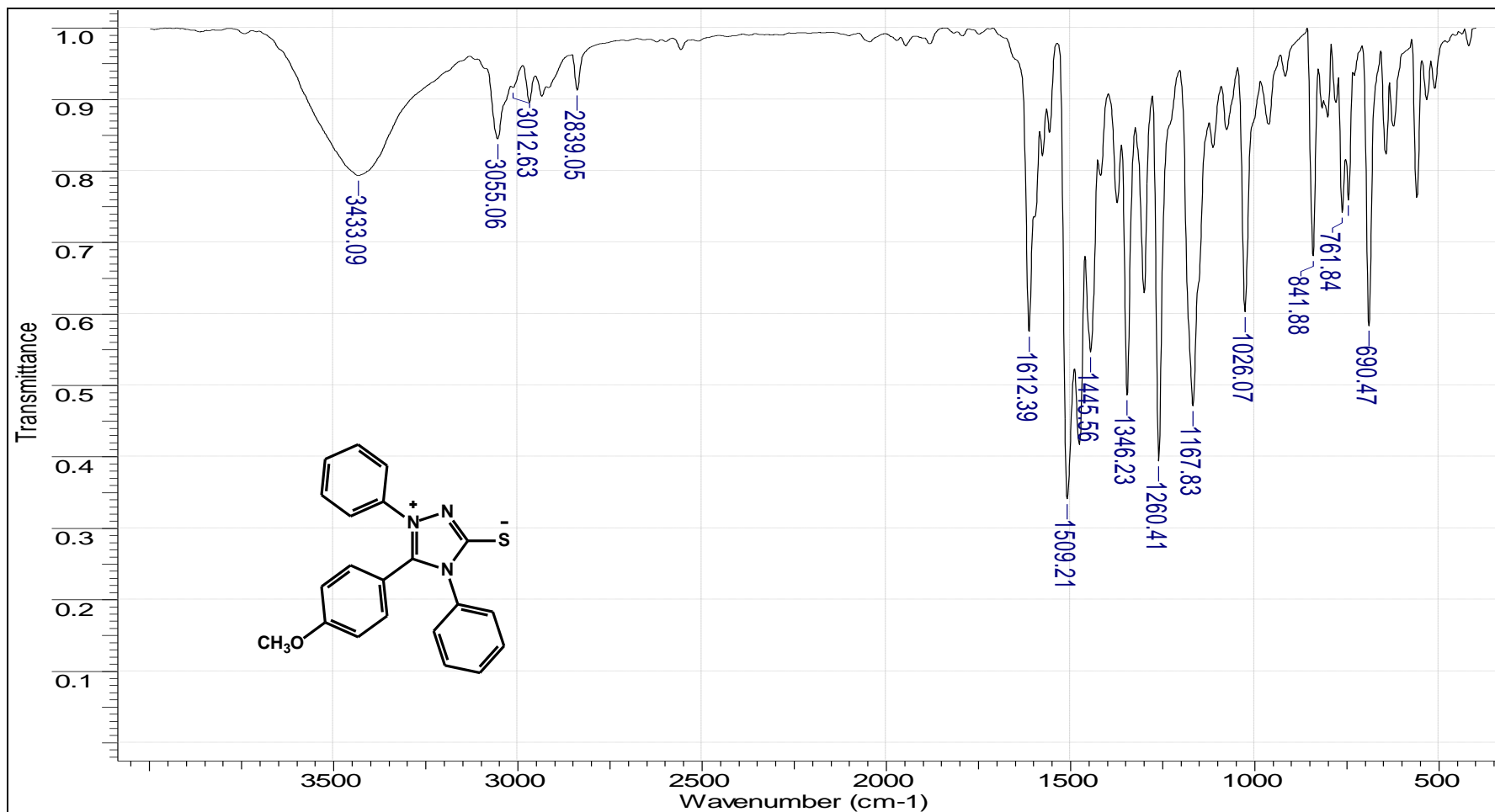
9.75. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



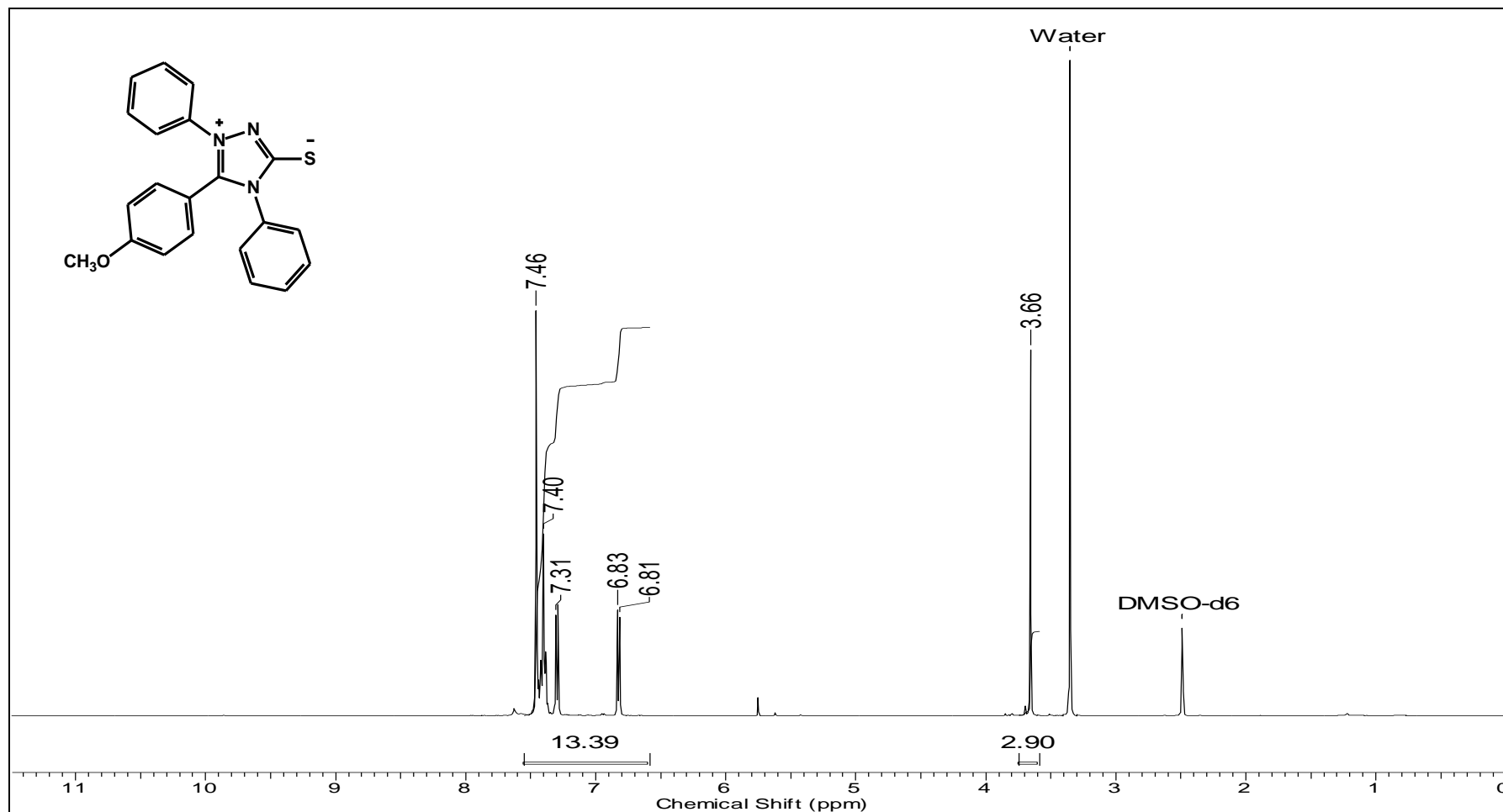
9.76. Espectro de RMN de DEPTQ do 4-fenil-5-(3'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz)



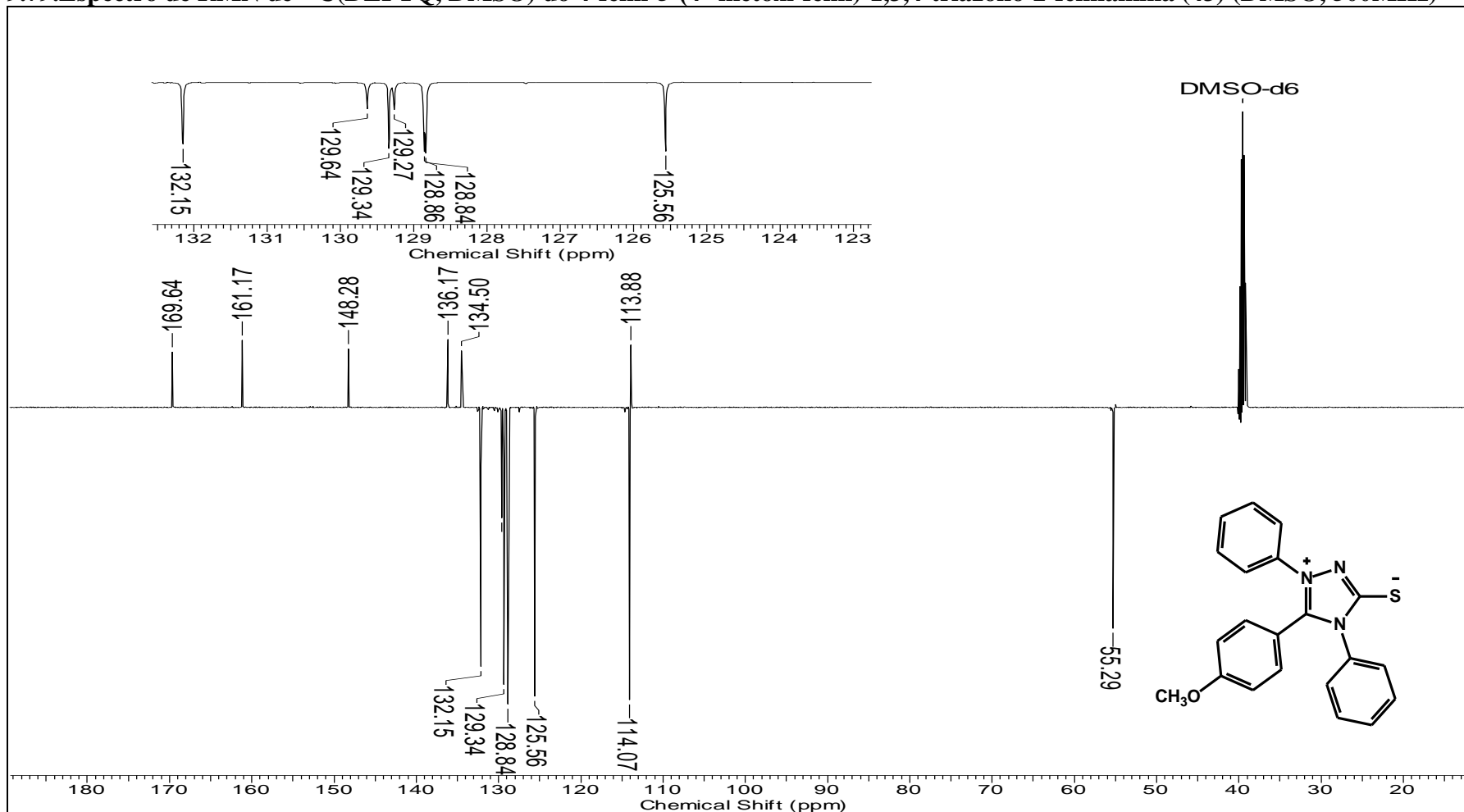
9.77. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



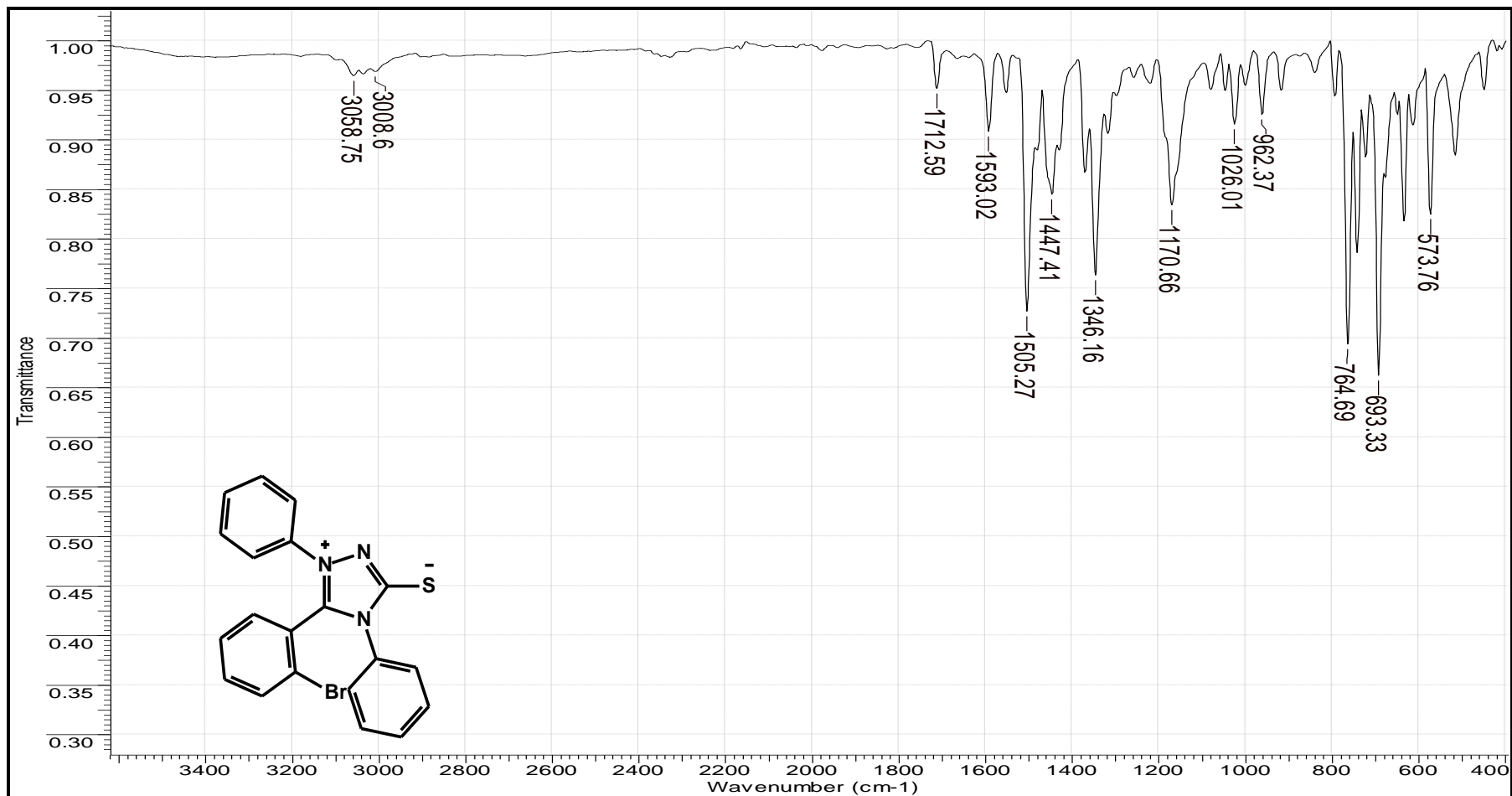
9.78. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



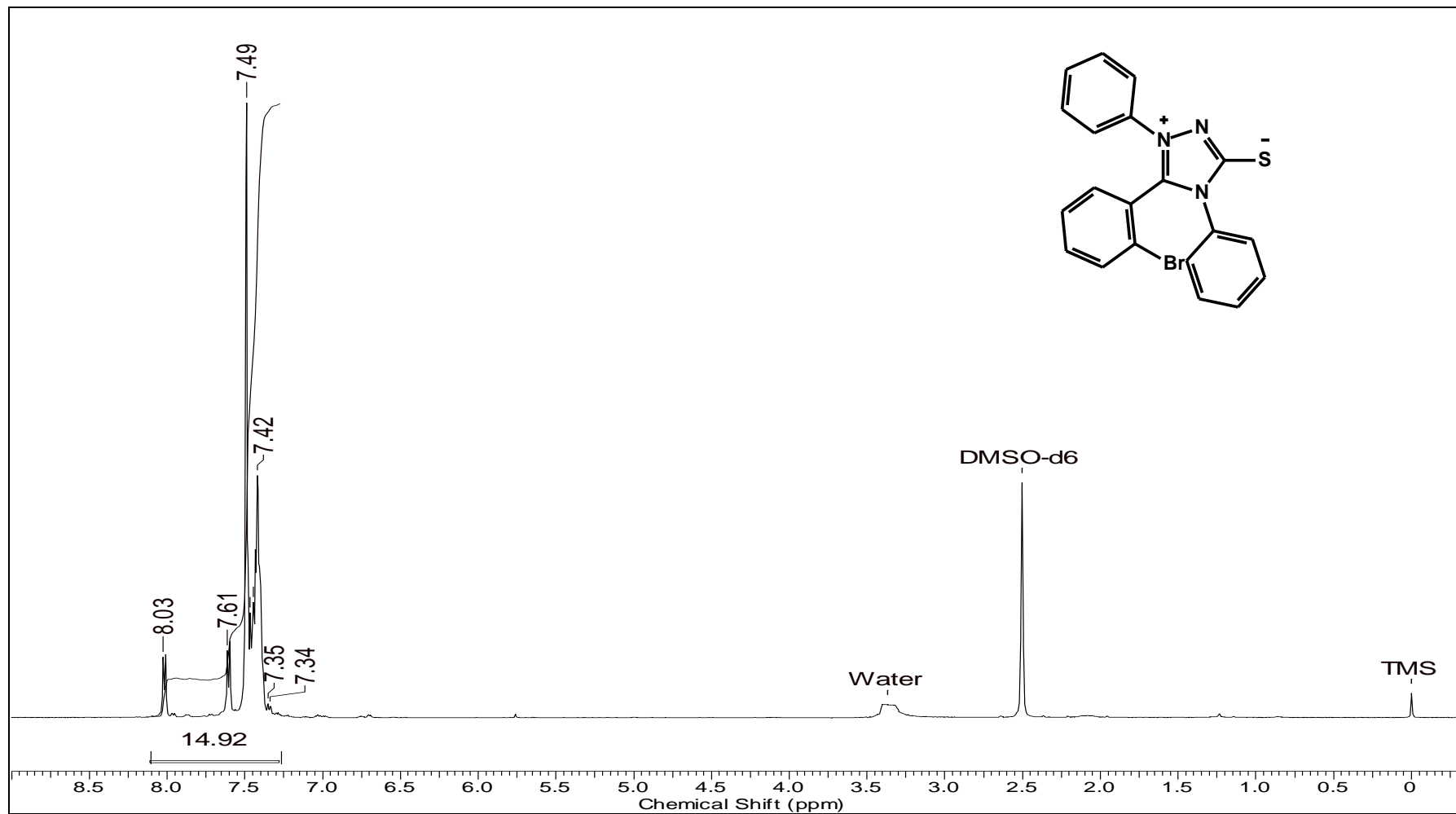
9.79. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'-metóxi-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (43) (DMSO, 500MHz)



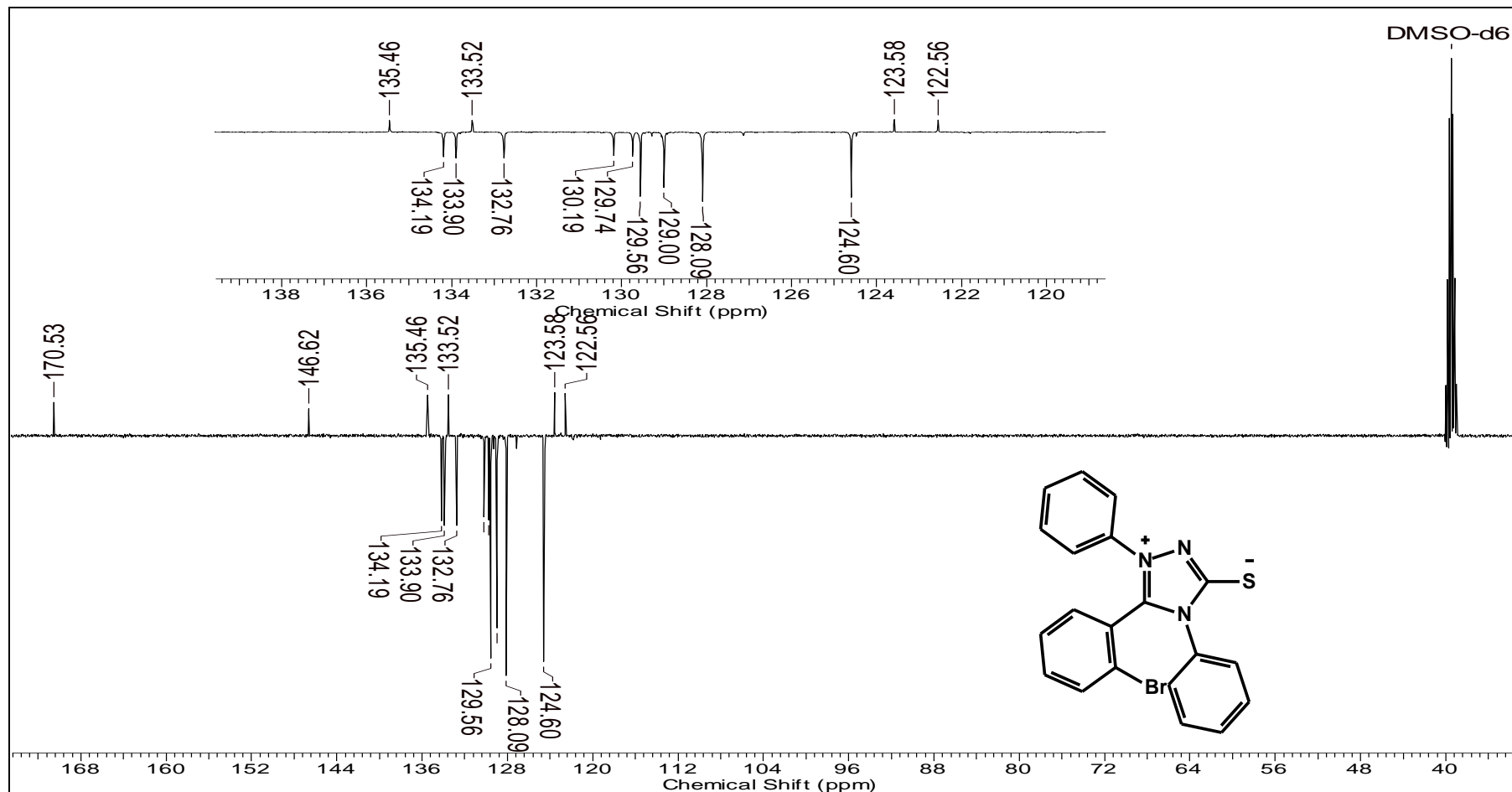
9.80. Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



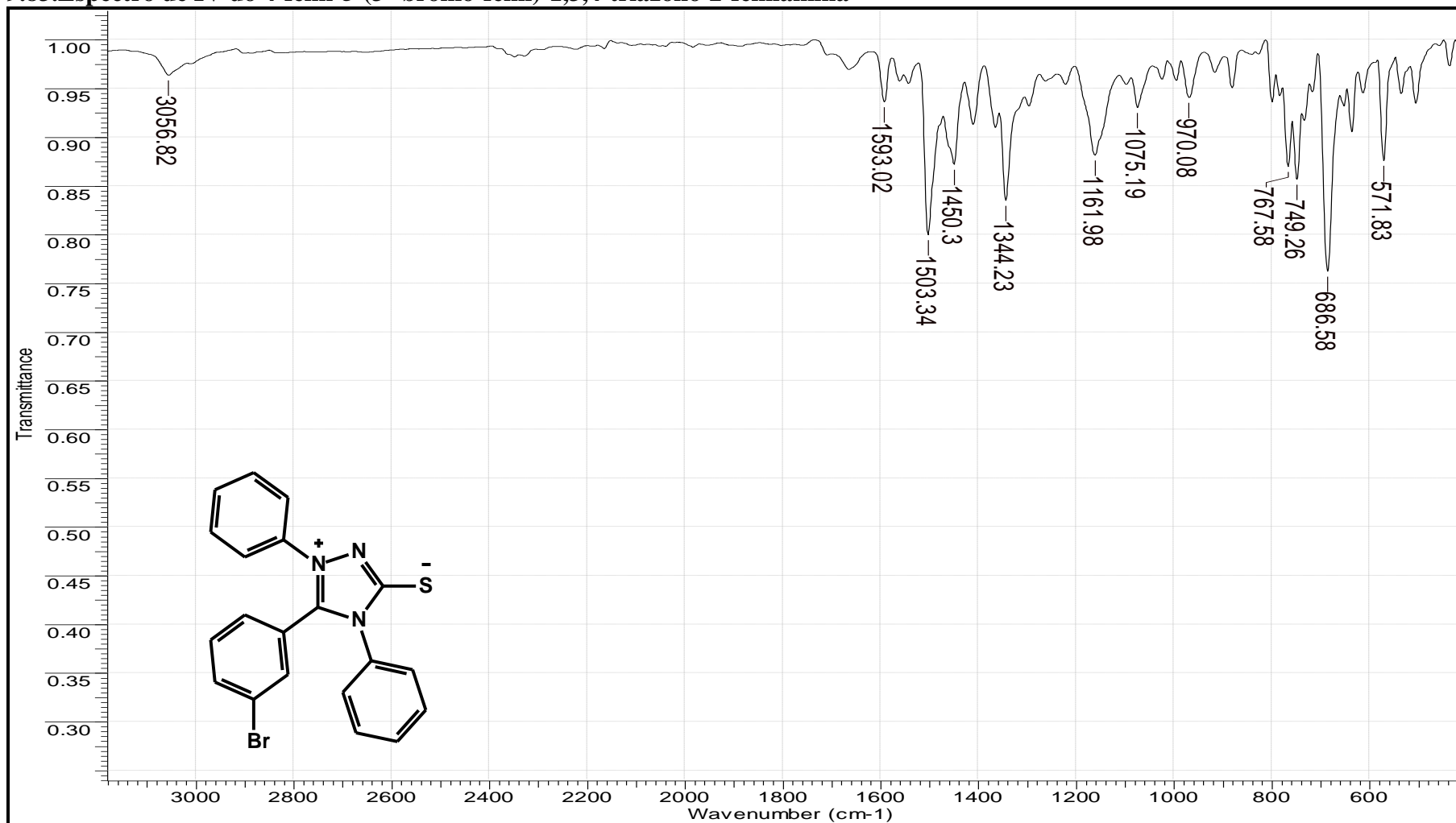
9.81. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



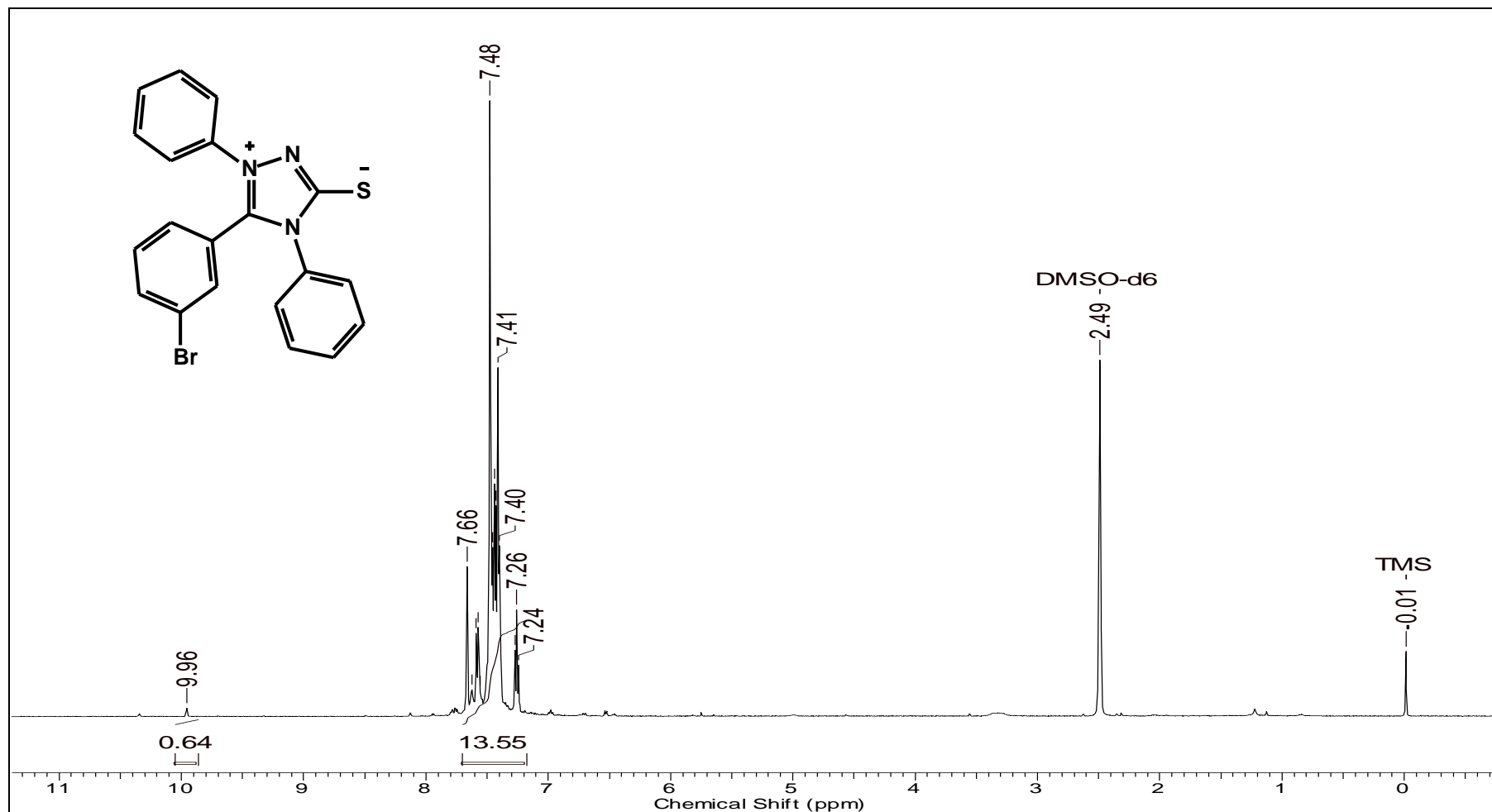
9.82. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(2'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



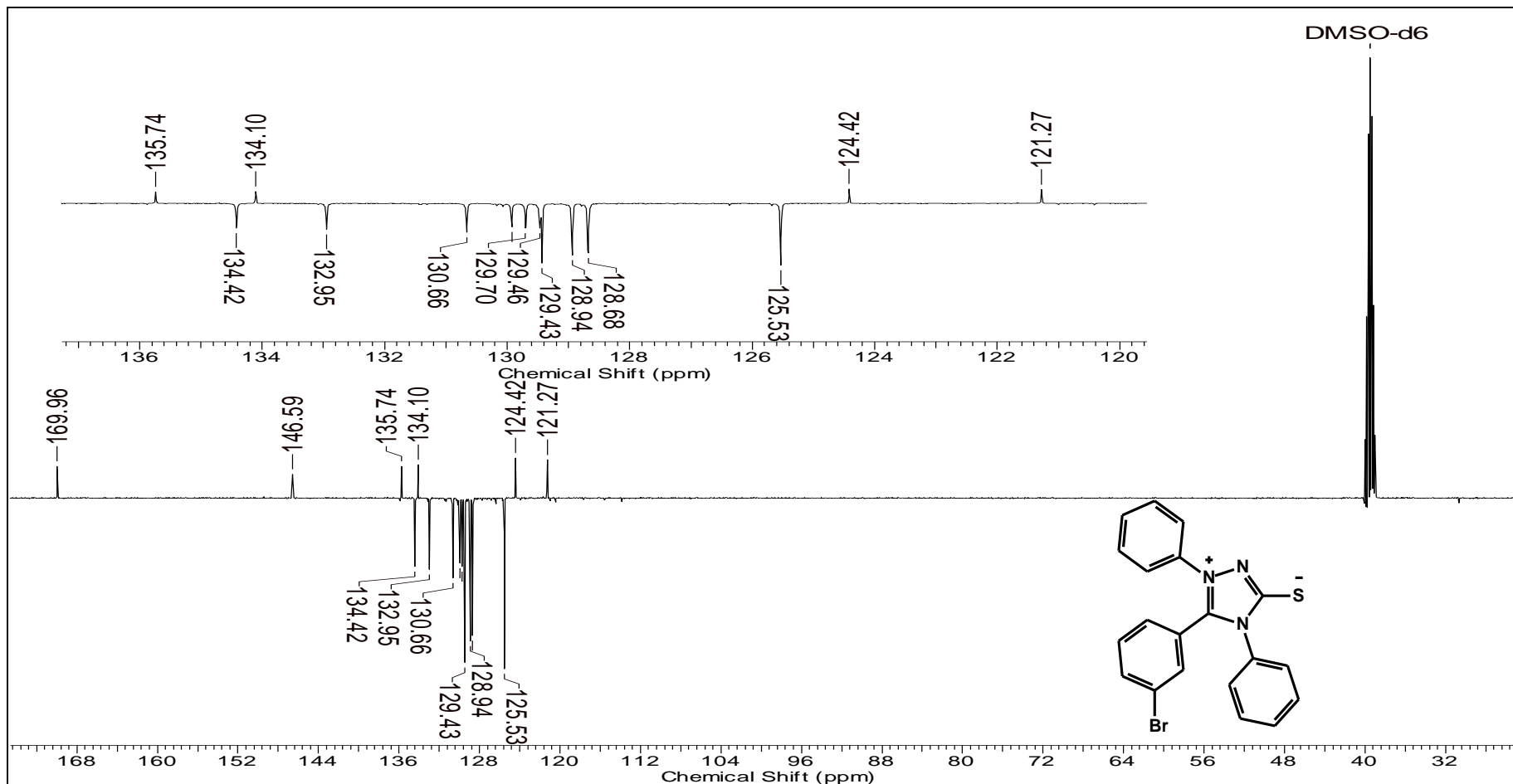
9.83. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



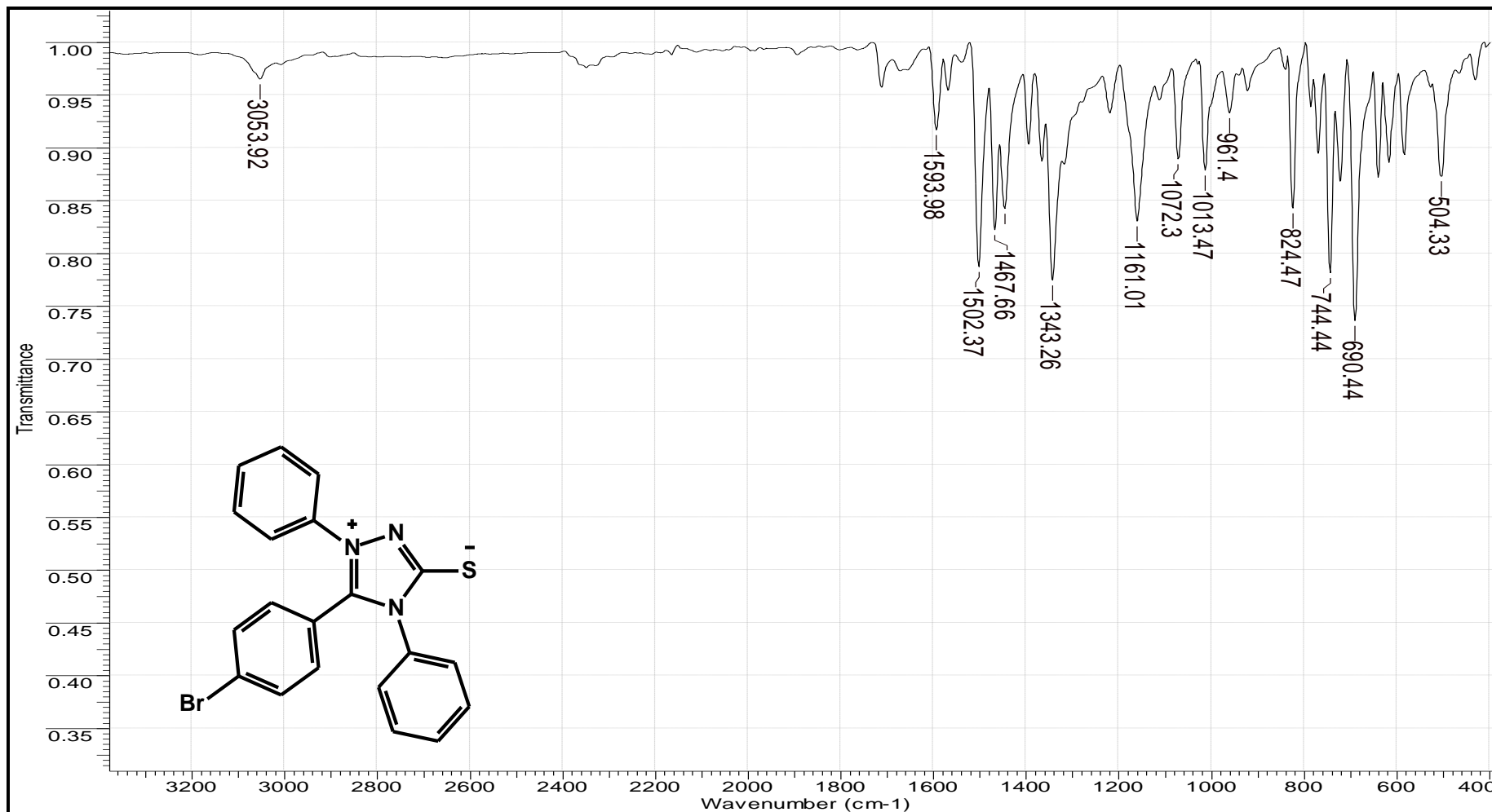
9.84. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



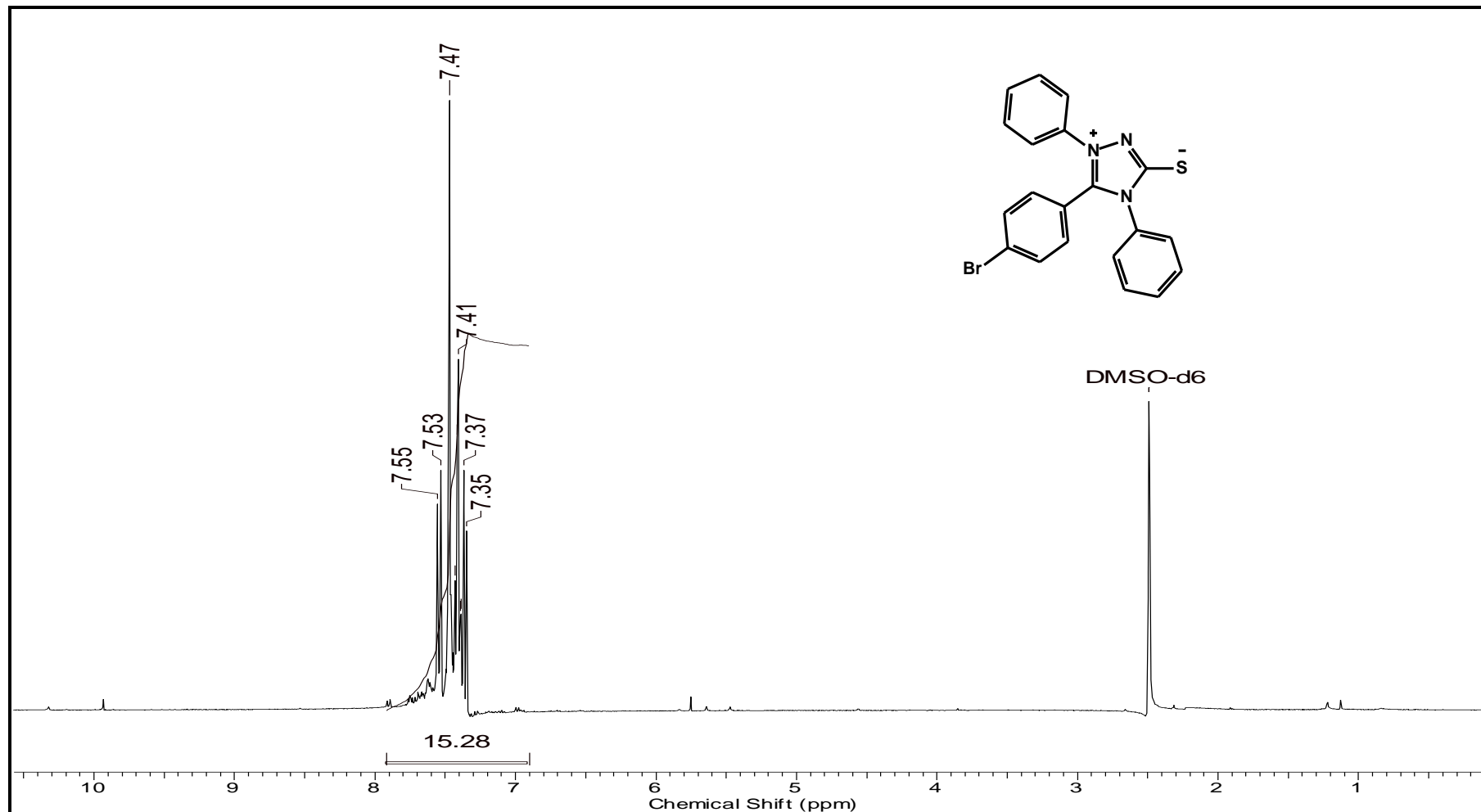
9.85. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(3'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



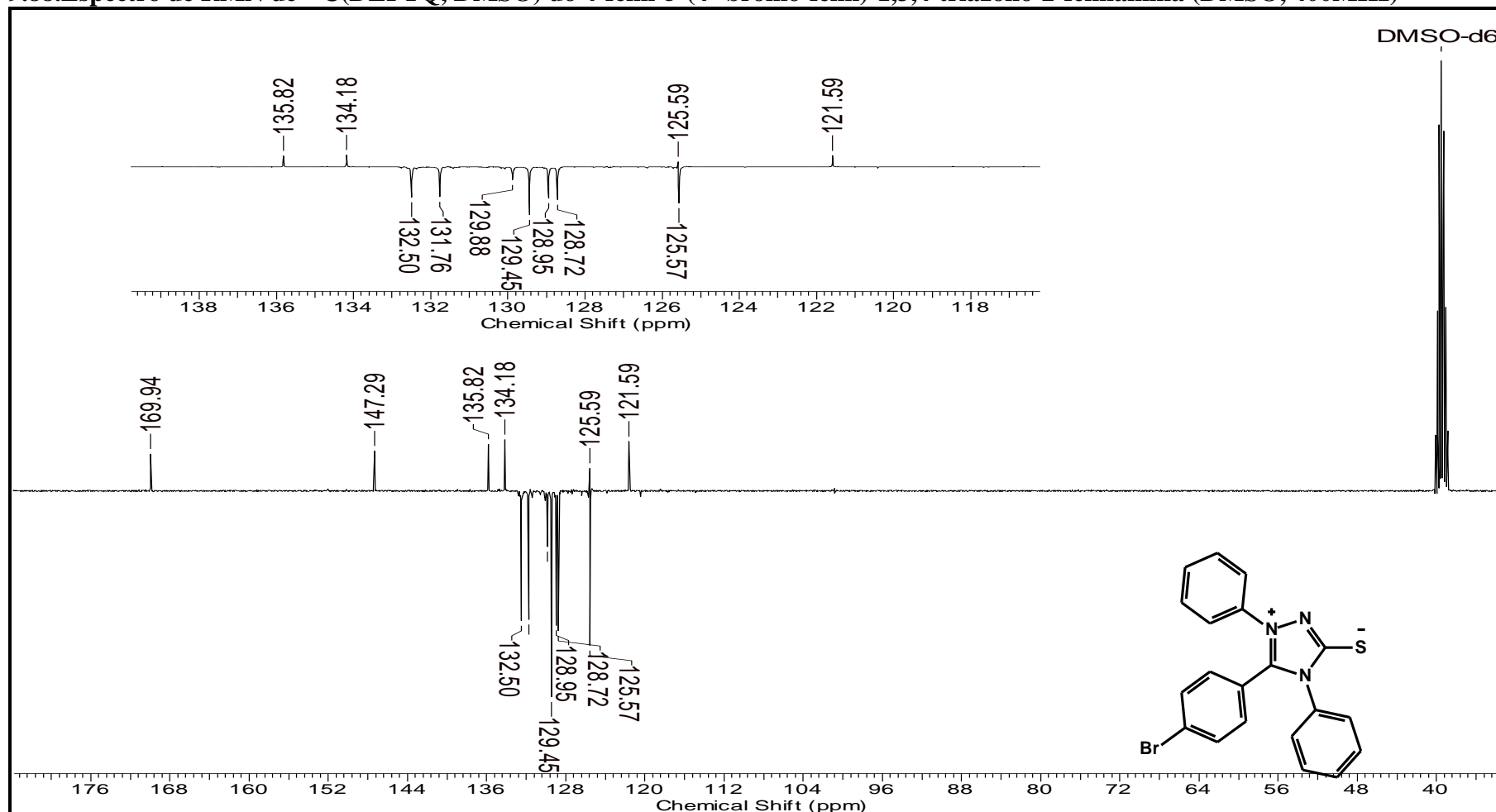
9.86. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-bromo -fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



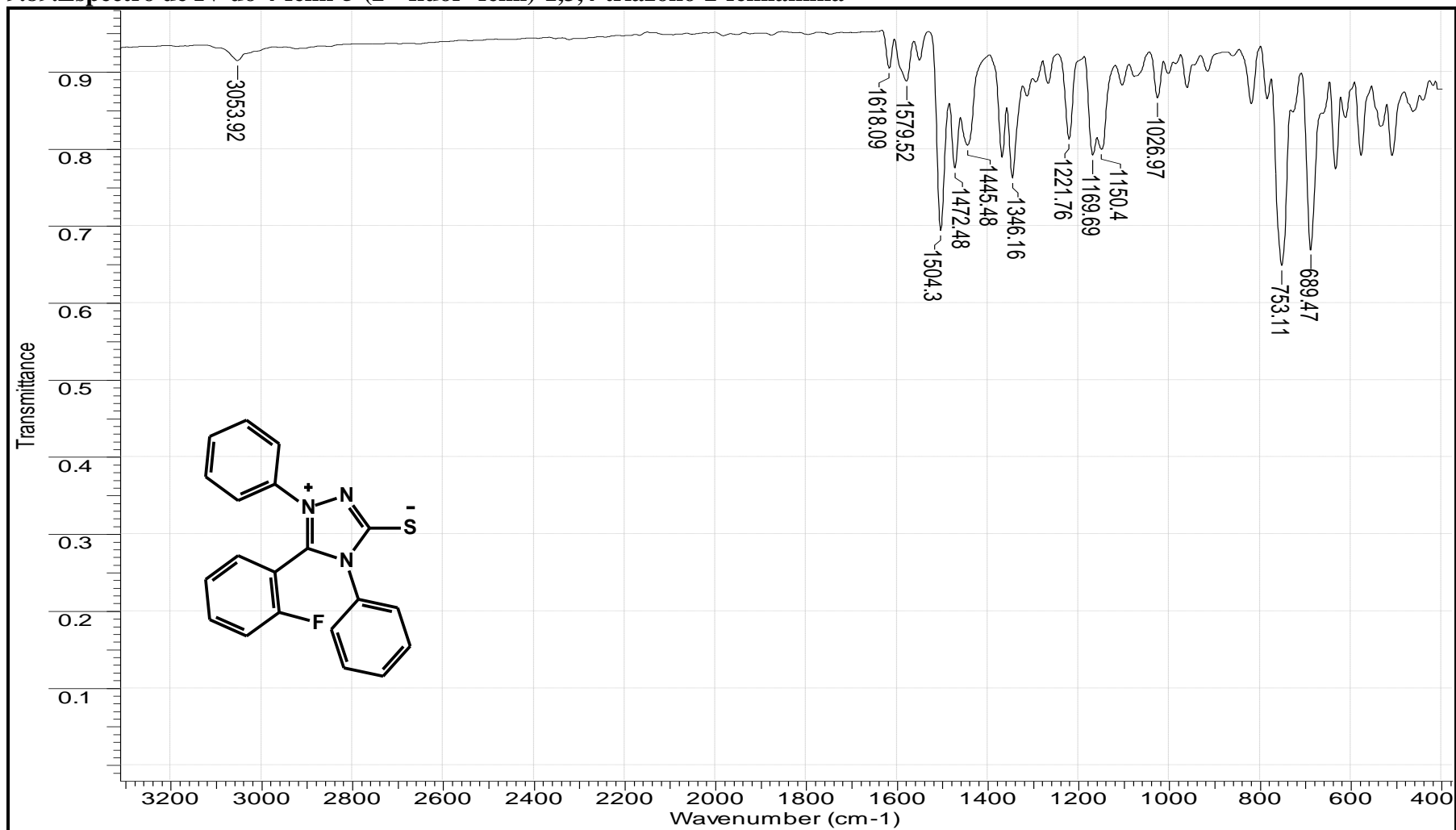
9.87. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



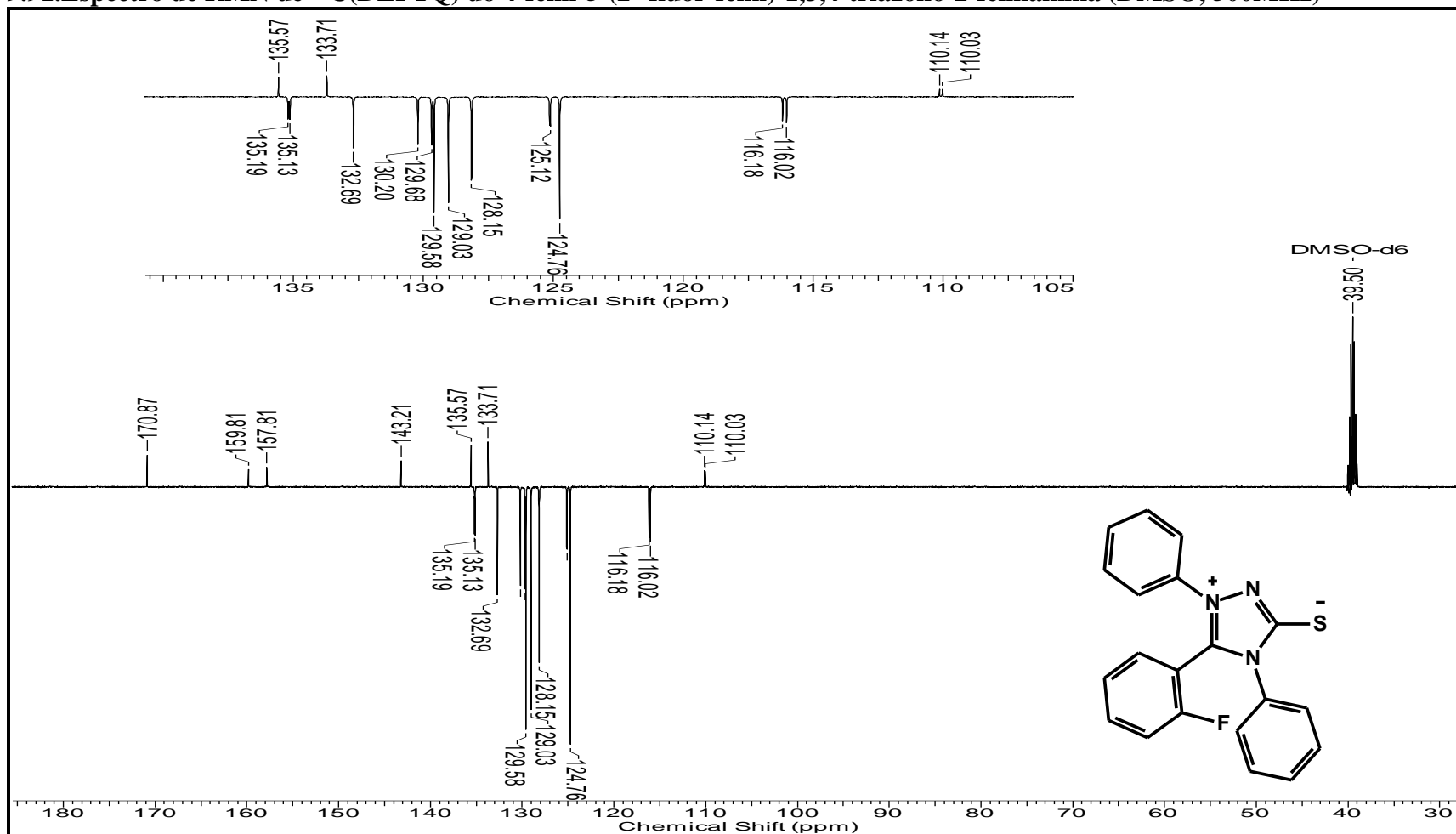
9.88. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ, DMSO) do 4-fenil-5-(4'-bromo-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 400MHz)



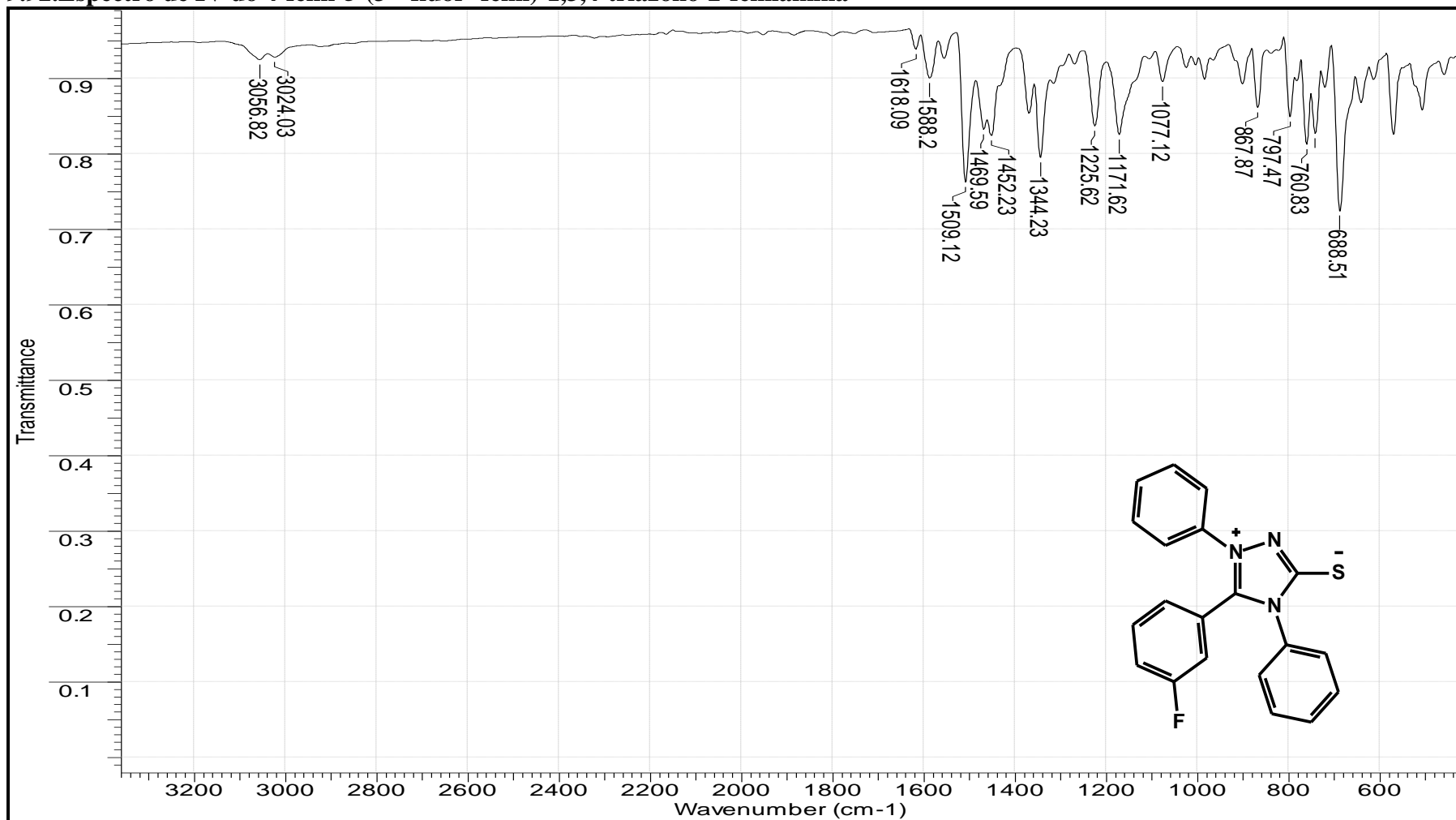
9.89. Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



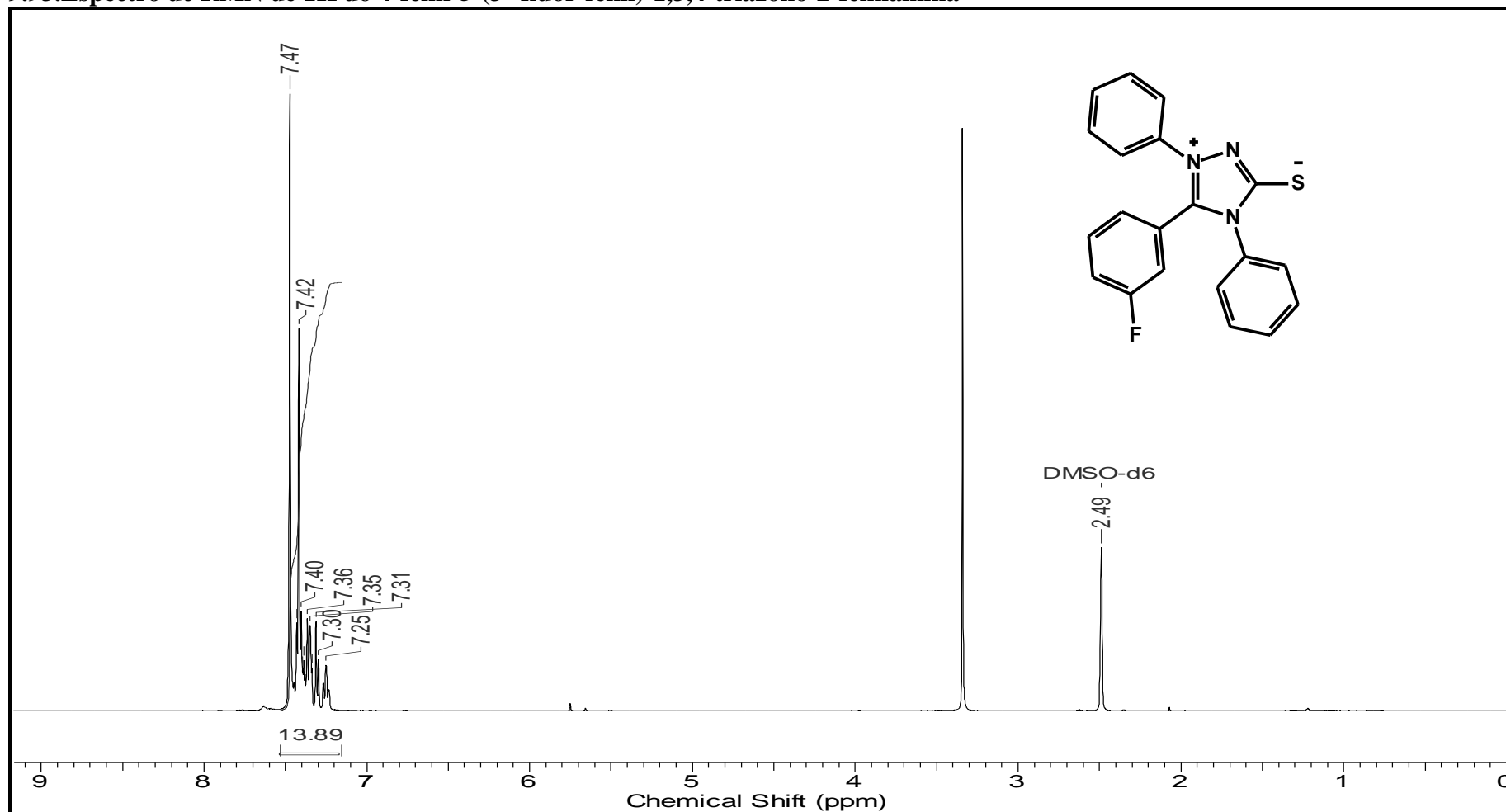
9.91. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



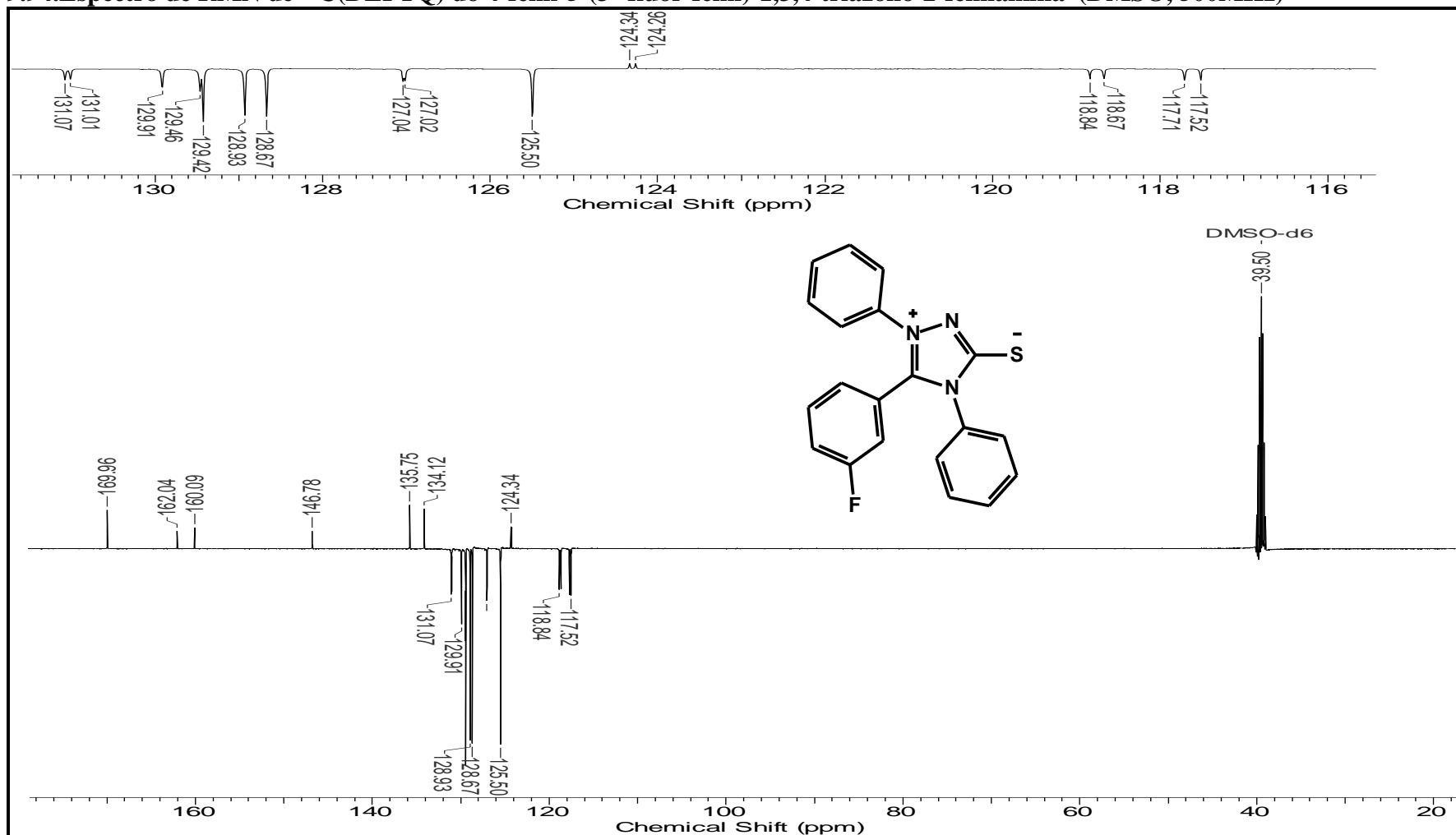
9.92. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



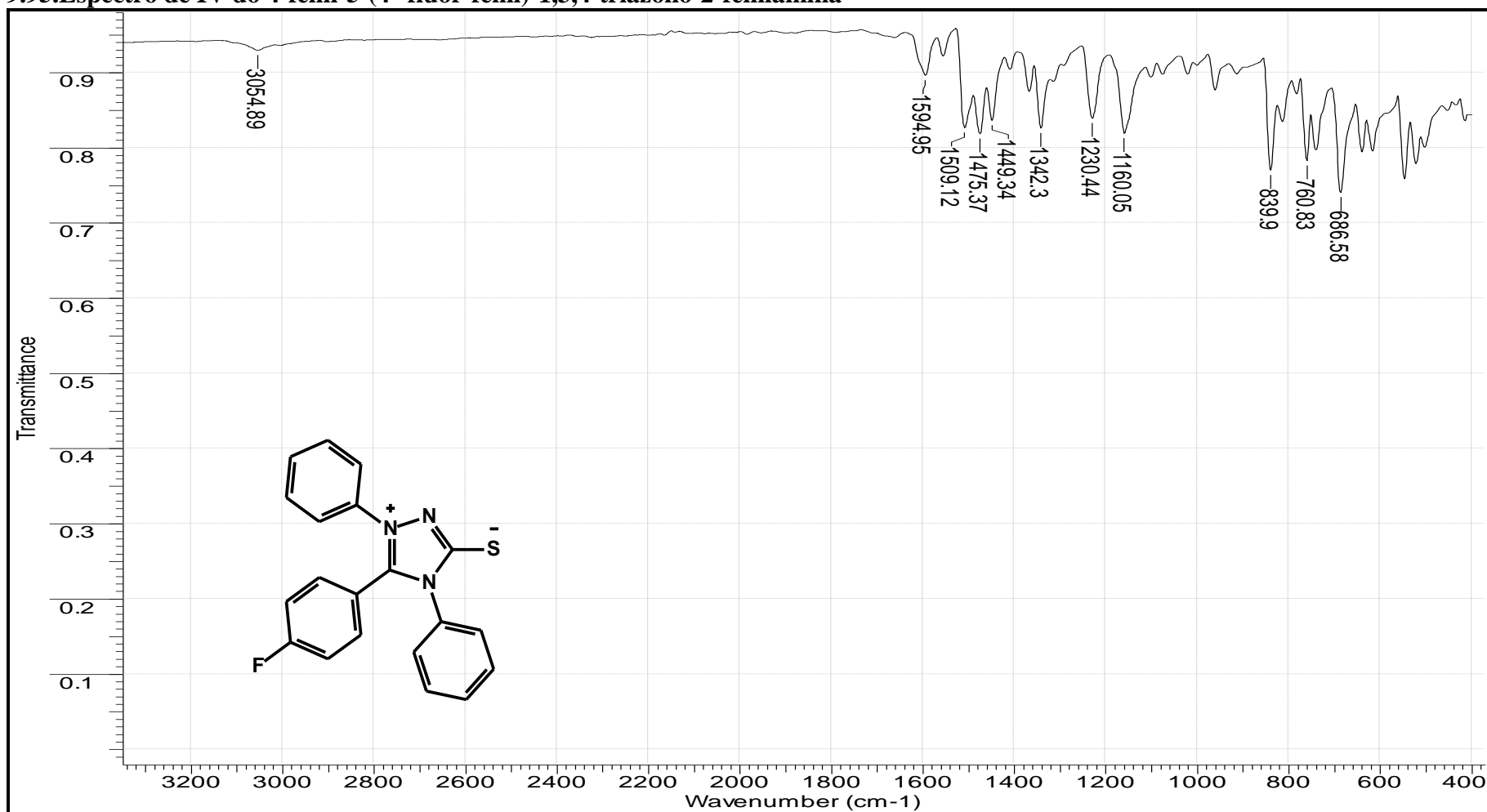
9.93. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



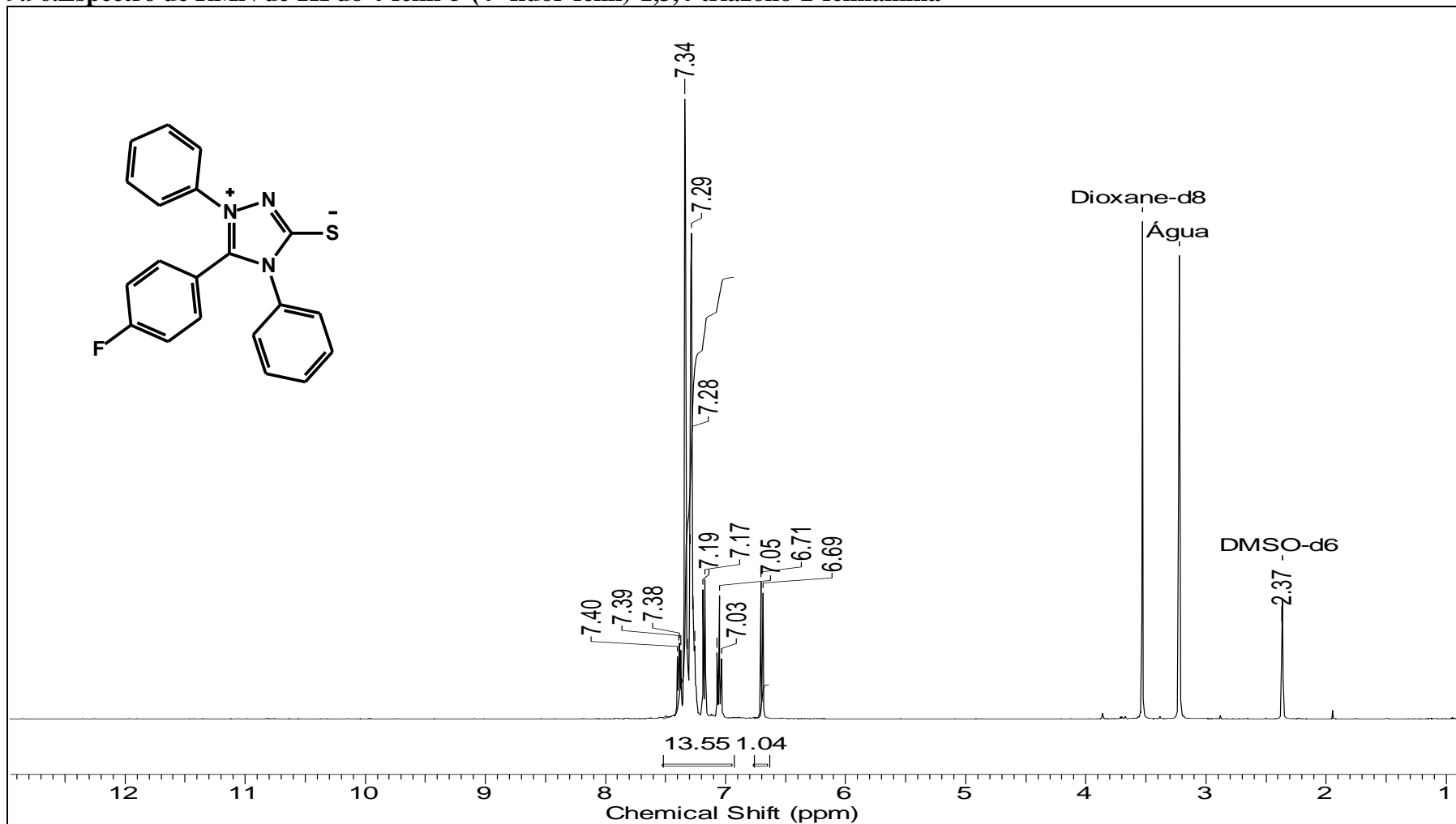
9.94. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



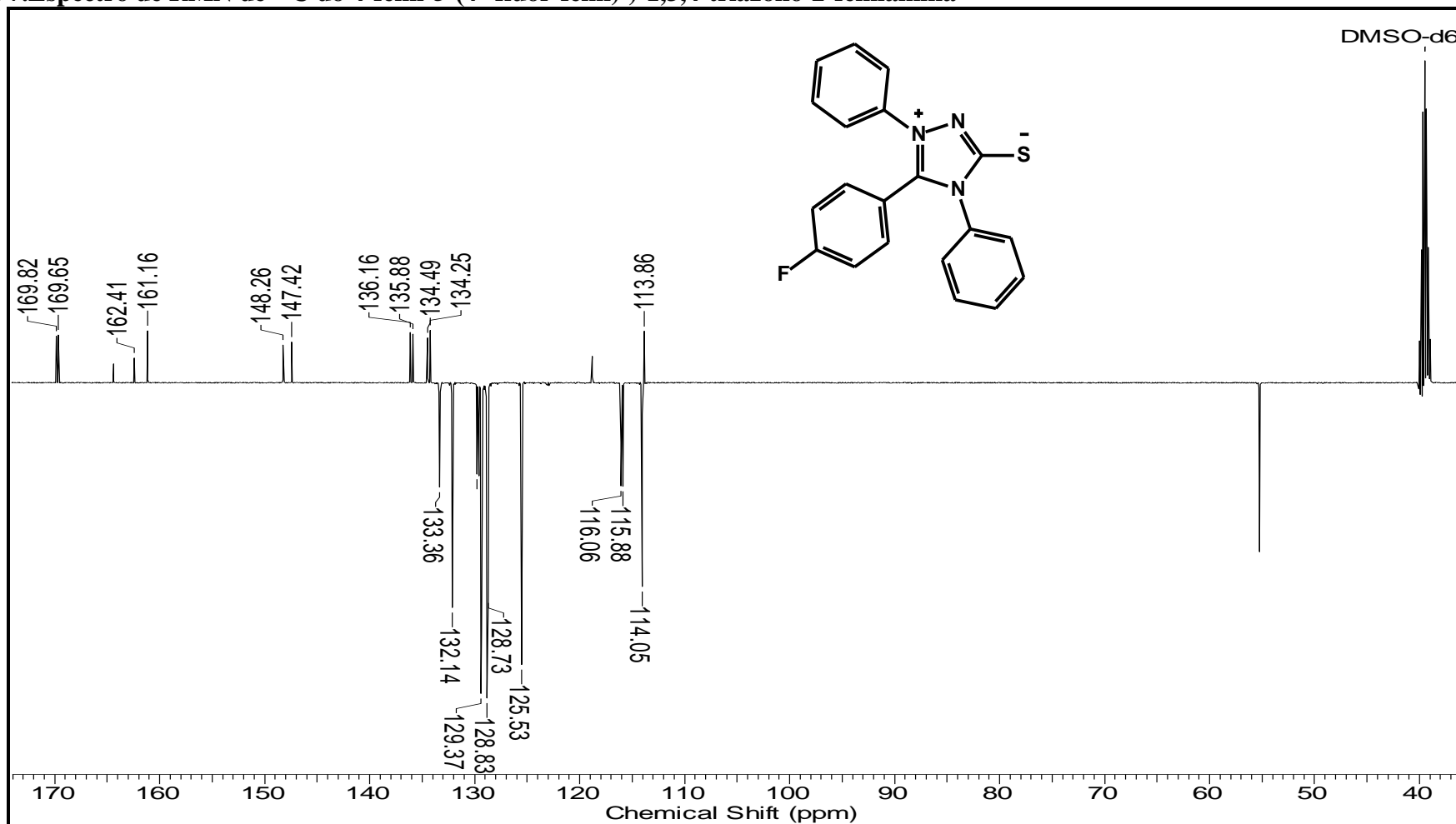
9.95. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



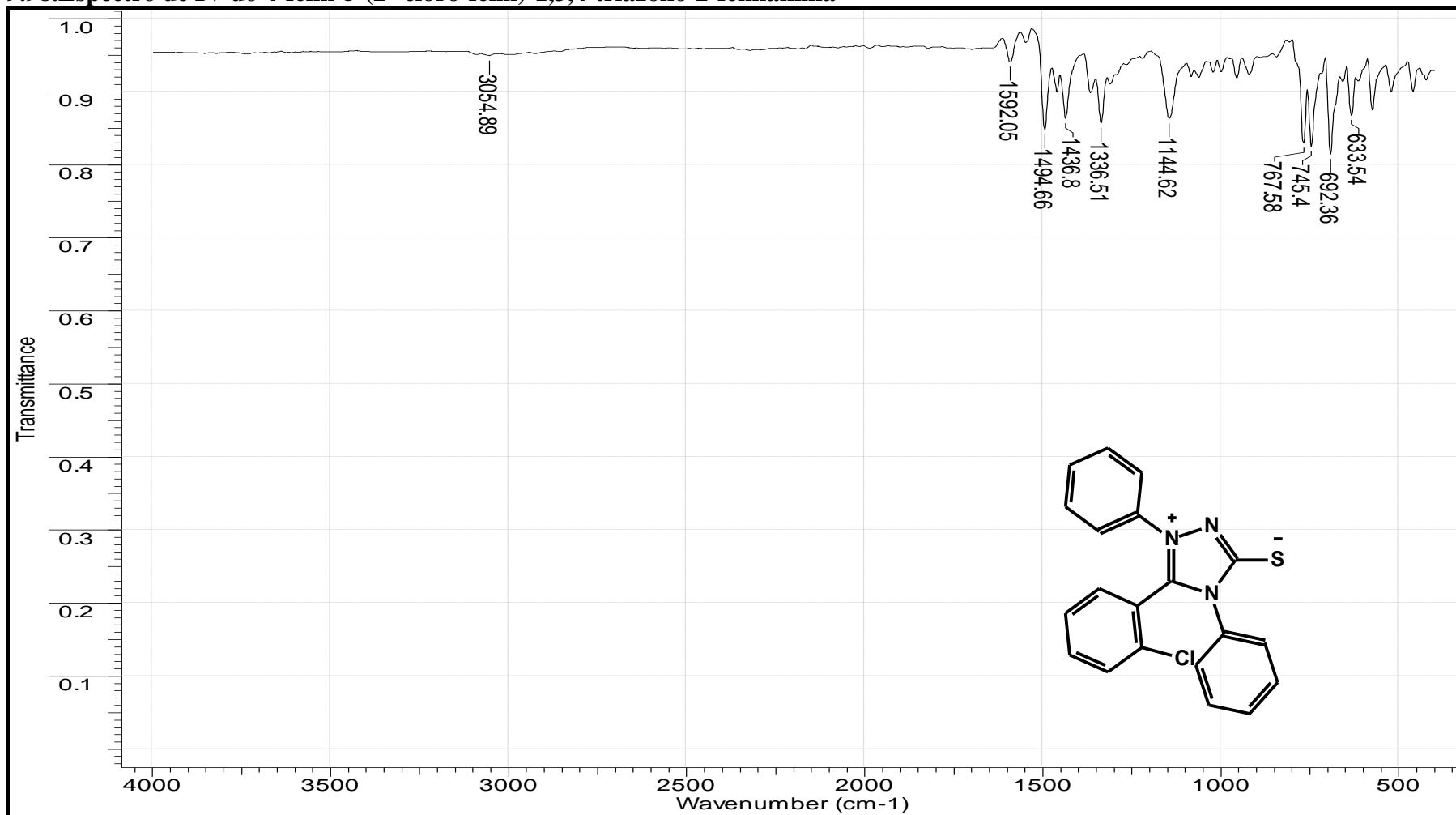
9.96. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



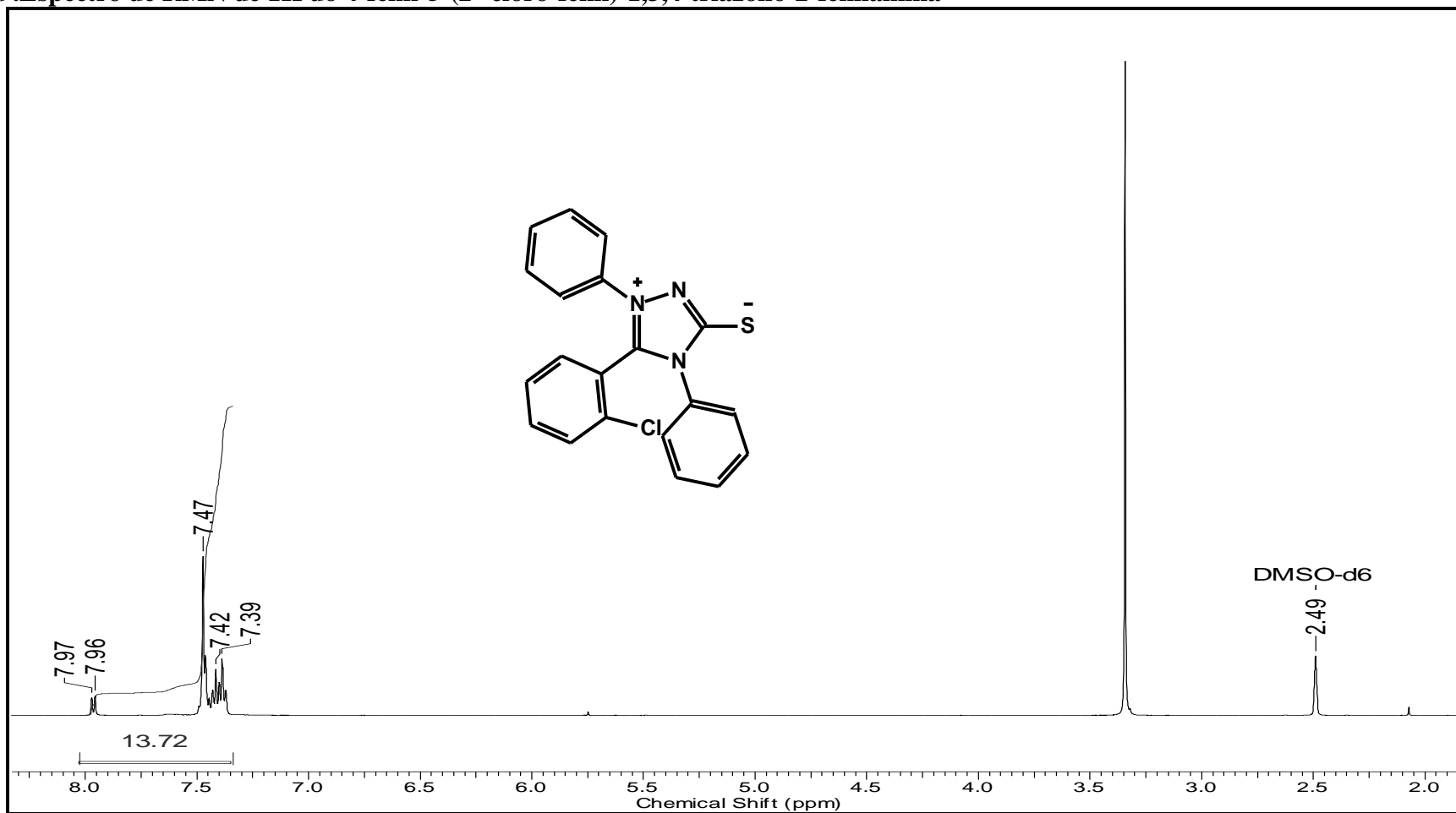
9.97. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



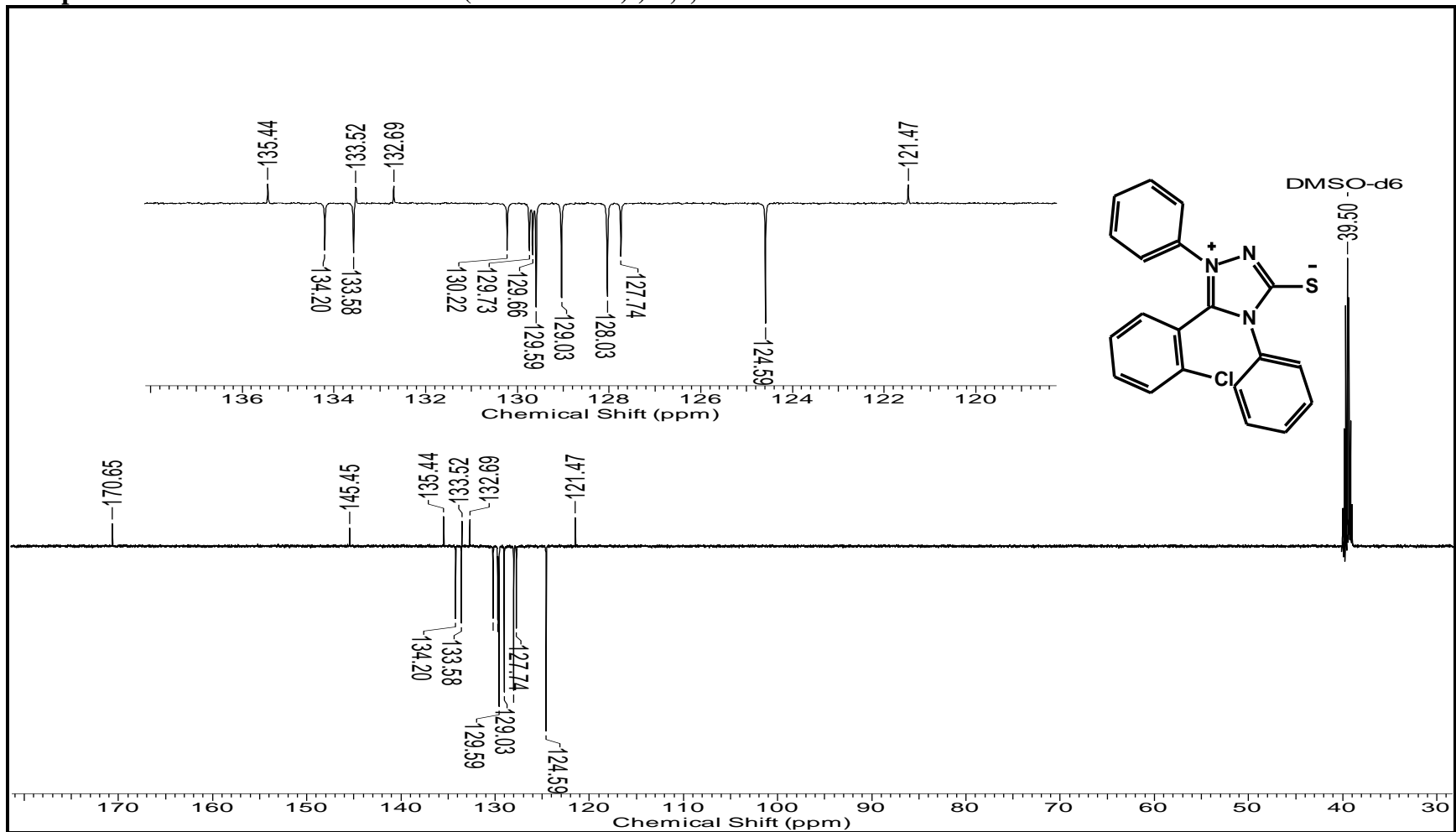
9.98. Espectro de IV do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



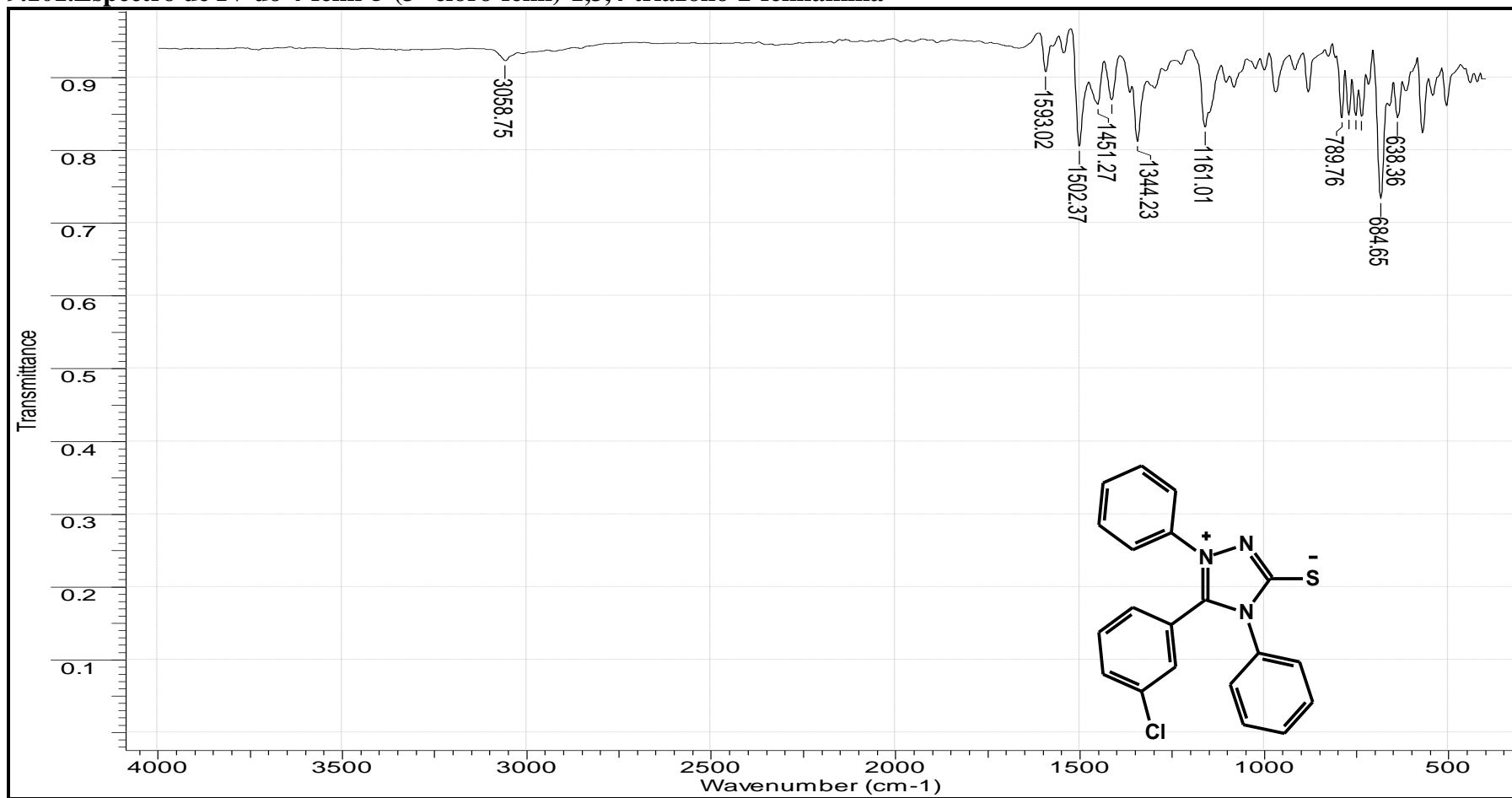
9.99. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



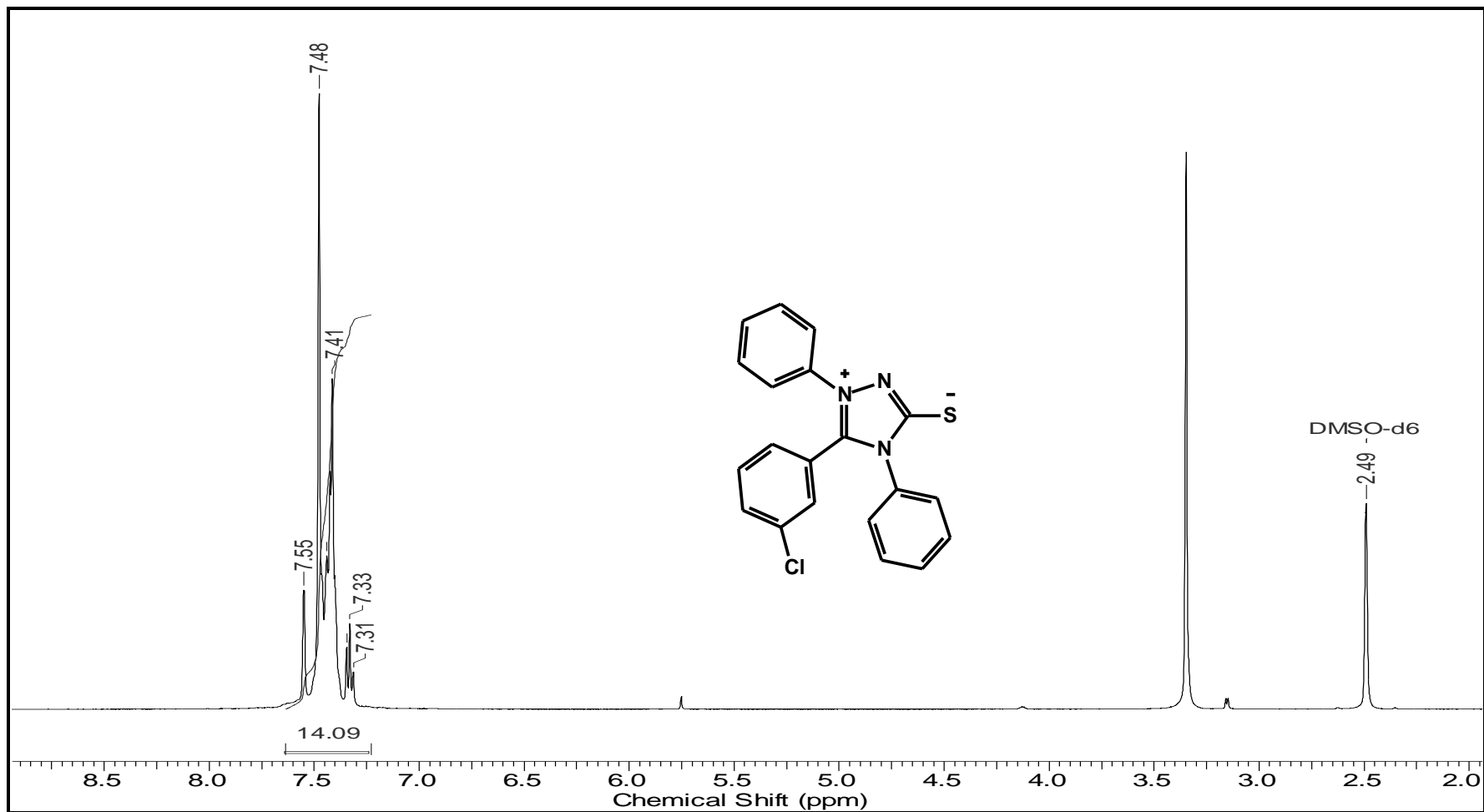
9.100. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



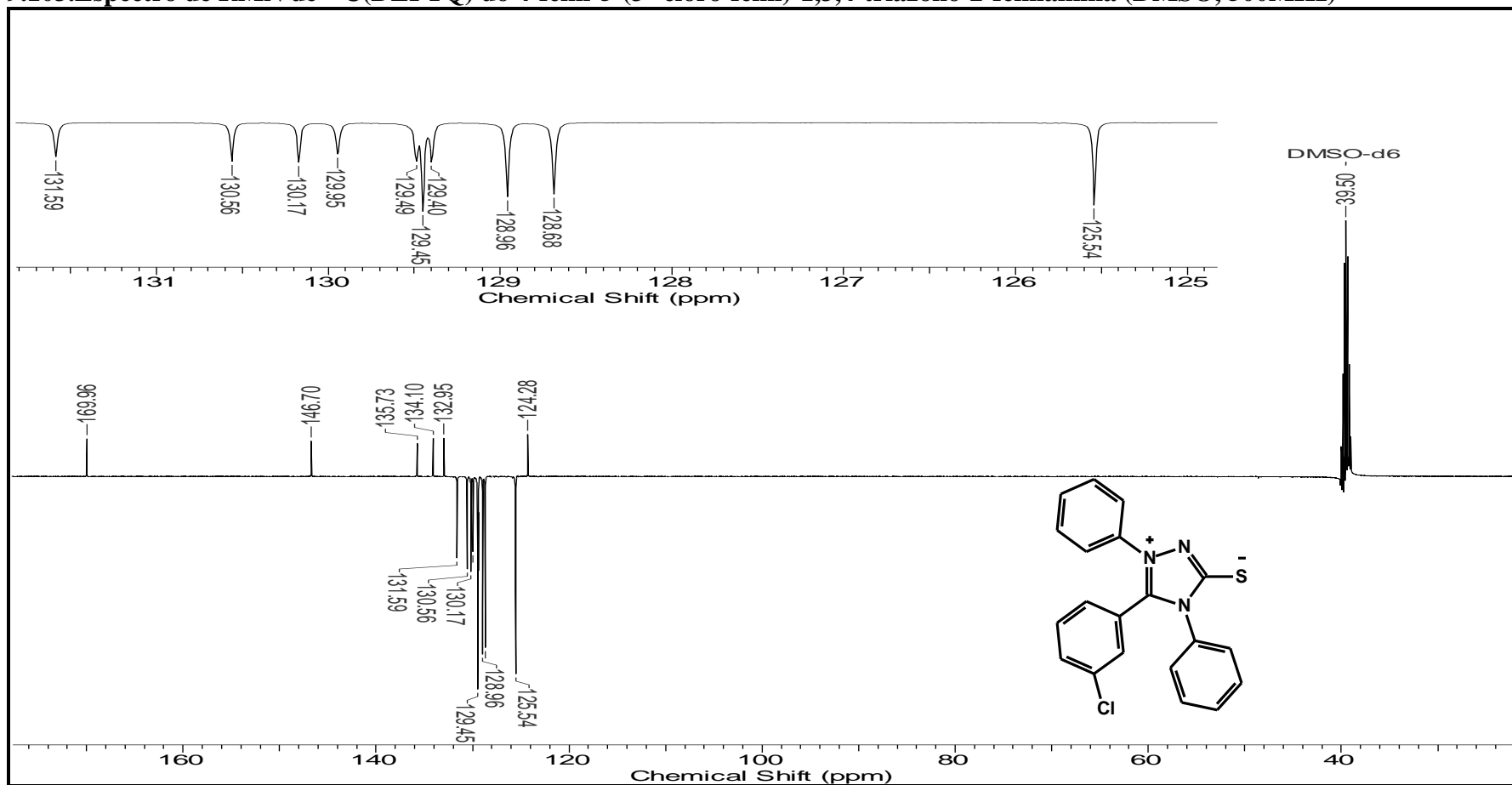
9.101. Espectro de IV do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



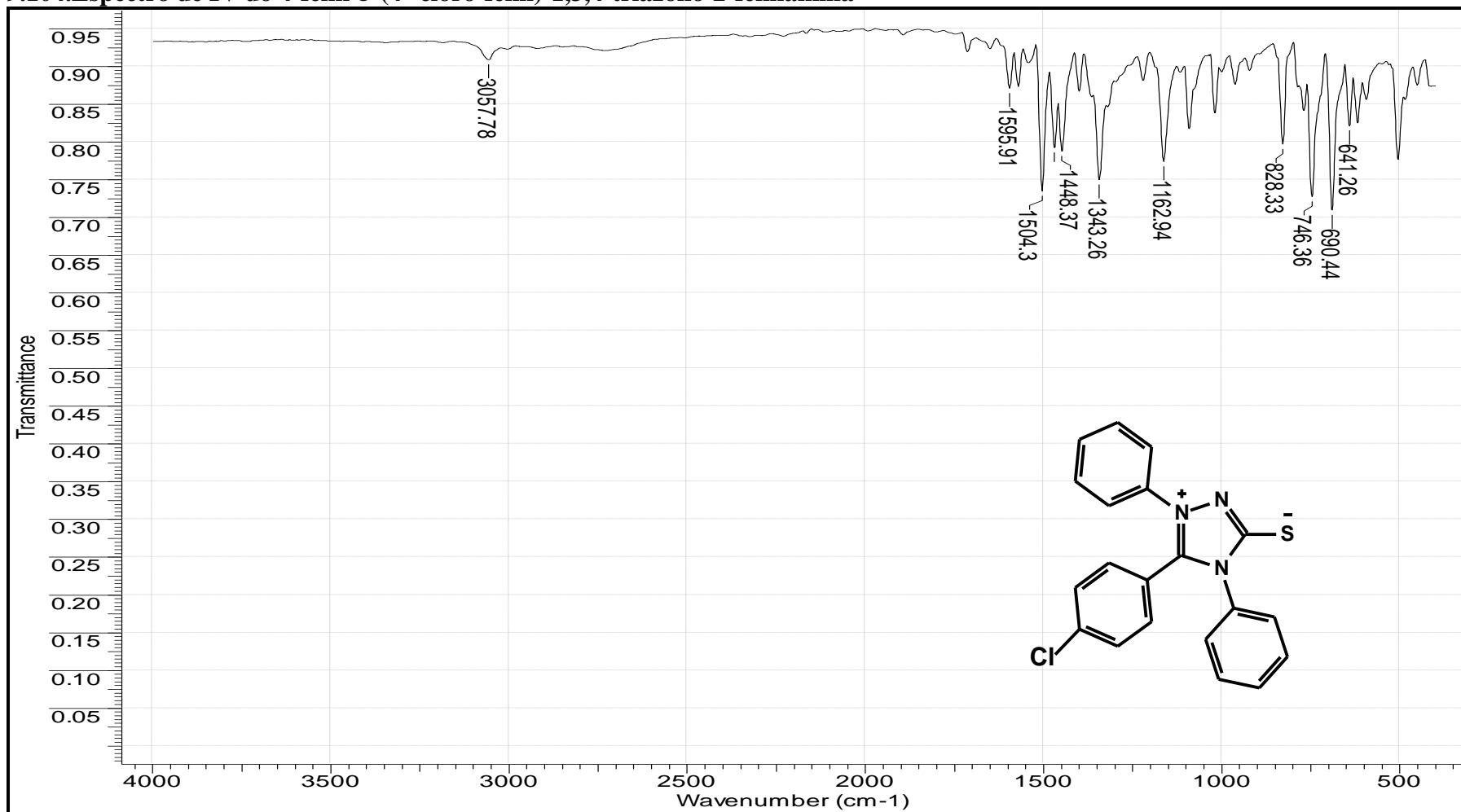
9.102. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



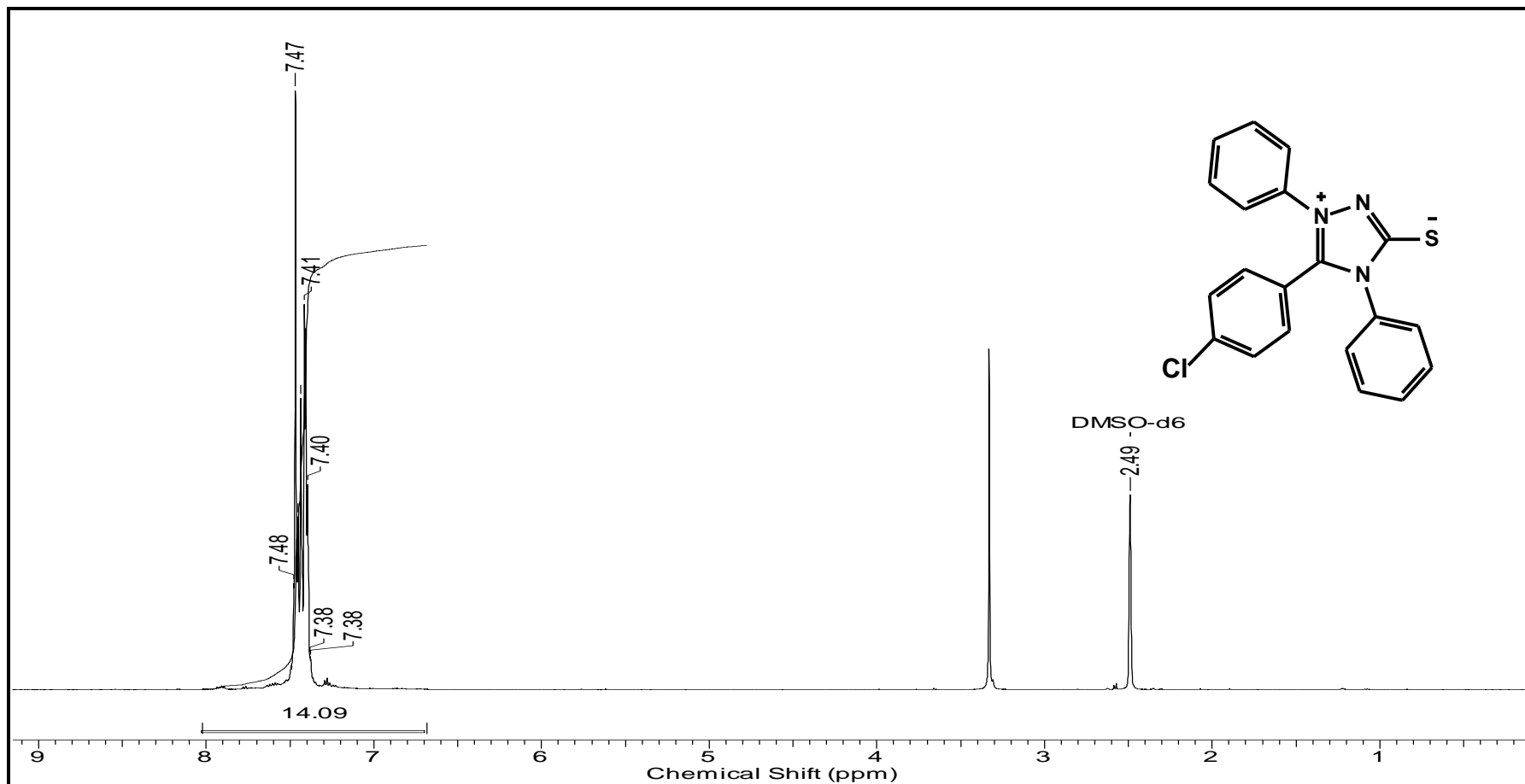
9.103. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)



9.104. Espectro de IV do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina



9.105. Espectro de RMN de 1H do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500Hz)



9.106. Espectro de RMN de ^{13}C (DEPTQ) do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-triazólio-2-fenilamina (DMSO, 500MHz)

