

## Estudo de tionicotinamida e isotionicotinamida como inibidor da corrosão do cobre.

Jefferson Melo do Nascimento<sup>1\*</sup> (IC), Glaydson L. F. Mendonça<sup>1</sup> (PG), José R. C. Júnior<sup>1</sup> (PG), André de M. Farias<sup>2</sup> (PQ), David L. Azevedo<sup>3</sup> (PQ), Valder N. Freire<sup>4</sup> (PG), Adriana N. Correia<sup>1</sup> (PQ), Pedro de Lima Neto<sup>1</sup> (PQ). e-mail: jnascimentoquimica@gmail.com

<sup>1</sup>DQAFQ – UFC, Fortaleza - CE; <sup>2</sup>DQ – UFSCar, São Carlos – SP; <sup>3</sup>DF – UFMA, São Luis, MA, <sup>4</sup>DF – UFC, Fortaleza – CE.

Palavras Chave: Corrosão, Inibidores, eletroquímica, química teórica.

### Introdução

A isotionicotinamida (ITINA) e a tionicotinamida (TINA) são moléculas organo-sulfuradas, não tóxicas, sendo potenciais inibidores de corrosão metálica. O objetivo deste trabalho é investigar a inibição da corrosão do cobre pela ITINA e TINA utilizando técnicas eletroquímicas e métodos computacionais para fundamentação dos resultados e predição da eficiência inibidora.

Para avaliação da ação inibidora das moléculas foram utilizadas as técnicas de polarização linear potenciodinâmica (PLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Foi utilizada uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um disco de cobre com  $\approx 2 \text{ cm}^2$ , Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> como referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. As soluções usadas foram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, juntamente com 0,01M de TINA e ITINA. Para os cálculos teóricos foram usados os softwares Conformers tools e Dmol<sup>3</sup>.

### Resultados e Discussão

Os resultados de eficiência de inibição (EI%) obtidos nas medidas de EIE e PLP mostram que as moléculas apresentam baixa eficiência na inibição de corrosão e a TINA apresenta maior eficiência que a ITINA, para o sistema estudado, como mostram os valores da Tabela 1.

Tabela 1: Eficiência nos testes eletroquímicos.

Inibidor	E.I.% (EIE)	E.I.% (PLP)
ITINA (10 <sup>-2</sup> M)	59,31	39,20
TINA (10 <sup>-2</sup> M)	68,20	40,88

Nos cálculos com as moléculas na forma protonada teve-se como referência o trabalho experimental de Lund<sup>1</sup>. A ferramenta Conformers, foi utilizada para obtenção das estruturas iniciais de menor energia, usando campo de força COMPASS27 e pré geometrizando o sistema usando algoritmo smart. Utilizou-se o software Dmol3 para otimizar a geometria das moléculas, cálculo dos modos vibracionais, determinação das cargas de Mulliken e orbitais de fronteira, foi usado o funcional GGA, funcional específico BLYP e base numérica dupla polarizada (DNP) disponível no pacote Materials Studio. Os resultados mostram que a adsorção das moléculas sobre a superfície de cobre ocorre

preferencialmente pelo S, já que este apresenta as cargas de Mulliken mais negativas, e é onde o orbital HOMO está mais localizado (Fig. 1).

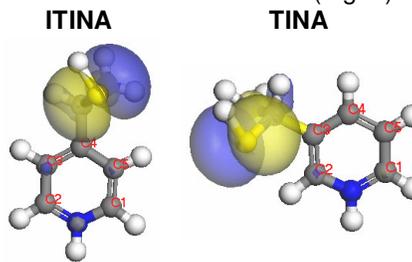


Fig 1. Localização do orbital HOMO.

Foi verificado que o enxofre da TINA possui uma carga de Mulliken mais negativa quando comparado ao enxofre da ITINA, o que é explicado pelas estruturas de ressonâncias existentes nas duas moléculas na qual é possível observar a existência de uma carga parcial positiva no carbono 4, o menor valor de cargas de Mulliken, implica em uma adsorção mais efetiva, promovendo assim uma maior inibição. A TINA apresenta maior momento de dipolo, pois o grupo tioamino está localizado no carbono 3, assim sugerindo uma maior polarização da densidade eletrônica desta molécula, implicando numa maior inibição. Um valor menos negativo na energia do HOMO indica uma maior facilidade na transferência eletrônica, assim favorecendo o processo adsorptivo. Os resultados obtidos nos cálculos teóricos estão resumidos na Tabela 2:

Tabela 2: Energias HOMO, dipolo e cargas.

MOLÉCULA	TINA	ITINA
HOMO(eV)	-14,065	-14,087
M.DIPOLO(au)	1,231	0,880
Q <sub>MULLIKEN</sub> S (eu)	-0,091	-0,075

### Conclusões

As moléculas em estudo apresentam ação inibidora na corrosão do cobre. Os cálculos DFT mostram que o fator predominante na diferença entre a ITINA e a TINA é o efeito da localização das cargas parciais em suas estruturas de ressonância. Adicionalmente, as propriedades calculadas, fundamentam os resultados experimentais.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, PETROBRAS, FUNCAP, FINEP.

<sup>1</sup> Lund H. D. *Acta Chemica Scandinavica*.1963, 17, 2355.