Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Thaís Machado de Souza

Avaliação de complexos de inclusão na inibição do aço carbono em meio ácido

Rio de Janeiro

2015

Thaís Machado de Souza

Avaliação de complexos de inclusão na inibição do aço carbono em meio ácido

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Dra Lílian Ferreira Senna

Dr Luiz Fernando Brum Malta

Dra Eliane D´Elia

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S729 Souza, Thaís Machado de
Avaliação de inibidores de corrosão encapsulados em meio ácido. / Thaís Machado de Souza. – 2015.
127 f.

Orientador: Lílian Ferreira Senna
Luiz Fernando Brum Malta
Eliane D´Elia.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Inibidor de corrosão – Teses. 2. Corrosão em meio ácido – Teses. 3. Ciclodextrina – Teses I. Senna, Lilian Ferreira de II. Malta, Luiz Fernando Brum III. D´Elia, Eliane IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 620.19

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Thaís Machado de Souza

Avaliação de complexos de inclusão na inibição do aço carbono em meio ácido

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio ambiente.

Aprovada em 6 de abril de 2015.

Banca examinadora:_____

Prof. Dra. Lilian Ferreira Senna (Orientadora)

Instituto de Química –UERJ

_____

Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta (Orientador)

Instituto de Química - UFRJ

_____

Prof. Dra. Eliane D`Elia (Orientadora)

Instituto de Química - UFRJ

_____

Prof. Dra. Marta Eloísa Medeiros

Instituto de Química - UFRJ

_____

Prof. Dra. Deborah Vargas Cesar

Instituto de Química –UERJ

_____

Prof. Dra. Dalva Cristina B. do Lago

Instituto de Química -UERJ

Rio de Janeiro

2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sem ele nada é possível.

Aos meus orientadores Lilian Senna, Eliane D`Elia e Luiz Fernando Brum Malta pela atenção e orientação, assim como a professora Dalva Lago pela dedicação e contribuição na conclusão desse trabalho.

Aos meus queridos pais e familiares que sempre tiveram carinho e me entenderam todas as vezes que tive que me ausentar por causa do mestrado.

Aos amigos de infância, que sempre me apoiaram e incentivaram: Camilla Batista Palomanes, Juliano Berenyí, Thaís Abraçado e Eduardo Siqueira, assim como o Jhonatan Vaz que me incentiva bastante e é um companheiro muito maravilhoso.

À minha querida amiga Priscila Santos, que conheci na UERJ e foi de total ajuda e companheirismo durante toda essa jornada para a conclusão do mestrado, sem ela teria sido mais difícil.

À professora Lucia Siqueira e aos alunos Márcio Vieira e Gil Mendes, por toda a ajuda prestada para a conclusão dessa dissertação.

Aos companheiros de laboratório: Adriano Marques, Suellen Dayen, Vinicius Alevato e Thaís Carneiro do laboratório 641 do IQ/UFRJ, Kelly Cristina, Alex Monteiro, Allan Belatti, Rafael Calazans e Michele André do laboratório 634 do IQ/UFRJ, por toda ajuda, alegria e bom convívio.

À Vanessa Torres que sempre esteve pronta a cooperar e dar dicas na dissertação.

Ao técnico Isaac Albert, que fez a microscopia eletrônica de varredura e teve toda a atenção e paciência necessária no IQ/UERJ.

À Glaucia e Eleonice do laboratório 628A, pela disponibilidade e atenção na realização dos infravermelhos no IQ/UFRJ.

À equipe de RMN do IQ/UFRJ.

RESUMO

SOUZA, Thaís M. *Avaliação de inibidores de corrosão encapsulados em meio ácido*. 2015. 127 f Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A indústria de petróleo e gás apresenta sérios problemas relacionados à corrosão. Nas petroquímicas e nas instalações de refino de petróleo, as falhas em materiais estão relacionadas com a corrosão, além disso, os processos de corrosão de metais são problemas no mundo, causando ônus em processos industriais e gerando situações de risco como a corrosão de pilares metálicos em pontes ou em fuselagens de aviões. Dentre os meios corrosivos, um muito comum é o meio ácido, que será o meio estudado neste trabalho. Com todos os problemas citados, se faz necessário o estudo de inibidores de corrosão com alta eficiência, estabilidade e que, preferencialmente, não agridam o meio ambiente. Alguns inibidores de corrosão apresentam solubilidade limitada em água, sendo necessária a utilização de alguns solventes não tão amigáveis ao meio ambiente. Então, propôs-se formar um complexo de inclusão para tornar possível a solubilização de inibidores convencionais em solução aquosa, como algumas tioureias, que apresentam solubilidade limitada em água. Essa completa solubilização do inibidor de corrosão orgânico em meio aquoso é possível com a utilização de um aditivo (hospedeiro) capaz de encapsular tais moléculas (convidados) via interações não covalentes, de modo a alcançar o máximo desempenho de inibição. Para a formação do complexo de inclusão foi usado como molécula “hospedeira”, a α e a β hidroxipropilciclodextrina e como molécula “convidada” a dibenziltioureia. A intenção foi testar a melhora da ação inibidora da corrosão do aço carbono em meio de HCl 1mol.L^{-1} com ensaios de perda de massa, de impedância, polarização e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de evidenciar a formação destes complexos de inclusão através da espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho, espectroscopia de RMN de ^{1}H, espectroscopia de absorção no Ultra-violeta e análise térmica diferencial (DTA).

Palavras-chave: Encapsulamento. Corrosão. Dibenziltioureia. Ciclodextrina.

ABSTRACT

SOUZA, Thaís M. *Evaluation of corrosion inhibitors encapsulated in acid*. 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The oil and gas industry presents serious corrosion problems. In the petrochemical and oil refining plants, the flaws in materials is related to corrosion, in addition, metal etching processes are problems in the world, causing burdens on manufacturing processes and resulting hazards such as corrosion of metal pillars on bridges or aircraft bodies. Among the corrosive media, a very common is the acidic, which will be the medium studied in this work. With all these problems, it is necessary to study corrosion inhibitors with high efficiency, stability and, preferably, that is environmentally benign.. Some corrosion inhibitors have limited solubility in water, necessitating the use of organic solvents Then, it was proposed the use of an inclusion complex for making possible to dissolve conventional inhibitors in aqueous solution, as some thiourea, which have such limited solubility in water. The complete dissolution of organic corrosion inhibitor in aqueous media would be possible with the use of an additive (host) capable of encapsulating such molecules (guests) via non-covalent interactions in order to reach the maximum inhibition performance. To form the inclusion complex it was used as the host, the α and β hydroxypropyl-cyclodextrin and as the guest to dibenziltioureia. The intention was to test the improvement of the inhibitory performance of carbon steel corrosion in HCl medium 1molL^{-1} with mass loss test, impedance, polarization and scanning electron microscopy (SEM), and evidence the formation of these inclusion complexes by absorption vibrational infrared spectroscopy, ^{1}H NMR spectroscopy, spectroscopy of absorption UV and differential thermal analysis (DTA).

Keywords: Encapsulation. Corrosion. Dibenziltioureia. Cyclodextrin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representações dos diferentes tipos de ciclodextrinas: (A) α-; (B) β-; e (C) γ - ciclodextrinas.....	21
Figura 2-	Estrutura da dibenziltioureia, o inibidor de corrosão testado..	23
Figura 3-	Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado da ref. 15).....	26
Figura 4-	Estrutura geral de tioureias e seus derivados. R_1 e R_2 podem ser radicais alquila ou arila.....	34
Figura 5-	Representação do tiocarbonil.....	35
Figura 6-	Representação da ligação de hidrogênio a) Ligação de hidrogênio água- água e b) Ligação de hidrogênio água – benzeno.....	36
Figura 7-	Complexo de inclusão do éter coroa (hospedeiro) com o sódio (convidado) – Proporção 1:1.....	38
Figura 8-	Complexo de inclusão do calixpirról (hospedeiro) com o cloreto (convidado) – Proporção 1:1.....	39
Figura 9-	Complexo de inclusão da mercurocaboranas (hospedeiro) com o cromo (convidado) – Proporção 4:1.....	39
Figura 10-	Complexo de inclusão da parte p-cloro-benzeno da molécula (convidado) com a ciclodextrina (hospedeiro) – Proporção 1:1.....	40
Figura 11-	Estrutura das α,β e γ-CD e a representação tridimensional do tronco de cone formado pelo alinhamento dos átomos.....	42
Figura 12-	Representação dos diâmetros internos e altura do tronco das CD e sua solubilidade em água a 25°C.....	42

Figura 13- (a) Estrutura química do óxido de propileno; e (b) ciclodextrina hidroxipropilada na posição 6 do anel de glicose (HPβCD)..... 44

Figura 14- Diagramas de impedância segundo da representação de Nyquist (A), Bode /Z/ (B) e Bode fase (C)..... 53

Figura 15- Tipos de circuitos equivalentes comumente encontrados: a) eletrodo com reação faradaica sem controle difusional, b) modelo de Randles, c) modelo de um filme de pintura..... 54

Figura 16- Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente..... 57

Figura 17- Reação de formação da dibenziltioureia..... 58

Figura 18- Ensaios de perda de massa em HCl 1 mol L^{-1}, contendo duplicatas de corpos de prova em cada ensaio..... 65

Figura 19- Célula eletrolítica de 3 eletrodos (Eletrodo de referência - calomelano, Contra-eletrodo - platina e Eletrodo de trabalho – Aço carbono 1020)..... 68

Figura 20- Parte posterior da célula eletrolítica/ Orifício circular onde o corpo de prova fica exposto..... 68

Figura 21- Espectro de infravermelho da dibenziltioureia..... 72

Figura 22- Espectros de FTIR da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina; E- dibenziltioureia, D-HPCD, C-MM dibenziltioureia + HPCD (1:2), B- Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente e co-solvente: (1: 1 etanol: água); A- Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente..... 73

Figura 23- Espectros de FTIR da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (ii); E- dibenziltioureia, D-HPCD, C-MM dibenziltioureia + HPCD (1:2), B- Complexo

de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente e co-solvente: (1: 1 etanol: água); A- Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente..... 74

Figura 24- Curvas de DTA: (A) Dibenziltioureia; (B) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (C) composto de inclusão através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água). (D) composto de inclusão através de evaporação de solvente (água pura)..... 77

Figura 25- Curvas de DTA: (A) Dibenziltioureia; (B) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (C) composto de inclusão através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água). (D) composto de inclusão através de evaporação de solvente (água pura)..... 78

Figura 26- Curvas de TG; (A) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (B) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (C) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura); (D) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (E) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (F) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura)..... 79

Figura 27- Gráfico de Job obtido a partir de dados de espectrofotometria de UV para HPαCD-dibenziltiourea..... 80

Figura 28- Gráfico de Job obtido a partir de dados de espectrofotometria de UV para HPβCD-dibenziltiourea..... 81

Figura 29- Atribuição dos hidrogênios da região aromática da dibenziltioureia..... 83

Figura 30- Espectros de RMN de ^{1}H da região aromática da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina

(HPαCD, esquerda) ou 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPβCD, direita) nas seguintes proporções de HPCD:DBT: (A) 0:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1. A linha tracejada evidência o desvio dos sinais mais intensos dos hidrogênios aromáticos da DBT..... 83

Figura 31- Espectros de RMN de ^{1}H da região da ciclodextrina 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina (HPαCD) nas seguintes proporções de HPCD:DBT: (A) 1:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1..... 85

Figura 32- Espectros de RMN de ^{1}H da região da ciclodextrina 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPβCD) nas seguintes proporções de HPCD:DBT: (A) 1:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1..... 86

Figura 33- Hidrogênios presentes na ciclodextrina. R é o radical referente à porção hidroxipropil da HPCD..... 87

Figura 34- Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1}, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD)..... 97

Figura 35- Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença do extrato..... 97

Figura 36- Ampliação dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de para o HCl 1 mol L^{-1}, HPαCD e HPβCD presentes na Figura 34... 98

Figura 37- Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1}, na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de

dibenziltioureia 5x10^{-5} mol L^{-1}..... 99

Figura 38- Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência (HCl mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD)..... 101

Figura 39- Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia 5x10^{-5} mol L^{-1}..... 102

Figura 40- Micrografias do aço-carbono 1020 em meio de HCL 1 mol L^{-1} na ausência de inibidor de corrosão (A); na presença de dibenziltioureia não encapsulada (B); presença de dibenziltioureia encapsulada com HPαCD (C); e na presença de dibenziltioureia encapsulada com HPβCD (D), na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} a 25 ºC. Ampliação de 50 X 104

Figura 41- Micrografias do aço-carbono 1020 em meio de HCL 1 mol L^{-1} na ausência de inibidor de corrosão (A); na presença de dibenziltioureia não encapsulada (B); presença de dibenziltioureia encapsulada com HPαCD (C); e na presença de dibenziltioureia encapsulada com HPβCD (D), na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} a 25 ºC. Ampliação de 200 X..... 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Tipos de encapsulamento hospedeiro - convidado realizados no trabalho para as 3 concentrações descritas.....	59
Tabela 2-	Amostras analisadas por FTIR.....	60
Tabela 3-	Amostras analisadas por RMN.....	62
Tabela 4-	Soluções utilizadas nas análises de espectroscopia UV-Vis empregando o método da variação contínua.....	63
Tabela 5-	Soluções utilizadas nos ensaios em brancos para as análises de espectroscopia UV-Vis realizadas com os dados da Tabela 4.....	63
Tabela 6-	Concentração (mol L^{-1}) do inibidor de corrosão e dos hospedeiros utilizados nos ensaios de avaliação anticorrosiva.....	64
Tabela 7-	Atribuição dos principais modos vibracionais da dibenziltioureia.....	71
Tabela 8-	Valores para perda de água e faixa de temperatura para as misturas mecânicas e complexos de inclusão; (A) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (B) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (C) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura); (D) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (E) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (F) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura).....	79
Tabela 9-	Deslocamentos dos hidrogênios (ppm) presentes na ciclodextrina na proporção de 10:1 de HPαCD:DBT.....	87

Tabela 10- Deslocamentos dos hidrogênios (ppm) presentes na ciclodextrina na proporção de 10:1 de HPβCD:DBT..... 87

Tabela 11- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol) 88

Tabela 12- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 89

Tabela 13- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 89

Tabela 14- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol) 90

Tabela 15- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 90

Tabela 16- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo

branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 91

Tabela 17- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol). 91

Tabela 18- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 92

Tabela 19- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1})..... 92

Tabela 20- Comparação dos ensaios gravimétricos realizados direto após o encapsulamento e os realizados com o complexo isolado na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1}..... 94

Tabela 21- Resultados de Rct, Eficiência de inibição e C_{DCE}, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L^{-1}, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD)..... 96

Tabela 22- Resultados de Rct, Eficiência de inibição e C_{DCE}, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L^{-1}, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1} contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia 5x10^{-5} mol L^{-1}..... 99

Tabela 23- Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência

(HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD)..... 100

Tabela 24- Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência (HCl mol L^{-1} contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia $5x10^{-5}$ mol L^{-1}..... 101

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

βa-	Parâmetro cinético anódico
βc-	Parâmetro cinético catódico
CD-	Ciclodextrina
C_{DCE} -	Capacitância de dupla camada elétrica
CI -	Complexo de inclusão
CP -	Corpo de prova
DBT –	Dibenziltioureia
$\Delta m/A$ -	Taxa de corrosão
ECA-	Potencial de circuito aberto
E_{corr} –	Potencial de corrosão
EI –	Eficiência de inibição
EIE -	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FRA -	Frequency Response Analyzer
GPES -	General Purpose Eletrochemical Systems
HPαCD -	2-hidroxipropil-α- ciclodextrina
HPβCD -	2-hidroxipropil-β- ciclodextrina
j_{corr} –	Densidade de corrente de corrosão
M -	$mol.L^{-1}$
MEV –	Microscopia eletrônica de varredura
MM –	Mistura Mecânica

PP – Polarização potenciodinâmica

R_{ct} – Resistência de transferência de carga

TC – Taxa de corrosão

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	20
1	**OBJETIVOS**.....	22
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....	24
2.1	**Aspecto geral da corrosão**.....	24
2.1.1	Aço carbono.....	26
2.1.2	Corrosão na indústria do petróleo.....	28
2.1.3	Inibição de corrosão.....	29
2.1.3.1	Compostos orgânicos como inibidores de corrosão.....	32
2.1.3.2	Uso de tioureias como inibidores de corrosão.....	33
2.2	**Química supramolecular**.....	37
2.2.1	Ciclodextrinas.....	40
2.3	**Métodos de caracterização dos complexos de inclusão**.....	45
2.3.1	FTIR.....	45
2.3.2	DTA.....	46
2.3.3	RMN de ^{1}H.....	47
2.3.4	Espectroscopia de UV-vís.....	49
2.4	**Métodos de engenharia de corrosão**.....	51
2.4.1	Ensaio gravimétrico.....	51
2.4.2	Impedância.....	51
2.4.3	Polarização potenciodinâmica.....	55

3 **MATERIAIS E MÉTODOS**..... 58

3.1 **Síntese da dibenziltioureia (molécula convidada)**..... 58

3.2 **Preparo dos complexos de inclusão (dibenziltioureia – ciclodextrina**..... 58

3.3 **Caracterização dos complexos de inclusão (dibenziltioureia com 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina e dibenziltioureia com 2-hidoxipropil-β-ciclodextrina)**..... 60

3.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... 60

3.3.2 Análise térmica diferencial (DTA)..... 61

3.3.3 Ressonância magnética nuclear de ^{1}H (RMN de ^{1}H)..... 61

3.3.4 Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis)..... 62

3.4 **Avaliação dos complexos de inclusão como inibidores de corrosão**..... 64

3.4.1 Preparo das soluções para os ensaios de avaliação anticorrosiva e microscopia eletrônica de varredura..... 64

3.4.2 Ensaio gravimétrico (perda de massa)..... 65

3.4.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP)..... 66

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura..... 69

4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 70

4.1 **Caracterização do complexo de inclusão**..... 70

4.1.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... 70

4.1.2 Análises térmicas..... 75

4.1.3 Espectroscopia no Ultravioleta-visível..... 80

4.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética de próton..... 81

4.2 **Avaliação da ação inibidora do complexo de inclusão**..... 88

4.2.1 Ensaio gravimétrico..... 88

4.2.2 Ensaio de impedância eletroquímica (EIE) e Polarização potenciodinâmica (PP)..... 95

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 103

CONCLUSÕES..... 107

REFERÊNCIAS..... 108

APÊNDICE A – Método da variação contínua..... 120

APÊNDICE B – Obtenção da constante de formação do complexo de inclusão na estequiometria 1:1..... 124

APÊNDICE C – Método Simples..... 127

INTRODUÇÃO

Os processos de corrosão de metais são problemas constantes no mundo contemporâneo, causando ônus em processos industriais e cotidianos ou ainda gerando situações de risco como a corrosão de pilares metálicos em pontes ou em fuselagens de aviões. Vários métodos são utilizados para controlar e minimizar os problemas causados pela corrosão (Brunoro *et al*., 2001) , dentre os quais tem-se a aplicação de inibidores de corrosão.

Inibidores de corrosão podem ser classificados como inibidores catódicos (reprimem a reação catódica), anódicos (reprimem a reação anódica), mistos (reprimem ambas as reações) e ainda de adsorção (atuam como filmes que impedem o contato entre o metal e o meio corrosivo). A concentração do inibidor é um parâmetro importante a ser observado em sua aplicação, pois cada inibidor possui uma faixa de concentração na qual atua de forma eficiente no processo corrosivo. Abaixo dessa faixa o inibidor não retarda ou interrompe adequadamente o processo corrosivo e, acima dessa faixa, o inibidor pode sofrer fortes interações intermoleculares entre suas próprias moléculas o que leva à dissolução do próprio filme inibidor (Walker, 1980).

Os inibidores de corrosão mais indicados para atuação em aço carbono em meio corrosivo ácido, como é o meio testado na dissertação, são os inibidores de adsorção (Shen *et al*., 2006; Fekry *et al*., 2010). Destacam-se aqui os compostos orgânicos contendo os heteroátomos N, S e O, e anéis aromáticos, que agem na superfície metálica por adsorção. Estes compostos têm apresentado grandes eficiências de inibição, em diversos meios corrosivos, principalmente os que possuem grupos C=S (tiona), C=O (carbonila) e NH (amina) em suas estruturas (Scott, 2002).

Um exemplo desses inibidores é a tioureia e seus derivados, como a dibenzotioureia (Torres *et al*., 2014), utilizada nessa dissertação.

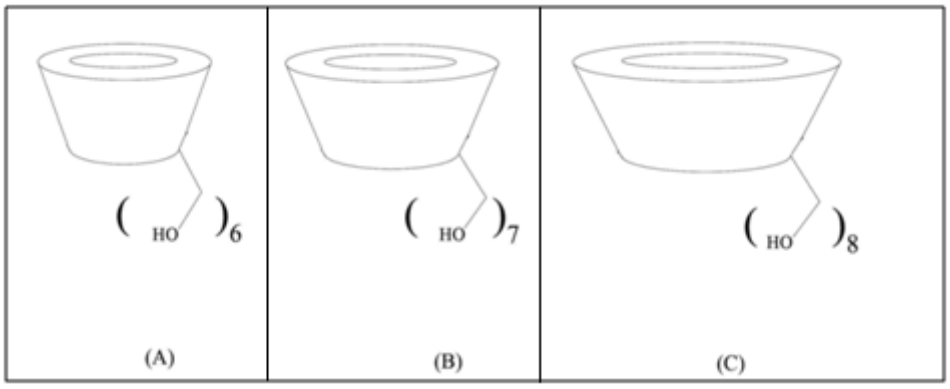
Na aplicação desses inibidores de corrosão em meio ácido aquoso, uma preocupação relevante é a de permitir a completa solubilização da substância orgânica nesse meio, de modo a alcançar o máximo desempenho de inibição,

eliminando a utilização de solventes que possam ser nocivos ao meio ambiente. Entretanto, os compostos orgânicos utilizados para essa aplicação geralmente apresentam solubilidade limitada em água. O objetivo de melhor solubilização em meio aquoso pode ser atingido de modo menos agressivo ao meio ambiente por meio do uso de aditivos que possibilitem a formação de complexos do tipo hospedeiro-convidado, também chamado de complexos de inclusão (Quraishi, 2003), que podem ser explicados através da química supramolecular, pela interação entre moléculas (Jóia et al., 2001).

Nestes sistemas tipo hospedeiro-convidado, o hospedeiro é normalmente uma macromolécula que possui uma cavidade ou grupos funcionais que possam “acomodar” o convidado (Lehn *et al*., 1996)

Os hospedeiros utilizados nessa dissertação para melhorar a solubilidade do inibidor de corrosão (dibenziltioureia) são da classe das ciclodextrinas. As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos formados pela união de unidades glicopiranose via ligaçõe tipo α – (1,4) – glicopiranose com estrutura semelhante a um tronco de cone (Inoue, 1990). As dimensões da cavidade interna variam de acordo com o n° de unidades de d-Glicose que as formam, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Representações dos diferentes tipos de ciclodextrinas: (A) α-; (B) β-; e (C) γ - ciclodextrinas.



Fonte: Adaptado de Malta, 2006.

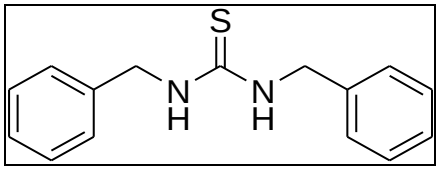
Modificações químicas das ciclodextrinas podem alterar suas propriedades físicas e assim expandir a funcionalidade e a aplicação dessas ciclodextrinas modificadas em relação às formas nativas. As moléculas de hospedeiros utilizados nesta dissertação foram as ciclodextrinas modificadas 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina e 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina, as quais são bastante utilizadas na solubilização de moléculas orgânicas. Essas ciclodextrinas são classificadas como hidrofílicas, sendo, portanto, mais úteis para o propósito dessa dissertação.

O metal estudado na dissertação foi o aço carbono, que dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão, é o mais utilizado na indústria, pelo seu baixo custo, por ter um processo de fabricação relativamente simples e econômico, boas propriedades mecânicas e etc. (Willian, 2002). A comparação da eficiência dos inibidores de corrosão com e sem encapsulamento em CD pode ser feita por impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, ensaio gravimétrico e microscopia eletrônica de superfície (Morcillo *et al*., 1999; Kajimoto *et al*., 1990), abordadas nessa dissertação.

1.OBJETIVOS

Objetivo geral: Formar um complexo de inclusão entre a 2-hidroxipropilciclodextrina (formas α e β) e a dibenziltioureia (Figura 2), que é um inibidor de corrosão pouco solúvel em água, a fim de permitir que esta substância possa agir como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido.

Figura 2 - Estrutura da dibenziltioureia, o inibidor de corrosão utilizado na dissertação.



Fonte: O autor, 2015

Objetivos específicos:

- ✓ Solubilizar em água moléculas de dibenziltioureia (Figura 2), através da formação de complexos de inclusão, usando diferentes ciclodextrinas modificadas como hospedeiras. Desse modo, espera-se eliminar a necessidade de utilização de solventes nocivos ao meio ambiente e tornar as moléculas de dibenziltioureia mais eficientes para inibição de corrosão em meio ácido.

- ✓ Caracterizar os complexos de inclusão entre a 2- hidroxipropil-α-ciclodextrina ou 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina e dibenziltioureia, empregando espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{1}H, espectroscopia de absorção no UV-Vis e análise térmica diferencial (DTA).

- ✓ Estudar a ação, em meio ácido, do inibidor citado, encapsulado ou não em 2- hidroxipropil-ciclodextrina (α e β), através de ensaios de perda de

massa em diferentes tempos de exposição, de experimentos eletroquímicos, como a impedância eletroquímica e a obtenção de curvas de polarização; e da caracterização das superfícies metálicas usando microscopia eletrônica de varredura;

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspecto geral da corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio que este material se encontra, podendo ou não estar aliada a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (Gentil, 2007).

Por esse motivo, a corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, 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, 2007). Os custos diretos e, principalmente os indiretos, destes segmentos com os processos de corrosão, atingem somas astronômicas (Martins, 2012). Desse modo, o estudo dos processos de corrosão cresceu bastante no último século, pois cerca de metade das falhas estruturais ocorridas com os materiais tem sido atribuída a esse fenômeno. O conhecimento, tanto dos princípios da corrosão quanto das formas de proteção anticorrosiva, apresenta-se como um desafio no campo da engenharia de equipamentos (Pannoni *et al*., 2007).

Os materiais são submetidos à corrosão por diferentes mecanismos ao serem expostos a meios corrosivos, como: atmosfera, água, solo, produtos químicos, entre outros. O conhecimento dos principais mecanismos de corrosão (químicos e eletroquímicos) ajuda no controle das reações envolvidas no processo. A corrosão química acontece quando há ataque de um agente

químico diretamente sobre o material, não havendo a transferência de cargas ou elétrons e não havendo geração, portanto, de corrente elétrica. Este processo normalmente ocorre em altas temperaturas, como em fornos, caldeiras e unidades de processo (Moura, 2009), resultando na formação de um produto de corrosão aderido sobre a superfície do material. A corrosão eletroquímica consiste em um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), causando assim, como resultado final, a deterioração do metal. Tais eletrólitos podem ser: água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo, entre outros (Mainier, 2007).

Nesse mecanismo 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 fecha 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 do anodo para o catodo (Mainier, 2006), conforme mostram os mecanismos apresentados na Figura 3.

Figura 3- Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios

Meio ácido	Meio básico ou neutro não aerado	Meio básico ou neutro aerado
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $2H^+ \longrightarrow H_2$	$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $H_2O + 1/_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$

Fonte: Adaptado de Mainier, 2006.

Conhecendo os meios agressivos e suas características responsáveis pela deterioração dos materiais podem ser desenvolvidos métodos eficazes para combater à corrosão. O método a ser escolhido depende da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). Dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão está o aço carbono, um dos materiais mais usados na indústria de maneira geral. Cerca de 20% do aço produzido mundialmente destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou

instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas, que apresentam meios complexos e em muitos casos multifásicos, são as que mais sofrem por ataque de agentes corrosivos ao aço carbono, que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração até o refino (Reis, 2011). Estes meios podem levar a diferentes formas de corrosão do aço carbono: uniforme, galvânica, por frestas e por pite, variando a aparência da superfície do metal após a corrosão (Pannoni, 2007). É importante ressaltar que, o custo e o tempo necessários para o emprego do método devem também ser considerados.

2.1.1 Aço carbono

O aço-carbono é uma liga de ferro contendo geralmente 0,008% m/m até aproximadamente 2,11% m/m de carbono, além de outros elementos residuais ou adicionados, resultantes do processo de fabricação (Gerd, 2002).

O aço carbono é uma das ligas mais utilizadas na indústria, devido a sua superioridade frente às demais ligas e considerando-se o seu preço. Uma vez que:

- ✓ Existem numerosas jazidas de minerais de ferro suficientemente ricas, puras e fáceis de explorar, além da possibilidade de reciclar a sucata.
- ✓ Os procedimentos de fabricação são relativamente simples e econômicos, chamados de aciaria.
- ✓ Apresentam uma interessante combinação de propriedades mecânicas que podem ser modificados dentro de uma ampla faixa variando-se os componentes da liga e as suas quantidades, mediante a aplicação de tratamentos.
- ✓ A sua plasticidade permite obter peças de formas geométricas complexas com relativa facilidade.

- ✓ A experiência acumulada na sua utilização permite realizar previsões de seu comportamento, reduzindo custos de projetos e prazos de colocação no mercado (Willian, 2012).

2.1.2 Corrosão na indústria do petróleo

A necessidade contínua de exploração e produção de petróleo e gás é um fato real, apesar da disponibilidade de fontes renováveis de energia. A produção de óleo e gás envolve processos que tem de ser concebidos para minimizar a corrosão e seus consequentes custos (Lasebikan *et al*., 2011) Os equipamentos empregados na indústria de petróleo sofrem, portanto, ataques constantes da corrosão em todas as etapas de produção (extração e operações de refino), bem como no seu transporte e estocagem. Essa indústria contém uma grande variedade de ambientes corrosivos e, alguns destes são exclusivos para essa indústria.

A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino dos petróleos com teores mais elevados de componentes ácidos, o que resultou no aumento das perdas pelos processos corrosivos (Carvalho, 2004). O mecanismo de corrosão que mais prejudica a indústria petrolífera é o eletroquímico, devido à influência dos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção, entre outros. Esses constituintes são os sais, os gases dissolvidos e os micro-organismos, aliados a temperatura e pressão (Souza, 2002).

Na etapa de extração, por exemplo, ocorre o processo de acidificação da matriz, para que os minerais presentes na formação rochosa sejam parcialmente dissolvidos, aumentando ou recuperando a permeabilidade da estrutura. As soluções ácidas utilizadas são, geralmente, de ácido clorídrico ou fluorídrico. Tais soluções promovem o desgaste prematuro do metal exposto pelo ataque do ácido (Cardoso, 2004; Souza, 2001) Já na produção de

petróleo, a presença de gases como o H_2S e o CO_2 causam como consequência, aumento da acidez e corrosão, pois à medida que a concentração desses gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. Dentre os fatores que afetam a corrosão por gás ácido estão: a) a composição das fases (água, óleo e gás) presentes no sistema; b) a composição química da água produzida; c) a temperatura; d) a vazão; e e) a composição e condições das hastes que estruturam o poço (Lyons e Plisga, 2005).

Atualmente, diversas técnicas anticorrosivas têm sido utilizadas, para proteção do aço carbono nestas indústrias, tais como a aplicação de revestimentos, proteção catódica e anódica e o uso de inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal dos agentes corrosivos, diminuindo assim a possibilidade de haver corrosão (Pannoni, 2007). Nessa dissertação o enfoque será na proteção do aço carbono por utilização de inibidores de corrosão.

2.1.3 Inibição de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas, normalmente utilizados em pequenas concentrações, sempre que um metal se encontra em contato com um meio agressivo. Quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam, retardam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão e mantêm a taxa de corrosão em um valor mínimo, evitando assim, perdas econômicas devido à degradação metálica (Gentil, 2007; Karthik *et al*., 2011). Desse modo, os inibidores de corrosão podem atuar tanto no período inicial do tratamento, como no período de propagação, objetivando sempre a redução da taxa de corrosão (Ormellese *et al*., 2009)

Esses inibidores normalmente atuam formando um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas (Karthik *et al*., 2011;Safak *et al*., 2012). Assim, as substâncias químicas que podem ser

utilizadas para esta finalidade devem apresentar alguns requisitos relativos à estrutura e comportamento químico. As substâncias inorgânicas, por exemplo, podem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície (El-Etre, 2007). Por esse motivo, sais e óxido de arsênio foram usados como inibidores, com excelentes resultados no processo de decapagem de aço-carbono, enquanto o cromato de sódio se destaca desde a década de 1940, e se consagrou na proteção anticorrosiva dos sistemas de água de refrigeração, principalmente, nas águas com alta salinidade (Darrin, 1946,1949). Contudo, por mais eficientes que sejam, os inibidores inorgânicos são bastante tóxicos, levando os órgãos ambientais a solicitar e conseguir, em muitos países, sua proibição. Porém, isso não foi uma tarefa fácil. Embora fosse conhecido desde o século XVIII que o arsênio e seus compostos são venenos fortíssimos (Hudson *et al*., 1967), o banimento destes compostos, da aplicação como inibidores de corrosão nos sistemas de acidificação ocorreu apenas a partir da década de 1970 (Mainier, 1985). Quanto ao cromato, tem havido uma redução constante do seu uso devido ao seu alto potencial tóxico, desde a década de 1980 (Felcan, 1988). Mas ainda assim algumas empresas, principalmente aquelas de pequeno e médio porte continuaram utilizando este produto, sendo que nas regiões de São Paulo e Rio de Janeiro existem registro de uso de 600 a 1000 ppm de cromato em seus sistemas (Mainier, 2004). Ou ainda é possível encontrar trabalhos com utilização de fosfato e cromato como inibidores de corrosão (Trabanelli, 1987; Gerd *et al*., 2002).

Em função desses fatos, já a partir da década de 1950, notou-se um avanço e um direcionamento da tecnologia dos inibidores de corrosão no desenvolvimento de sínteses orgânicas orientadas na obtenção de inibidores orgânicos. Tais substâncias contêm ligações insaturadas e/ou grupamentos fortemente polares em sua estrutura, com a presença de átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Apresentam grande eficiência na capacidade de formação de filmes aderentes à superfície metálica, adsorvendo-se sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo o metal de base. Desse modo, são considerados inibidores de adsorção. Como exemplos, podem-se citar aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados,

compostos contendo enxofre, tioureias e compostos acetilênicos (Hollauer *et al*., 2005).

Porém, a maioria destes produtos mostrou-se também extremamente tóxica, tanto por sua atuação química, quanto pela necessidade de solventes tóxicos para a sua solubilização (Gerd *et al*., 2002), no meio corrosivo estudado, principalmente meios aquosos. Não havia, de fato, uma preocupação direta com saúde humana e nem com o meio ambiente, objetivando apenas a demanda industrial. Atualmente, percebe-se uma procura por inibidores de corrosão orgânicos ambientalmente corretos para uso na indústria de petróleo. Há a preocupação de que sejam inibidores eficientes, mas que não causem danos ao meio ambiente, com uma química de obtenção limpa não gerando resíduos e usando processos de baixo custo e altos rendimentos[1].

[1] http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20org_c3_a2nicos.pdf

2.1.3.1 Compostos orgânicos como inibidores de corrosão

Investigações sobre a influência de compostos orgânicos na corrosão de metais têm sido extensivamente estudadas. As informações relatadas na literatura mostram que a maior parte dos efeitos de inibição por compostos orgânicos é devido à adsorção dos mesmos na superfície do metal (Vracar e Drazic, 1969)

Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre tem apresentado comportamento eficaz para a inibição da corrosão do aço, em meio ácido (Li *et al*., 2012). Os pares isolados de elétrons nestes heteroátomos são características importantes que determinam a adsorção destas moléculas sobre a superfície metálica. Eles podem se adsorver sobre a superfície do metal, bloquear os sítios ativos sobre a superfície e, assim, reduzir a taxa de corrosão (Abdul e Hussain, 2012). Inibidores deste tipo 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 (Fang, 2002; Popova e Christov, 2006).

O aumento da adsorção na superfície metálica tem sido relacionado com o aumento da massa molar e do momento dipolar dos compostos orgânicos (Shylesha et al., 2011). Na adsorção e/ou processos de inibição de corrosão, a orientação das moléculas orgânicas adsorvidas na superfície metálica apresenta, também, grande importância. Foi relatado que a adsorção dos compostos heterocíclicos, como é o caso dos triazóis (Abdennabi et al., 1996), indol, benzimidazol, benzotriazol, benzotiazol e benzotiadiazol (Popova e Christov, 2006) ocorre através dos anéis aromáticos, por vezes, em paralelo, mas principalmente em relação à superfície do metal (Granese et al., 1992; Plieth, 1992).

Algumas investigações sobre a inibição de corrosão do aço carbono, em meio ácido correlacionam a interação do orbital molecular com as propriedades de inibição de inibidores orgânicos como o tiofenol, fenol e anilina. Foi verificada que a melhor eficiência para tiofenol está relacionada à interação entre os pares eletrônicos isolados do enxofre e os orbitais vazios do metal (Vracar e Drazic, 2002).

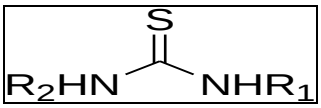
A capacidade de inibição de quatro tiossemicarbazonas (4-etoxibenzaldeídotiossemicarbazona, 4-hidroxibenzaldeídotiossemicarbazona, 4-etoxi-3-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona e 2- piridinocarboxialdeído-tiossemicarbazona) e duas semicarbazonas (2-indolcarboxaldeídosemicarbazona e 2-piridinocarboxaldeídosemicarbazona) também foi avaliada em relação à corrosão do aço carbono em HCl (1 mol L^{-1}), por modelagem molecular, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em diferentes concentrações do 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. A adsorção dos inibidores avaliados segue uma isoterma de Langmuir. Os resultados teóricos foram correlacionados com os dados experimentais obtidos por técnicas eletroquímicas e mostraram que as tiossemicarbazonas são melhores inibidores de corrosão do que semicarbazonas (Goulart *et al*., 2013).

2.1.3.2 Uso de tioureias como inibidores de corrosão

Dentre todas as substâncias estudadas como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio ácido, a tioureia e seus derivados recebem destaque devido a seus custos reduzidos e suas propriedades físico-químicas favoráveis (Rocha et al., 2010; Larabi et al., 2007). A Figura 4 mostra uma representação geral das tiouréias. Apresentam grupos polares contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e pares de elétrons π, que favorecem a adsorção

do composto orgânico sobre a superfície do material metálico (Rocha, et al., 2010).

Figura 4 – Estrutura geral de tioureias e seus derivados. R_1 e R_2 podem ser radicais alquila ou arila.



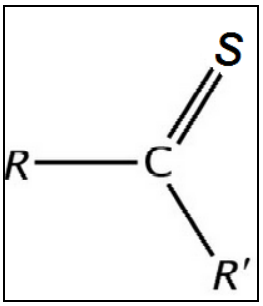
Fonte: O autor, 2015

Duas teorias podem ser usadas para explicar o motivo desta eficiência: a teoria dos orbitais de fronteira e a teoria de ácidos e bases duros e macios.

A teoria dos orbitais de fronteira considera que a eficiência do inibidor está relacionada com sua capacidade de ceder elétrons para os orbitais *d* do metal e receber elétrons livres do metal (retrodoação) em orbitais não ocupados do inibidor. Este processo ocorre nos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e será mais favorecida quanto menor for à diferença de energia entre estes (Scott, 2002). A teoria dos ácidos e bases duros e macios considera que substâncias com baixas energias de diferença HOMO-LUMO atuam como bases macias que reagem com os metais das ligas metálicas, que atuam como ácidos macios (Quraishi et al., 2003; Gece, 2008).

Compostos que contêm o grupo tiocarbonil (Figura 5) apresentam maior eficiência na inibição da corrosão do que os sistemas químicos similares que não os contêm. (Rocha et al., 2010). Esta eficiência de inibição pode ser explicada pelo mecanismo de adsorção que ocorre na superfície do aço devido à transferência do centro de coordenação do nitrogênio para o enxofre favorecida pelo grupo tiocarbonil, que permite uma interação química mais efetiva através de ligação covalente coordenada com possibilidades de retrodoação entre o átomo de enxofre e os átomos na superfície metálica (Rocha et al., 2010).

Figura 5 – Representação do tiocarbonil



Fonte: O autor, 2015

Há diversas descrições na literatura sobre o uso de tioureias como bons inibidores da corrosão de aço carbono e ferro em meios de HCl (Ammar e Darwish, 1967; Donnelly, 1974, 1978; Pillari e Narayan, 1978; Shen, 2006; Divakara et al., 2007; Kandemirli e Sagdinc, 2007; Hegazy, 2009; Torres et al., 2014) , H_2SO_4 (Ateya et al., 1984; Singh, 1993; Ozcan et al., 2004; Hosseini e Azimi, 2009; Fekry e Riham, 2010), HNO_3 (Khaled, 2010), $HClO_4$ (Larabi et al., 2007), HCOOH (Benali et al., 2009). As que possuem grupamentos insolúveis em água geralmente são solubilizadas em etanol. Conseguir essa solubilização em meio aquoso seria de total importância, visando a não agressão ao meio ambiente.

Nesse contexto, ressalta-se a solubilidade da molécula de tiouréia estudada em meio aquoso. Como o objetivo é a obtenção de inibidores de corrosão que sejam ambientalmente benignos é importante que a solubilização da molécula seja conseguida diretamente em meio aquoso e não com a utilização de solventes que possam ser nocivos ao meio ambiente, no entanto existem grupamentos que acabam diminuindo essa solubilidade da tioureia em meio aquoso, como é o caso da dibenziltioureia, o inibidor de corrosão usado no presente estudo (Figura 2), que possui dois anéis aromáticos em sua estrutura.

Estudos recentes comprovaram experimentalmente a formação de ligação entre a nuvem π do benzeno (e de outros aromáticos) e o hidrogênio da molécula de água, evidenciando assim a formação de uma ligação de

hidrogênio do tipo π (Gierszai et al., 2011). A conversão de uma ligação de hidrogênio água-água (Figura 6a) em uma ligação de hidrogênio água-benzeno (nuvem π) (Figura 6b) é favorecida pela entropia ($\Delta S > 0$), mas desfavorecida pela entalpia ($\Delta H > 0$). Apesar de incomum, este tipo de ligação pode ter relevância em processos biológicos (Mainier, 2006). É importante ressaltar que a interação elétrons π – hidrogênio não afeta a solubilidade do benzeno em água (0,07 g/100 g de H_2O a 23 °C). Portanto, o seu comportamento é o representado, em geral, como o dos hidrocarbonetos: pouco solúveis em água e solúveis em solventes apolares (Perry e Chilton, 1997).

Figura 6 – Representação da ligação de hidrogênio a) Ligação de hidrogênio água- água e b) Ligação de hidrogênio água – benzeno

Fonte: Adaptado de Gierszai et al., 2011

Nesse contexto, esse inibidor apresenta-se insolúvel em meio aquoso e sua aplicação é geralmente possibilitada pela utilização de solventes orgânicos, algumas vezes tóxicos (Quraishi et al., 2003). É encontrado registrado na literatura o uso de dibenziltioureia, solubilizada em etanol, podendo atingir valores de eficiência de inibição de 51% à 95%, numa faixa de concentração de 5×10^{-6} mol L^{-1} à 2×10^{-4} mol L^{-1}, em meio de HCl, em aço carbono (Torres et al.,2014).

Como alternativa, a solubilização desse inibidor em meio aquoso, pode também ser conquistada pelo uso de aditivos que possibilitem a formação de complexos do tipo hospedeiro-convidado, também chamado de complexo de inclusão (Quraishi et al., 2003), que podem ser explicados através da química supramolecular, pela interação entre moléculas (Jóia et al., 2001). Nesse caso,

seria evitado o uso de solventes orgânicos e o processo de inibição do aço carbono no meio ácido aquoso poderia ser considerado mais ambientalmente amigável.

2.2 Química supramolecular

De uma forma geral, a química supramolecular pode ser definida como o estudo das interações não covalentes entre moléculas, distinguindo-se assim da química clássica pelo tipo de ligação/interação estudada. A origem da química supramolecular remonta a alguns trabalhos interessantes de pesquisadores no início do século XX, dentre os quais se podem citar: "*Corpora non aguntnisifixata*" de Paul Ehrlich, que reconheceu a importância da interação entre moléculas para realização de alguma ação, introduzindo o conceito de receptor; o modelo "chave fechadura", de Emil Fischer, apontando a importância entre a estrutura e a interatividade, implícito nas bases estereoquímicas da complementaridade e reconhecimento molecular; e por último, a questão da afinidade, reatividade e labilidade entre os compostos de coordenação, introduzidos por Alfred Werner, que extrapolados para um contexto mais abrangente, formaram as bases para o surgimento da química supramolecular atual (Lehn, 1993).

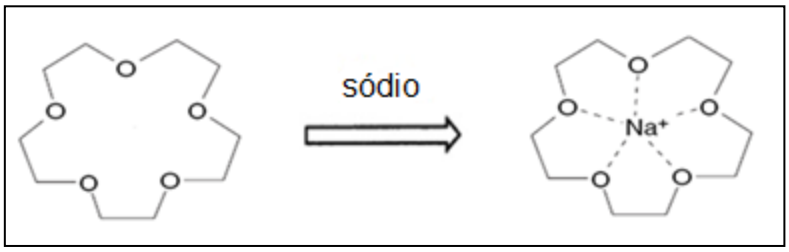
Enquanto na química molecular, o estudo da ligação covalente e iônica é predominante, uma vez que são estas as interações necessárias para manter e organizar os átomos em moléculas, na química supramolecular, o conhecimento de interações fracas não covalentes (ligação de hidrogênio, atração dipolo-dipolo, forças de Van der Waals, por exemplo) ganham um papel de destaque, tendo em conta que estas são as forças responsáveis por organizar e equilibrar diferentes grupos de moléculas. A ligação mais simples que pode ocorrer na química supramolecular envolve a interação entre duas moléculas. Neste caso uma das moléculas funcionará como hospedeira e a outra como convidada. Nestes sistemas de hospedeiro-convidado, o hospedeiro é normalmente uma macromolécula que possui uma cavidade ou

grupos funcionais que possam “acomodar” o convidado, podendo este ser um cátion metálico, um ânion inorgânico ou uma molécula neutra ou carregada (Lehn et al., 1996).

Assim, os três fatores anteriormente citados: interação, reconhecimento e reatividade, podem ser alcançados por estas associações resultando em uma nova entidade química, que além de preservar as características dos constituintes isolados pode apresentar novas propriedades decorrentes do grau de afinidade ou associação (Toma e Hiroshi, 2007).

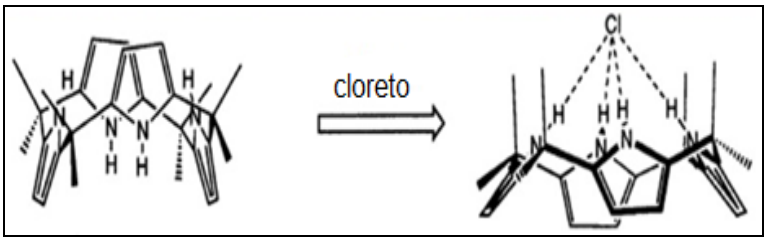
Um dos primeiros exemplos, de hospedeiros sintéticos para reconhecimento supramolecular, descrito na literatura, foram os éteres coroa (Figura 7), uma vez que estes são capazes de se ligar seletivamente a íons específicos (Inoue, 1990). Outros exemplos de formação de complexo de inclusão em diferentes proporções e com diferentes tipos de receptores estão nas Figuras 8 (receptor de ânion), 9 (receptor de cátion) e 10 (receptor neutro).

Figura 7 - Complexo de inclusão do éter coroa (hospedeiro) com o sódio (convidado) – Proporção 1:1.



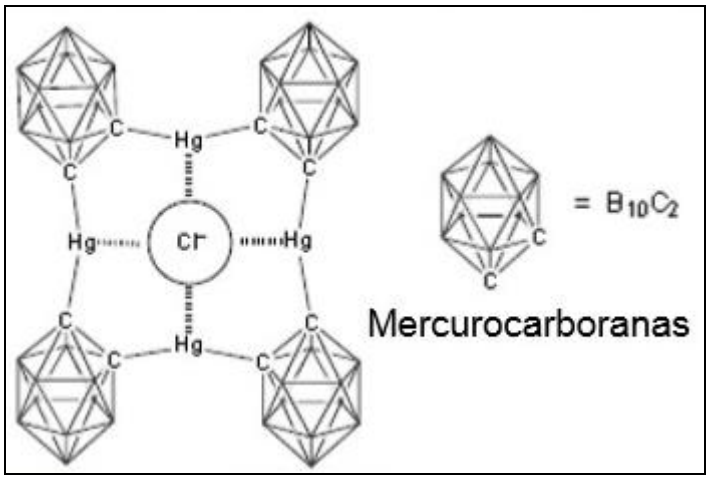
Fonte: Adaptado de Malta, 2006.

Figura 8 - Complexo de inclusão do calixpirról (hospedeiro) com o cloreto (convidado) – Proporção 1:1.



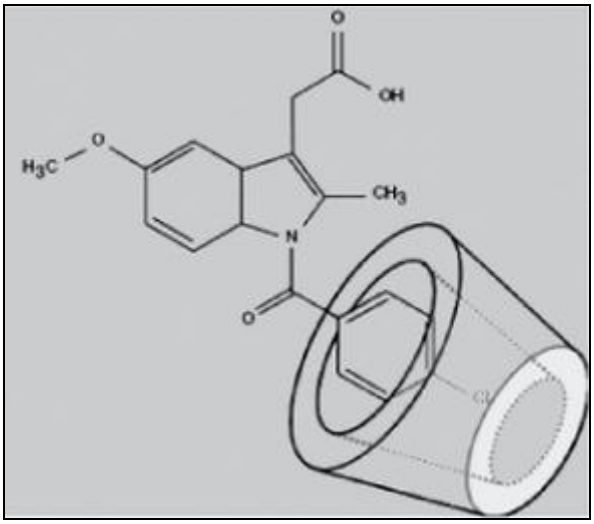
Fonte: Adaptado de Farinha, 2009.

Figura 9 – Complexo de inclusão da mercurocaboranas (hospedeiro) com o cromo (convidado) – Proporção 4:1.



Fonte: Adaptado de Malta, 2006.

Figura 10 – Complexo de inclusão da parte p-cloro-benzeno da molécula (convidado) com a ciclodextrina (hospedeiro) – Proporção 1:1.



Fonte: Adaptado de Backensfeld et al., 1990 e 1991.

Entre os sistemas supramoleculares do tipo “hospedeiro-convidado” estudados, aqueles constituídos por ciclodextrinas (CDs) estão em maioria, basicamente devido a alta disponibilidade comercial desta substância, o seu relativo baixo custo, a sua baixa toxicidade e a possibilidade de formação de compostos de inclusão (Szejtlis, 1998). Esta última característica permite modificar certas propriedades de moléculas orgânicas, como a solubilidade em meio aquoso. O resultado deste fenômeno tem sido bastante utilizado em vários produtos industriais e no desenvolvimento de métodos analíticos, com resultados promissores nas áreas de cosméticos (Buschmann e Schollmeyer, 2002), processos de separação (Wilhelmsen et al., 2004; Valkó et al., 1994), catálise (Senra et al., 2007) e farmacêuticos (Loftsson e Brewster, 1996).

2.2.1 Ciclodextrinas

A primeira referência sobre substâncias que mais tarde seriam classificadas em ciclodextrinas foi publicada por Villier em 1892 (Smith, 1975), num estudo sobre a digestão do amido com *Bacillus Amylobacter.* Após a

degradação, Villier observou a formação de um composto cristalino em pequena quantidade (3,0g/Kg), com composição representada por um múltiplo de ($C_6H_{10}O_3$). $3H_2O$ e nomeou-o “celulosine”, já que possuía propriedades semelhantes a celulose (Smith, 1975).

No início dos anos de 1930, K. Freundenberg, através de investigações em seu laboratório e de observações publicadas por F. Schardinger e F. Cramer, concluiu que o sólido cristalino isolado por Villier era uma mistura de oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D-Glicose, unidas através de ligações α (1-4), e nomeou-as ciclodextrinas (Bonnett, 1978). Nos anos posteriores, diversos grupos de pesquisa trabalharam na caracterização física, química e na obtenção em larga escala das ciclodextrinas, bem como no estudo de seus compostos de inclusão (Lindsey, 2000; IUPAC, 1987; Moss, 1998).

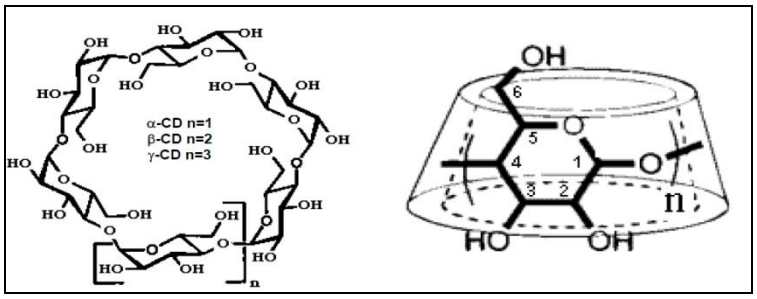
Uma característica interessante é que atualmente acredita-se que a toxicidade das ciclodextrinas é baixa ou inexistente, pois não é conhecido qualquer mecanismo bioquímico que pudesse inviabilizar o seu uso em seres humanos. Estas interações dependem do reconhecimento molecular entre proteínas e enzimas existentes no organismo e as ciclodextrinas (Szejtli, 1992).

As moléculas de CDs mais amplamente empregadas para fins comerciais e científicos são α, β e γ-CD, formadas por seis, sete e oito unidades de D-glicose, respectivamente (Rothemund, 1936; Adler *et al*.,1967) (Figura 10). No estado natural são moléculas rígidas, cristalinas e homogêneas, que oferecem inúmeras utilidades em função do seu tamanho, forma e grupos funcionais livres (Lindsey, 1987). Sua estrutura física foi estabelecida em 1942, por estudos de difração de raios-X (Li e Xia,2002; Chen *et al*., 2004), através dos quais foi determinado que estas moléculas anulares possuem os grupos hidroxilas primários na parte mais estreita do tronco, ao passo que os grupos hidroxilas secundários encontram-se na parte mais larga deste tronco (Figura 11).

Assim, as hidroxilas das extremidades tornam as ciclodextrinas solúveis em água, devido à possibilidade de formação de ligação de hidrogênio com o solvente. Por outro lado, o interior da cavidade é delimitado pelo alinhamento

dos hidrogênios C(3)-H e C(5)-H e pelo oxigênio da ligação éter C(1)-O-C(4), o que lhe confere um caráter hidrofóbico (Nyman e Hynnimem, 2004).

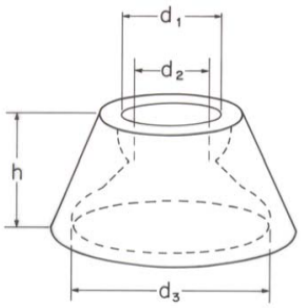
Figura 11 - Estrutura das α,β e γ-CD e a representação tridimensional do tronco de cone formado pelo alinhamento dos átomos.



Fonte: Adaptado de Nyman e Hynnimem, 2004.

Em meio aquoso, as cavidades das CD proporcionam uma matriz hidrofóbica em um ambiente hidrofílico, podendo formar compostos de inclusão com uma ampla variedade de moléculas, dependendo apenas de restrições estereoquímicas e de polaridade (Milanesi et al., 1987). As dimensões da cavidade interna variam de acordo com o n° de unidades de d-Glicose que as formam (Lindsey, 1987) visto na Figura 12.

Figura 12 - Representação dos diâmetros internos e altura do tronco das CD e sua solubilidade em água a 25°C.



	d_1 (Å)	d_2 (Å)	D_3 (Å)	h (Å)	Solubilidade g/100mL H_2O
α	5,6	4,2	8,8	7,8	14,5
β	6,8	5,6	10,8	7,8	1,85
γ	8,0	6,8	12,0	7,8	23,2

Fonte: Adaptado de Nyman e Hynnimem, 2004.

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

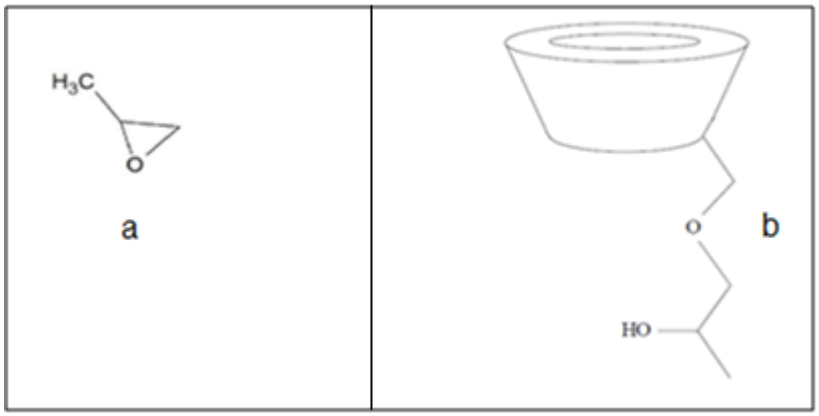
Alterações nas propriedades espectroscópicas, como a modificação de intensidade ou posições de bandas de absorção, excitação e emissão, também podem ser notadas após a inclusão (Quraishi et al., 2003; Lehn et al., 1996).

Devido à possibilidade de formação dos compostos de inclusão, as CDs são muito utilizadas em produtos farmacêuticos, alimentícios e agrícolas. Nesses produtos, as CDs agem principalmente como veículo de solubilização, sendo incorporados em seu interior substâncias apolares que utilizam a parte exterior polar do tronco para a solubilização em água (Inoue, 1990). A β-ciclodextrina é a mais utilizada nas formulações comerciais devido a sua baixa toxicidade e menor custo em relação às outras ciclodextrinas proporcionando, além de um aumento da solubilização, realce do sabor, diminuição de irritação e aumento de adesão cutânea de várias moléculas (Simplício et al., 2002; Von e Muench, 1903; Aternberg et al., 1998). Ciclodextrinas com mais de oito unidades de d-Glicose não possuem cavidade com estrutura rígida definida, e por isso seu uso comercial é mais limitado (Scott, 2003).

Modificações químicas das ciclodextrinas podem alterar suas propriedades físicas. Assim, a funcionalidade e a aplicação das ciclodextrinas modificadas são expandidas em relação às formas nativas. Por exemplo, o derivado 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina apresenta solubilidade em água de 60% m/v, em temperatura ambiente, um grande aumento quando comparado aos 1,85% m/v da β-ciclodextrina. Esta ciclodextrina modificada é bastante utilizada na solubilização de biomoléculas, sendo classificada como hidrofílica. Outras ciclodextrinas também podem ser classificadas de acordo com seus substituintes, como as hidrofóbicas (alquiladas) e as iônicas (aminadas, carboximetiladas e sulfatadas). A forma hidroxipropilada da ciclodextrina tem sido descrita como ideal para solubilização em água de substâncias hidrofóbicas e em processos de separação. O processo de derivatização emprega como precursores o óxido de propileno (Figura 13a) a forma nativa da ciclodextrina. A reação se processa em meio alcalino, sendo a concentração de

hidróxido de sódio um parâmetro importante para modificar seletivamente a ciclodextrina: em meio fortemente alcalino as hidroxilas primárias, da posição 6 (Figura 13b), são preferencialmente substituídas, enquanto que a diminuição da concentração de NaOH leva preferencialmente à substituição das hidroxilas secundárias das posições 2 e 3 (Malta, 2006).

Figura 13- (a) Estrutura química do óxido de propileno; e (b) ciclodextrina hidroxipropilada na posição 6 do anel de glicose (HPβCD).



Fonte: Adaptado de Malta, 2006.

Essas moléculas são capazes de incluir uma vasta gama de convidados, incluindo surfactantes (Wilson et al., 1998), compostos aromáticos (Dikavar e Maheswaran, 1997; Salvatierra et al., 1996; Mirzoian e Kaifer, 1997), drogas insolúveis em água (Yang et al., 2004; Oh et al., 1998; Djedaini et al., 1990) e compostos inorgânicos (Harada, 2001; Nepogodiev e Stoddart, 1998). A habilidade das CDs em hospedar esses compostos deve-se, em parte, às interações hidrofóbicas dirigidas por entalpia (Yang et al., 2004; Malta, 2006).

Atualmente é reportado na literatura encapsulamento entre a α-ciclodextrina e os inibidores de corrosão 2-mercaptobenzamidazol e 2-mercaptobenzotiazol com liberação controlada para a auto-cura do revestimento em sol-gel, mostrando-se bastante promissores (Rahimi e Amiri, 2015).

Então, pensando no problema de conseguir solubilizar a dibenziltioureia em meio aquoso para maximizar seu efeito inibidor, sem agredir o meio ambiente, propôs-se a utilização de ciclodextrinas hidroxipropiladas para realizar o encapsulamento da dibenziltioureia.

2.3 Métodos de caracterização dos complexos de inclusão

A literatura tem relatado muitas técnicas de caracterização do composto de inclusão com CD, contudo, de maneira geral, elas trazem evidências que, em conjunto, podem confirmar o fenômeno de inclusão. Dentre estas, pode-se destacar RMN (Gibaud et al., 2005), DTA (Petrovski et al., 2005), espectroscopia de absorção no UV-vís (Petrovski et al., 2005; Schneider et al., 1998), fluorescência e calorimetria (Schneider et al., 1998) e calorimetria de varredura diferencial, análise termogravimétrica (Hedges, 1998). Estas técnicas fornecem informações qualitativas e indiretas sobre os modelos de inclusão e geometria do complexo obtido.

2.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) são bastante utilizadas na caracterização de sistemas sólidos com CDs, por serem determinações rápidas e precisas, ainda que a informação conseguida por este ensaio apresente limitações. A débil natureza dos fenômenos envolvidos na complexação torna os desvios e mudanças de intensidade das bandas correspondentes aos grupos químicos do fármaco ou da ciclodextrina bastante sutis, requerendo uma cuidadosa interpretação dos dados (Cunha Filho & Sá-Barreto, 2007).

A formação dos CIs na fase sólida pode ser avaliada pela comparação entre os espectros de infravermelho do convidado puro e dos complexos sólidos obtidos por diferentes métodos de preparação (Spricigo et al., 2008). Para isso, são verificadas interações em nível molecular, detectando as mudanças significativas na forma e na posição das faixas de absorbância, através do espectro vibracional dos diferentes grupos funcionais das moléculas dos convidados complexados ou livres.

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil, que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos (Skoog et al.,,2002), podendo ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

Recentemente, Cupri et al. (2007) aplicaram a técnica de FTIR para caracterizar complexos de Genisteína com βCDs em estado sólido.

A presente dissertação visou a utilização dessa técnica para o possível monitoramento das interações químicas inéditas que ocorreram após a formação do complexo de inclusão, por exemplo, uma limitação de movimentos, causadas pelo encapsulamento, comparando com as moléculas precursoras (hospedeiro e convidado).

2.3.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Os métodos térmicos são amplamente utilizados na caracterização das CDs e dos seus complexos, principalmente pela rapidez das análises. Ela permite a detecção quantitativa de todos os processos que requerem energia (Figueiras et al., 2007). Trata-se de uma técnica bastante utilizada na prática farmacêutica, devido a sua possibilidade de fornecimento de informações detalhadas sobre as propriedades físicas e energéticas de uma substância; é considerada como um instrumento analítico importante na caracterização de interações de convidados e CDs no estado sólido (Araújo et al., 2009).

A formação do CI pode ser identificada, pelo desaparecimento de picos endotérmicos ou exotérmicos e variações relevantes na entalpia do fármaco puro ou complexado (Figueiras et al., 2007a; Ribeiro et al., 2008). Esta técnica é normalmente suplementada pela espectroscopia, um método secundário que mostra, por exemplo, que a perda de um pico de fusão é devido a formação de um CI em lugar da degradação térmica ou de uma perda de cristalinidade (Miller et al., 2007).

Bouquet et al. (2007) utilizaram a técnica para identificar complexos de paclitaxel e metil-β-ciclodextrina randomizada (RM-β-CD), onde se verificou nos termogramas do complexo, o desaparecimento do pico endotérmico relacionado a fusão do convidado, típico da possível formação de complexos. O mesmo fato foi verificado também em outros trabalhos que utilizaram esta técnica para caracterizar a formação de CI (Bettinetti et al., 2002).

2.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{1}H

A espectroscopia de RMN é uma das técnicas mais utilizadas na investigação da estabilidade, estequiometria, energia do processo de complexação e geometria dos CI em solução e no estado sólido (Bouquet et al, 2007), principalmente quando existem resultados contraditórios obtidos por outras técnicas. Esta técnica permite visualizar de forma direta as interações que ocorrem entre as moléculas hóspedes e as CDs, sendo capaz de diferenciar qual parte da estrutura química do fármaco está sendo complexada (Veiga et al., 2006).

Estas informações podem ser obtidas usando-se a espectroscopia de ressonância magnética de próton (H^1 RMN) e são baseadas nas alterações de deslocamento químico, quando ocorre a formação dos CIs. É considerada a metodologia mais importante e rigorosa para a comprovação da formação de complexos em solução, devido a sensibilidade para detectar os fenômenos de complexação (Figueiras et al., 2007).

A modificação nos sinais das CDs observada nesta técnica é consequência direta das alterações causadas pela associação com o convidado, que pode alterar o microambiente ao redor dos átomos de hidrogênio no interior da cavidade. Da mesma forma, o convidado incluído mostra alterações na leitura dos sinais correspondentes aos átomos que penetraram nas cavidades das CDs, que constituem um microambiente diferente daquele em que estava originalmente solvatado (Venturine *et al*., 2008)

A ressonância magnética nuclear é de grande utilidade porque nem todos os prótons de uma molécula têm ressonância exatamente na mesma frequência. Essa variabilidade se deve ao fato de que os prótons de uma molécula são rodeados por elétrons e estão em ambientes eletrônicos e por consequência, magnéticos levemente diferentes em relação aos outros. As densidades eletrônicas de valência variam de um próton para outro. Os prótons são blindados pelos elétrons que os rodeiam. Em um campo magnético aplicado, os elétrons de valência dos prótons são forçados a circular. Essa circulação, chamada de corrente diamagnética, gera um campo magnético de direção oposta ao campo magnético aplicado (Pavia, 2010).

Pode-se ver a circulação de elétrons ao redor de um núcleo como algo similar ao fluxo de uma corrente elétrica em um fio elétrico. Pelas leis da física, sabe-se que o fluxo de uma corrente através de um fio induz um campo magnético. Em um átomo, a corrente diamagnética local gera um campo magnético secundário, induzido, que tem direção oposta ao campo magnético aplicado.

Como resultado de anisotropia diamagnética, cada próton da molécula é blindado contra o campo magnético em uma amplitude que depende da densidade eletrônica ao seu redor (Pavia, 2010).

Em espectroscopia ^{1}H-RMN, a formação do composto de inclusão pode ser acompanhada pelos deslocamentos dos sinais referentes aos núcleos de hidrogênios internos à cavidade, denominados H3 e H5, por exemplo, ou pela mudança nos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios do composto convidado. Dessa forma, essa técnica é fundamental para o

entendimento da formação do complexo de inclusão e por isso ela será bastante explorada nesta dissertação.

2.3.1.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível

Em espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível a absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, é amplamente utilizada na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas (Harris, 2008).

A espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV/VIS) é um método analítico baseado na propriedade das espécies iônicas ou moleculares de absorverem determinados comprimentos de onda da radiação UV/VIS. No processo de absorção da radiação, a energia dos fótons é transferida para as moléculas do meio em análise para provocar transições eletrônicas associadas a transições vibracionais e rotacionais (Leal et al., 2008).

As mudanças que ocorrem no espectro de UV, devido a formação do complexo, são geralmente identificadas pelos deslocamentos batocrômicos e/ou alargamento de bandas. O deslocamento no máximo de absorção de UV, pelo efeito da formação do complexo, pode ser explicado através da proteção parcial dos elétrons excitáveis e cromóforos presentes na cavidade das CDs (Budal, 2003). Tendo em vista que os níveis energéticos das moléculas são quantizados, a absorção de energia pode ser considerada como um processo específico relacionado com a estrutura da espécie absorvente, a qual determina a energia envolvida na transição, e com a probabilidade de que esta ocorra. A intensidade da radiação que incide na amostra pode ser medida e relacionada com a concentração da espécie absorvente (Rocha & Teixeira, 2004).

O ponto de intersecção de um grupo de espectros sobrepostos expressos em base molar evidencia a presença de uma mistura de dois

estados e é denominado ponto isosbéstico. Em relação à espectroscopia de UV/Vis, pode ser considerada uma forte evidência da formação de complexo de inclusão a presença de um ponto isosbéstico no espectro de UV/Vis. Por outro lado, a inexistência de ponto isosbéstico também não impossibilita a presença de complexos de inclusão, uma vez que podem ser observadas alterações significativas no comprimento de onda máximo. A presença de um ponto isosbéstico constitui somente uma parte da evidência em estudos de sistemas envolvendo complexos, sendo importante juntamente com outras provas consistentes (Connors, 1987).

Assim, como um exemplo, Cramer et al (1967) estudaram a formação de complexo de inclusão entre α-CD e 4-nitrofenol a partir da conjugação da existência do ponto isosbéstico com a consistência de dados termodinâmicos (Cramer et al., 1967).

Mais recentemente Zhang et al. (2009) verificaram a formação do CI do ácido caféico com a HPβCD em solução através dessa técnica, onde foi observado um incremento na absorção nos comprimentos de onda entre 283 e 309 nm com o aumento da concentração da HPβCD que variou de 0-6,0 x 10^{-3} mol L^{-1}.

Através da espectroscopia de absorção no Ultravioleta- visível (UV-vís) é possível a realização do Método da variação contínua – “Método de Job” (Connors, 1987), uma vez que é possível a determinação da estequiometria do complexo de inclusão, de acordo com as relações apresentadas no **Apêndice A**.

Através da espectroscopia de UV-vís também é possível a determinação da constante de formação do complexo de inclusão (Higuchi e Connors, 1965), encontrada no **Apêndice B**.

2.4 Métodos de avaliação de corrosão

2.4.1. Ensaios gravimétricos

Nesse método, muito aplicado em ambientes industriais, tanto para o estudo em meios aquosos como em ambientes gasosos (Gentil, 2007), corpos de prova do material sob estudo são previamente pesados e expostos ao (s) meio (s) corrosivo (s) estipulado (s) por tempo suficiente para que ocorra o processo corrosivo.

Após a realização do ensaio, ocorre a limpeza dos corpos de prova, os quais são novamente pesados. Verifica-se a perda de massa do material, subtraindo-se a massa obtida após o ensaio da sua massa inicial. Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas na forma de taxa de corrosão (Gentil, 2007).

As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste observado na superfície do metal. A avaliação correta das taxas de corrosão (TC) possui grande importância para a determinação da vida de equipamentos e instalações industriais (Gentil, 2007).

2.4.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

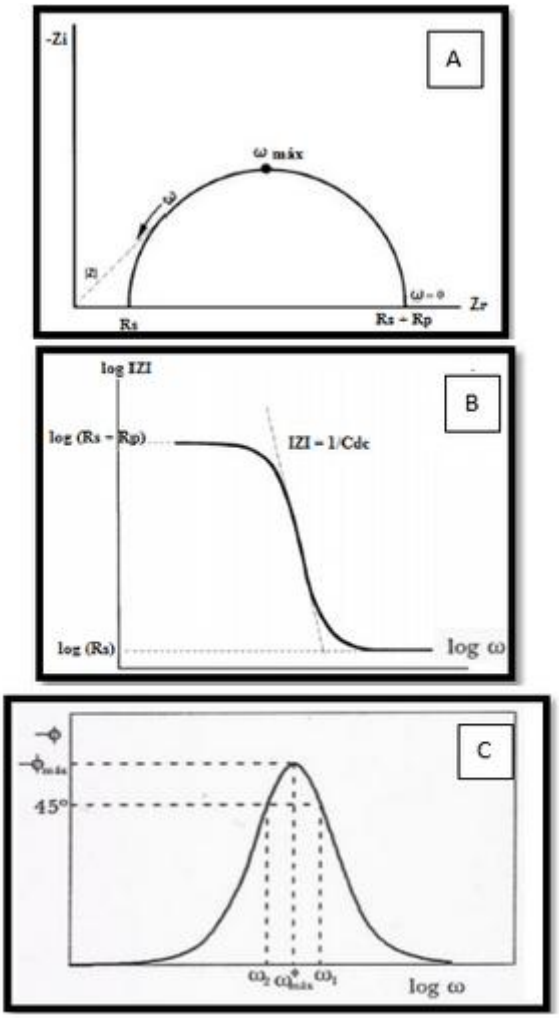
A técnica de EIE tem como base a aplicação de um potencial ou corrente, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. Sendo comparada, então, a perturbação inicial aplicada com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão e pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. A perturbação inicial é uma perturbação de

potencial (ΔE) do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (Δi) também senoidal, porém com uma diferença de fase em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância (**Z**) mede a relação ΔE e Δi.

Dois tipos de diagramas são empregados normalmente na representação gráfica dos resultados obtidos por EIE, conforme representado na Figura 14. O primeiro, conhecido como diagrama de impedância ou diagrama de Nyquist (Figura 14A), traçado num sistema de coordenadas cartesianas no plano complexo, plotando os valores de impedância real (**Z**') na abscissa e a impedância imaginária (-**Z**") na ordenada. O outro é o diagrama de Bode/fase, no qual são geralmente apresentados em conjunto os dados do módulo de impedância (/**Z**/), representado em escala logarítmica, e os dados de variação de fase (em dois eixos verticais distintos), em função do logaritmo da frequência.

É importante dizer que os diagramas de Bode e de fase podem também ser apresentados separadamente. Os diagramas de Nyquist e de Bode/fase exibem informações complementares, já que cada um mostra informações particulares. O diagrama de Nyquist mostra curvas ou retas que têm um significado físico correlato ao processo, embora oculte os resultados em altas frequências. Uma das características principais deste diagrama é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência no sistema (Wolynec, 2003). Através da extrapolação do semicírculo até o eixo real (horizontal), o valor da resistência à transferência de carga e da resistência da solução podem ser obtidas. Desse modo, é possível analisar o quão protetor é o filme formado na superfície do eletrodo.

Figura 14- Diagramas de impedância segundo da representação de Nyquist (A), Bode /Z/ (B) e Bode fase (C).



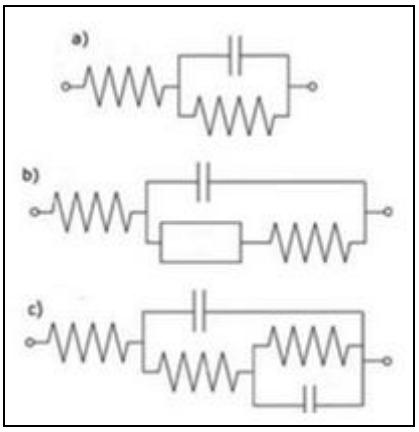
Fonte: Adaptado de Wolynec, 2003.

Já o (s) diagrama (s) de Bode/fase (ou Bode e fase, separadamente) oferece (m) uma visão completa dos resultados em toda a faixa de frequência estudada, mas revela menos informação sobre os fenômenos característicos (Payares, 2012). Uma das vantagens dos diagramas de Bode em relação aos de Nyquist, está no fato de a frequência ser uma variável explícita no gráfico, no eixo das abscissas, o que torna mais fácil observar a dependência da impedância com a frequência, principalmente quando o sistema é capacitivo (Joukoski, 2003). Uma segunda vantagem é pelo fato de o diagrama de Bode, para o módulo da impedância, /**Z**/, representar a magnitude de /**Z**/ em escala

logarítmica, podendo ser representado em uma vasta faixa de limites de impedância em um eixo. Pode-se extrair de um diagrama de Bode, (/**Z**/ x f), alguns parâmetros importantes como resistência ôhmica RΩ, que pode ser determinado pela extrapolação do patamar horizontal inferior da curva em relação ao eixo y (Joukoski, 2003). E em baixas frequências, a impedância é governada pela soma de Rp e RΩ. O comportamento do diagrama de Bode (/**Z**/ x f), é exibido na Figura 14B. Esses diagramas juntamente com o de Nyquist são os mais utilizados para avaliar o comportamento de proteção à corrosão de camadas passivas e filmes.

Por analogia elétrica/eletroquímica, os resultados de impedância eletroquímica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, que deve ser associado a um fenômeno físico correspondente ao diagrama. Na Figura 15, são apresentados alguns tipos de circuito comumente utilizados, assim como cada um dos componentes do circuito, conectados em série ou paralelo, representando um fenômeno físico particular.

Figura 15- Tipos de circuitos equivalentes comumente encontrados: a) eletrodo com reação faradaica sem controle difusional, b) modelo de Randles, c) modelo de um filme de pintura.



Fonte: Adaptado de Jorcin, 2007.

Consequentemente, cada circuito descreve um sistema especifico. É possível simular os resultados obtidos com o auxílio de softwares, testando a aderência de um circuito equivalente adequado para representar o processo eletroquímico obtido experimentalmente, e assim obter dados para uma melhor interpretação do fenômeno físico que está ocorrendo (Jorcin, 2007; Mansfeld, 2003; Gabrielli, 1997). Adicionalmente, ainda é possível o cálculo de parâmetros importantes do ponto de vista eletroquímico, tais como resistência de transferência de carga (Rtc) ou capacitância (C), por exemplo. O valor de Rtc é obtido, nos diagramas de Nyquist, pela interseção do arco capacitivo com o eixo real, correspondendo ao limite da impedância faradáica quando a frequência de perturbação tende a zero ($\lim Zf = Rtc, \omega \rightarrow 0$). Rtc representa o valor medido da transferência de carga através da superfície do metal, sendo inversamente proporcional à taxa de corrosão.

A técnica de EIE apresenta algumas vantagens, tais como a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de determinar, em uma única medida, a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada, assim como a utilização de eletrólitos com baixa condutividade (Jorcin, 2007).

2.4.3. Polarização potenciodinâmica (PP)

Quando um eletrodo metálico (aço carbono, por exemplo) é imerso em um meio condutor, há condições suficientes para que ocorram reações eletroquímicas (anódicas ou catódicas) na interface metal/solução. A intensidade destas reações depende da variação de potencial a que a superfície está submetida.

O estudo das reações eletroquímicas pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada a partir destas. Uma curva de polarização potenciodinâmica é obtida através de uma varredura, com velocidade constante, do potencial aplicado, havendo o registro da variação de

corrente correspondente. Esta varredura pode ser iniciada a partir do potencial de circuito aberto (potencial em que não há passagem de corrente), indo em direção catódica e/ou anódica, ou ainda, de potenciais onde predominam reações catódicas, os quais são variados em direção a potenciais onde as reações anódicas prevalecem.

À medida que a polarização avança, ocorre o fenômeno de sobretensão (η), um afastamento das condições de equilíbrio. Os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e, se apresentados de forma logarítmica, conforme, proposto por Tafel (Equação 24) aproximam-se de retas (as retas de Tafel). (Gentil, 2007; Wolynec, 2003).

$$\eta = a \pm b \log i \tag{1}$$

As Equações 2 e 3 mostram que, para o ramo anódico, as constantes de Tafel (a e b) são descritos como:

$$a_a = \frac{2{,}3RT}{\beta \mu F} \log i_{corr} \tag{2}$$

$$b_a = \frac{2{,}3RT}{\beta \mu F} \log i_{corr} \tag{3}$$

Enquanto que, para o ramo catódico, os mesmos parâmetros são representados pelas Equações 4 e 5:

$$a_c = \frac{2{,}3RT}{(1-B)\mu F} \log i_{corr} \tag{4}$$

$$b_c = \frac{2{,}3RT}{(1-B)\mu F} \log i_{corr} \tag{5}$$

onde:

R = constante dos gases.

T = temperatura.

η = sobretensão em relação ao potencial de corrosão.

β = coeficiente de transferência.

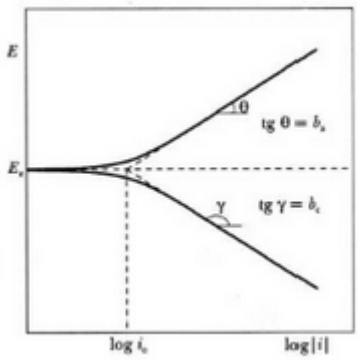
F = constante de Faraday.

i = intensidade de corrente média.

i_{corr} = corrente de corrosão.

A extrapolação dessas retas, conforme ilustra a Figura 16, possibilita a obtenção de informações importantes sobre o comportamento do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes de Tafel anódico (βa) e catódico (βc), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). A intensidade de dissolução do metal dependente do pH da solução eletrolítica, da composição química do eletrodo e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico (Gentil, 2007; Wolynec, 2003).

Figura 16- Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da densidade de corrente.



Fonte: Adaptado de Wolynec, 2003.

A técnica da curva de polarização é extremamente eficaz na caracterização, e, algumas vezes, na previsão do comportamento da corrosão em sistemas em que há formação de película passivante, como é o caso do

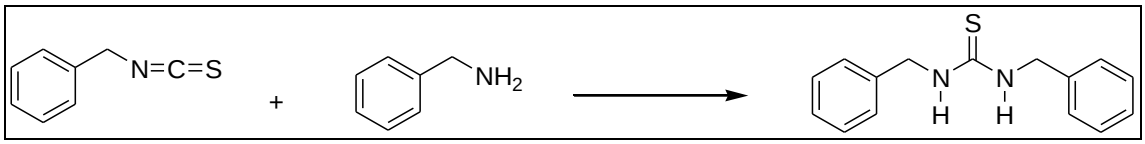
aço em meio de extratos naturais. Com muita rapidez, podem-se identificar desejáveis combinações materiais/meios, a partir de como cada material se comporta em relação a um determinado meio, uma vez que a técnica indica a capacidade do aço, nesse caso, se proteger contra um ataque de agentes agressivos do eletrólito (Cascudo, 1997).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 **Síntese da dibenziltioureia**

A dibenziltioureia, foi sintetizada a partir da reação de 0,036 mols (0,537 g) da benzotioureia (BITC) com 0,076 (0,816 g) de benzilamina (Aguiar et al.,2011), conforme mostra a reação da Figura 17.

Figura 17 – Reação de formação da dibenziltioureia



BITC benzilamina dibenziltioureia

Fonte: Adaptado de Aguiar et al., 2011.

A reação aconteceu em um balão de 100 mL com agitação constante em temperatura ambiente (25°C) por uma hora e o sólido branco formado foi lavado com hexano (3 vezes). A caracterização e a pureza do sólido formado foram confirmadas por FTIR, DTA e RMN de ^{1}H (que será mostrado mais a frente na parte de caracterização do trabalho (Nos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.4).

3.1 Preparo dos complexos de inclusão de dibenziltioureia em 2-hydroxypropil-ciclodextrina (HPCD)

Em um béquer contendo 3 mL de solvente (água) foram misturados 0,0012g de dibenziltioureia (5 x 10^{-5} mol L^{-1}) e 0,0118g de 2-hidroxipropil-alfa-ciclodextrina (1 x 10^{-4} mol L^{-1}). (0,0138g para 2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina). Para as outras duas concentrações utilizadas na dissertação (1 x 10^{-4} mol L^{-1} e 2 x 10^{-4} mol L^{-1} de dibenziltioureia) as proporções foram mantidas 2:1 (hospedeiro:Convidado Tabela 1). O processo ocorreu em meio aquoso com agitação a 200 rpm por 24 horas, à temperatura ambiente . A partir deste ponto dois métodos foram utilizados: i) **método 1** utilizando água como solvente seguida da evaporação deste a temperatura ambiente; e ii) **método 2** utilizando etanol:agua 50% (v/v) com posterior eliminação de solvente (água) e do co-solvente (etanol), também por evaporação a temperatura ambiente.

Após evaporação o sólido obtido foi retirado do béquer com o auxílio de uma espátula e transferido para um almofariz de ágata, sendo macerado e pesado. O seu rendimento foi calculado pela equação 6.

Tabela 1 – Tipos de encapsulamento hospedeiro - convidado realizados no trabalho para as 3 concentrações descritas.

Convidado	Hospedeiro
HPαCD*	Dibenziltioureia
HPβCD**	Dibenziltioureia

Fonte: O autor, 2015

*HPαCD- Hidroxipropil-α-Ciclodextrina

** HPβCD- Hidroxipropil-β-Ciclodextrina

$$RENDIMENTO = \frac{massa\ pesada}{9{,}22} x100 \qquad (6)$$

O valor de 9,22 é a quantidade em massa para 100% de rendimento do complexo de inclusão.

3.3 Caracterização dos complexos de inclusão

Caracterização dos complexos de inclusão em estado sólido:

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Pastilhas de KBr foram preparadas com as amostras, apresentadas na Tabela 2. Cada pastilha continha 150 mg de KBr e 3,0 mg de amostra (pastilha a 2%). As análises foram realizadas num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Magna-IR 760, com 16 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução na região de 4000-400 cm^{-1}.

Tabela 2 – Amostras analisadas por FTIR

Amostra
Dibenziltioureia
HPαCD
HPβCD
Mistura mecânica: Dibenziltioureia + HPαCD (1:2)
Mistura mecânica: Dibenziltioureia + HPβCD (1:2)
Dibenziltioureia + HPαCD (1:2) obtida por evaporação do solvente
Dibenziltioureia + HPβCD (1:2) obtida por evaporação do solvente
Dibenziltioureia + HPαCD (1:2) obtida por evaporação do solvente e co-solvente (50% etanol)
Dibenziltioureia + HPβCD (1:2) obtida por evaporação do solvente e co-solvente (50% etanol)

Fonte: O autor, 2015

3.3.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial foi realizada no equipamento DTG-60 da Shimadzu para as seguintes amostras: dibenziltioureia, mistura mecânica entre a dibenziltioureia e a HPαCD (1:2), mistura mecânica entre a dibenziltioureia e a HPβCD (1:2) e seus respectivos complexos de inclusão isolados pelo método 1 e pelo método 2 (Item 4.2). Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram pesados num cadinho de alumina. Cada curva foi realizada com a temperatura final de 175 ° C sob atmosfera de argônio com vazão de 50 mL min^{-1}, com uma taxa de aquecimento de 10ºC min^{-1}.

Caracterização dos complexos de inclusão em solução:

3.3.3 Ressonância magnética nuclear de ^{1}H (RMN de ^{1}H)

Para os ensaios de RMN de ^{1}H, as soluções foram preparadas utilizando 0,6 mL de DMSO-*d6* como solvente, 5 mg de DBT e HPCD para obter as razões molares 10:1, 20:1 e 50:1 (HPCD:DBT). Estas soluções (Tabela 3) foram analisadas num espectrômetro Bruker DRX 400 com frequência de 300 MHz utilizando uma sonda de banda larga de 5 mm com um único gradiente em z, adquiridos a 25°C.

Tabela 3 – Amostras analisadas por RMN

Quantidade das amostras
Dibenziltioureia
HPαCD*
HPβCD**
dibenziltioureia + HPαCD (proporção molar 1:10)
dibenziltioureia + HPαCD (proporção molar 1:20)
dibenziltioureia + HPαCD (proporção molar 1:50)
dibenziltioureia + HPβCD (proporção molar 1:10)
dibenziltioureia + HPβCD (proporção molar 1:20)
dibenziltioureia + HPβCD (proporção molar 1:50)

Fonte: O autor, 2015

*Quantidade utilizada: 49,5 mg

**Quantidade utilizada: 57,5 mg

3.3.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e visível (UV-Vis)

Para estes estudos, foram preparadas soluções estoque 1 x 10^{-3} mol L-1 de dibenziltiourea, 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina e 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPCDs) a fim de, com as devidas misturas, ter um conjunto de soluções com fração molar de DBT / (DBT + HPCD) variando de 0 a 1,0 (conforme pode ser visto na Tabela 4) . Todas estas soluções foram analisadas num espectrofotômetro Varian Cary, com cubeta de quartzo, 1 cm de caminho ótico e faixa de 200 a 800 nm.Para confirmação, os experimentos foram feitos

em duplicatas.

Tabela 4 – Soluções utilizadas nas análises de espectroscopia UV-Vis empregando o método da variação contínua.

Solução	Dibenziltioureia 1mM	HPCD 1mM	DMSO (solvente)
	Volume(mL)	Volume(mL)	Volume(mL)
1	0,50	-	0,50
2	-	0,50	0,50
3	0,10	0,40	0,50
4	0,15	0,35	0,50
5	0,20	0,30	0,50
6	0,25	0,25	0,50
7	0,30	0,20	0,50
8	0,35	0,15	0,50
9	0,40	0,10	0,50
10	0,05	0,45	0,50
11	0,45	0,05	0,50

Fonte: O autor, 2015

Tabela 5 – Soluções utilizadas nos ensaios em brancos para as análises de espectroscopia UV-Vis realizadas com os dados da Tabela 4.

Solução	HPCD 1mM	DMSO (solvente)
	Volume(mL)	Volume(mL)
1	0	1
2	0	1
3	0,4	0,6
4	0,35	0,65
5	0,30	0,70
6	0,25	0,75
7	0,20	0,80
8	0,15	0,85
9	0,10	0,90
10	0,45	0,55
11	0,05	0,95

Fonte: O autor, 2015

3.4 Avaliação dos complexos de inclusão como inibidores de corrosão

3.4.1 Preparo das soluções para os ensaios de avaliação anticorrosiva.

A Tabela 6 apresenta as concentrações do inibidor dibenziltioureia, bem como dos dois tipos de ciclodextrina usados na preparação dos complexos de inclusão, que foram empregados para avaliação anticorrosiva e para as observações microscópicas. É válido lembrar que as amostras encapsuladas foram utilizadas sempre na proporção molar de 1:2. A fim de que os efeitos das ciclodextrinas, sem o inibidor, assim como da dibenziltioureia não encapsulada, também fossem analisados, ensaios contendo apenas estas substâncias isoladas foram também realizados, nas mesmas concentrações em que foram usadas para a formação dos complexos de inclusão.

Tabela 6 - Concentração (mol L^{-1}) do inibidor de corrosão e dos hospedeiros utilizados nos ensaios de avaliação anticorrosiva.

Dibenziltioureia (mol L^{-1})	**HPαCD (mol L^{-1})**	**HPβCD (mol L^{-1})**
2,0 x10^{-4}	4,0 x10^{-4}	4,0 x10^{-4}
1,0 x10^{-4}	2,0 x10^{-4}	2,0 x10^{-4}
5,0 x 10^{-5}	1,0 x10^{-4}	1,0 x10^{-4}

Fonte: O autor, 2015.

As ciclodextrinas e a dibenziltioureia foram solubilizadas em 3 mL de água e estas soluções foram completadas com HCl 1 mol L^{-1} em balão volumétrico de 100,00 mL de forma a obter as concentrações da Tabela 6 Especificamente para as soluções que continham apenas dibenziltioureia o solvente utilizado foi o álcool etílico devido a baixa solubilidade da DBT em água.

As mesmas soluções foram preparadas utilizando os complexos isolados

pelo método 1 (Item 4.2), nas mesmas concentrações que constam na Tabela 6 para posterior comparação.

3.4.2 Ensaio gravimétrico (perda de massa)

Foram realizados ensaios de perda de massa (Figura 18), utilizando como corpo de prova (CPs) placas de aço-carbono 1020 (composição - % m/m: 0,18 C; 0,04 P; 0,05 S; 0,30 Mn; traço de Si; balanço em Fe). Tais CPs apresentavam a geometria de um paralelepípedo retângulo, com área aproximada de 14 cm². Estes foram previamente submetidos a um processo de jateamento, no qual recebiam um forte jato de micropérolas de vidro promovendo a limpeza da superfície (retirando óxidos, incrustações, etc.) e tornando-os mais ativos. Após estes procedimentos, os CPs foram pesados em balança analítica Bioprecisa, modelo: FA2104N, com precisão de 0,1 mg. Os ensaios com e sem encapsulamento da DBT, foram realizados em duplicata, a temperatura ambiente (25°C), em meio de HCl 1 mol L^{-1} (com as concentrações referentes a Tabela 6), por período de tempo de exposição de 48 h, 24h e 2h. Após os ensaios, as placas foram lavadas com água e acetona, secas (com jatos de ar quente) e novamente pesadas.

Figura 18 – Ensaios de perda de massa em HCl 1 mol L^{-1}, contendo duplicatas de corpos de prova em cada ensaio.

Fonte: O autor, 2014.

Para o cálculo da eficiência de inibição de corrosão utilizou-se a Equação 7:

$$EI\% = \frac{TC_{s/inibidor} - TC_{c/inibidor}}{TC_{s/inibidor}} X100 \quad (7)$$

Onde TC = ΔM/A

M = Massa

A= Área

3.4.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP)

Estas duas técnicas foram aplicadas sucessivamente em um potenciostato/galvanostato AutoLab 302N em meio de HCl 1 mol L^{-1}, a temperatura ambiente (25°C), tendo-se a concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} em dibenziltioureia, para as soluções de DBT sozinha, DBT encapsulada com HPαCD e DBT encapsulada com HPβCD. As medidas foram realizadas em uma célula eletrolítica de três eletrodos, utilizando um fio de platina como contra eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado como referência e aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (conforme mostra a Figura 19). A área superficial exposta foi de aproximadamente 1.0 cm^2 de diâmetro, onde os corpos de prova eram fixados, conforme mostra a Figura 20. Anteriormente os corpos de prova foram lixados em uma politriz Aropol 2V, marca Arotec, utilizando-se lixas d`água de diferentes granulometrias: 600, 1200, 1500 e 2000. Após este processo, o eletrodo foi lavado com água, para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona com o objetivo de desengordurar a superfície metálica.

Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto após 4000 segundos de estabilização. A amplitude do sinal foi de 10 mV, sendo a frequência variada entre 100kHz e 10mHz. O *software* FRA (*Frequency Response Analyzer*) foi usado para a realização dos ensaios e aquisição dos

dados. Após o ensaio de EIE, foi realizada uma polarização potenciodinâmica sobre o corpo de prova, variando o potencial entre –300 e 300 mV/ECS, com uma velocidade de varredura de 1,0 mV s^{-1}. Para este ensaio, utilizou-se o *sofware* GPES (*General Purpose Eletrochemical Systems*) para a realização e aquisição dos dados. Ambos os *softwares* pertencem ao sistema do potenciostato citado. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

A eficiência de inibição pode ser calculada através da impedância eletroquímica, como mostra a Equação 8 em função da resistência de transferência de carga (Rtc), experimentalmente obtida à condição sem o inibidor (branco) e para cada ensaio com os inibidores (encapsulados ou não).

$$EI\% = \frac{Rtc_{cominibidor} - Rtc_{seminibidor}}{Rtc_{cominibidor}} x100 \quad (8)$$

A C_{DCE} nessa dissetação foi calculada direto pelo programa, mas pode ser calculada a partir da Equação 9:

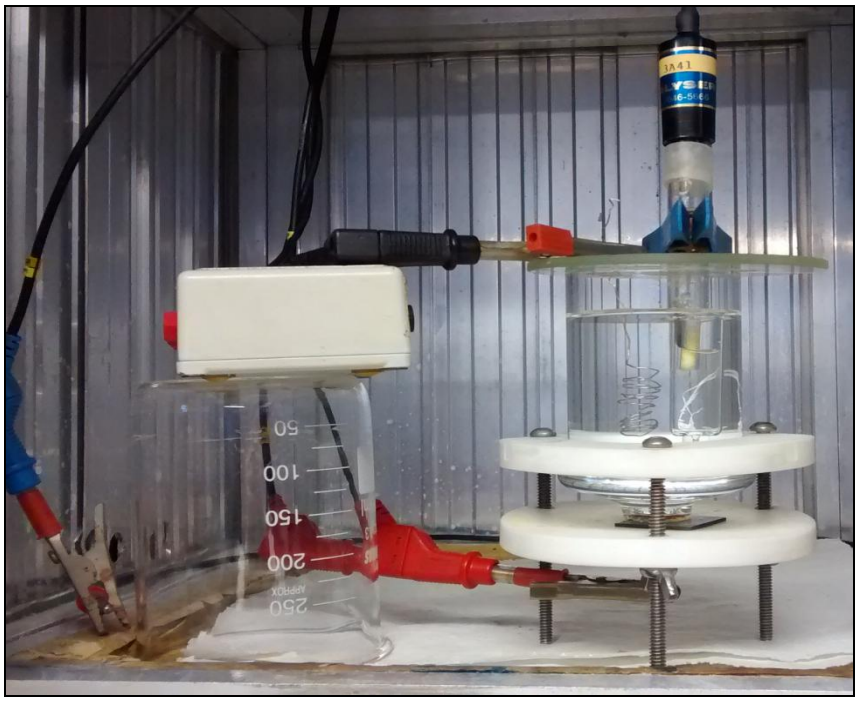
$$C_{CDE} = \frac{1}{2\pi f_{máx} Rtc} \quad (9)$$

Onde $f_{máx}$ é a frequência máxima.

A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos pela extrapolação das retas de Tafel (NEGM et al., 2012). A eficiência de inibição (E.I.) foi calculada segundo a Equação 10 (El-EGAMY, 2008).

$$EI\% = \frac{Icorr_{seminibidor} - Icorr_{cominibidor}}{Icorr_{seminibidor}} \quad (10)$$

Figura 19 – Célula eletrolítica de 3 eletrodos (Eletrodo de referência - calomelano, Contra-eletrodo - platina e Eletrodo de trabalho – Aço carbono 1020).



Fonte: O autor, 2014.

Figura 20 - Parte posterior da célula eletrolítica/ Orifício circular onde o corpo de prova fica exposto.

Fonte: O autor, 2015

Os dados obtidos a partir desses dois ensaios foram compilados usando o *software* Origin 8.0

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras dos ensaios gravimétricos foram submetidas à análise em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 6510 LV em alto vácuo, detector SEI com aumentos de fotografias de 50X, 200X e tensão de 10kV, sem recobrimento da amostra. As amostras usadas para analisar a morfologia da superfície foram imersas em 1 mol L^{-1} de HCl. Outros meios corrosivos empregados para a exposição do aço carbono em 48h foram HCl 1 mol L^{-1} com a presença de dibenziltioureia, dibenziltioureia com HPαCD e dibenziltioureia com HPβCD, fixando a concentração de DBT em 5 x 10^{-5} M, conforme soluções preparadas para ensaios eletroquímicos (Item 4.4.3).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dibenziltioureia é comercial, mas como sua síntese é simples e rápida, foi mais interessante realizá-la.

Inicialmente, é importante relatar que os testes para produção dos complexos de inclusão realizados com agitação por 48 horas não mostraram diferenças significativas em relação àqueles obtidos com 24 horas de agitação. Assim, padronizou-se o uso dos encapsulamentos produzidos após 24 horas de agitação para apresentação dos resultados.

Os possíveis complexos de inclusão foram sendo isolados pelos métodos 1 e 2 de acordo com a necessidade da realização dos experimentos. Esses métodos foram escolhidos por serem métodos de fácil aplicação e previamente vistos na literatura. Aplicando-se a equação 26, foram obtidos rendimentos sempre próximos de 100%.

4.1 Caracterização do complexo de inclusão

Caracterização do complexo de inclusão em estado sólido:

A formação do complexo de inclusão foi avaliada no estado sólido uma vez que o complexo de inclusão pode ser formado e isolado antes de ser adicionado ao meio aquoso corrosivo. Para este efeito, foram usadas a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica diferencial (DTA).

4.1.1 Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização do complexo de inclusão em ciclodextrinas por FTIR tem suas limitações inerentes. Em primeiro lugar, as interações formadas no

complexo advêm de forças intermoleculares que não devem alterar de maneira considerável o espectro. Em segundo lugar na estrutura das ciclodextrinas há um elevado número de grupos altamente polares, tais como O-H e C-O, cujas bandas apresentam intensidades intrinsecamente altas, tendendo a mascarar bandas dos convidados. Entretanto, dependendo do sistema, a comparação cuidadosa dos espectros pode fornecer evidências de complexação determinando a forma com que estas moléculas interagem e então inferir sobre a geometria do complexo no estado sólido.

Para o estudo do complexo de inclusão foi necessário o monitoramento das modificações nos modos vibracionais da dibenziltioureia, causada pelo processo de inclusão na HPαCD ou HPβCD. A atribuição dos principais modos vibracionais encontra-se na Tabela 7 e o espectro de infravermelho da dibenziltioureia, na Figura 21.

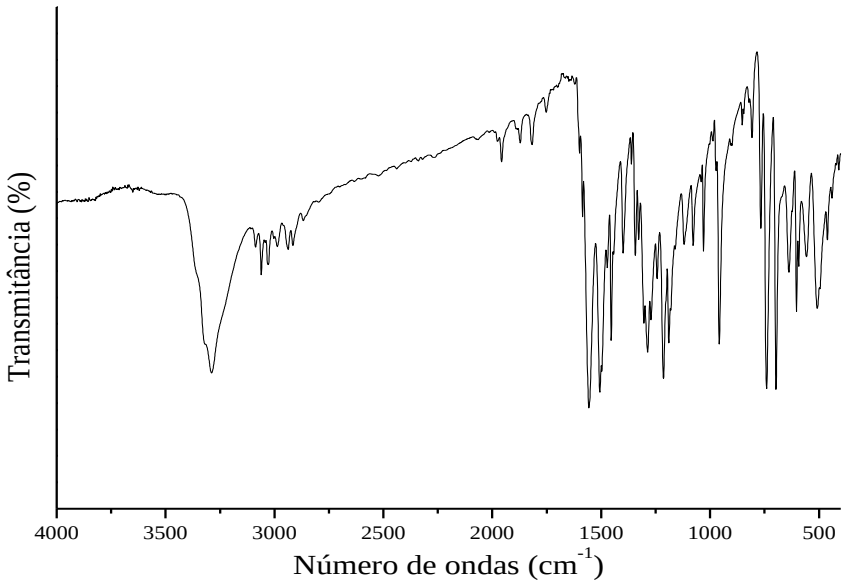
Tabela 7 – Atribuição dos principais modos vibracionais da dibenziltioureia.

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

Fonte: O autor, 2014.

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

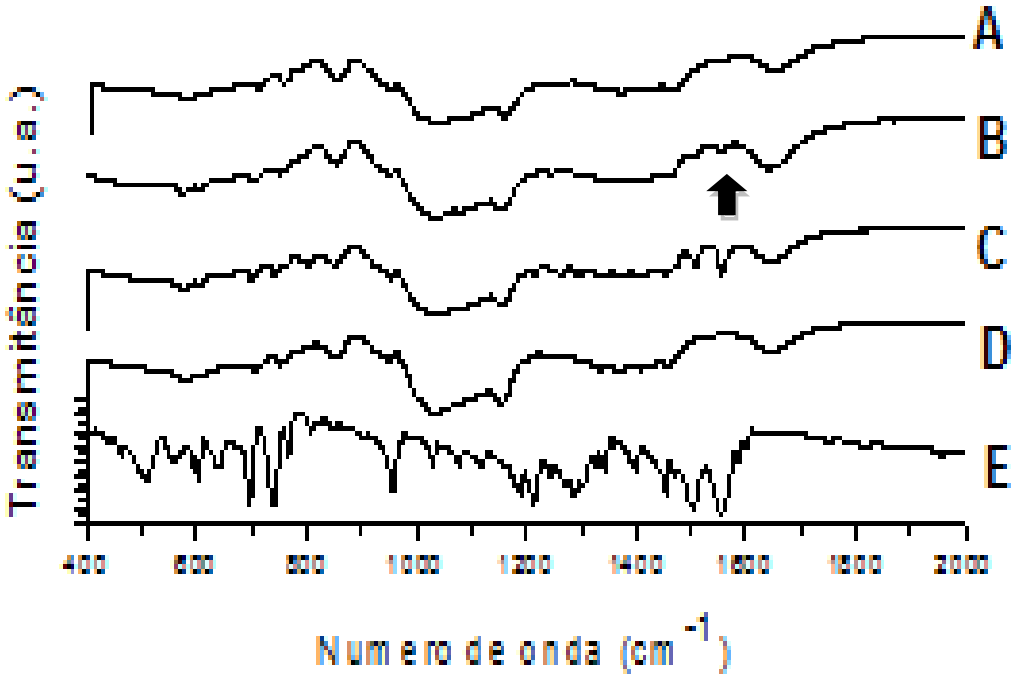
Figura 21 – Espectro de infravermelho da dibenziltioureia.



Fonte: Aguiar et al, 2011.

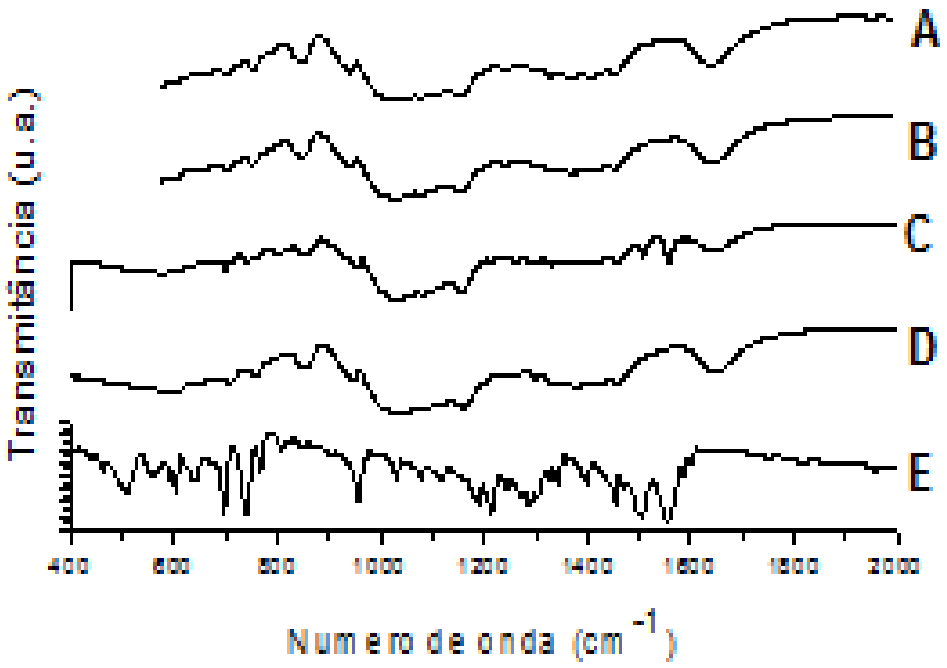
Os espectros das misturas mecânicas e dos complexos de inclusão com HPαCD e HPβCD encontram-se na Figura 22 e 23, respectivamente.

Figura 22 - Espectros de FTIR da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina; E-dibenziltioureia, D-HPαCD, C-MM dibenziltioureia + HPCD (1:2), B-Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente e co-solvente: (1: 1 etanol: água); A-Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente.



Fonte: O autor, 2014.

Figura 23 - Espectros de FTIR da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina; E- dibenziltioureia, D-HPβCD, C-MM dibenziltioureia + HPCD (1:2), B- Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente e co-solvente: (1: 1 etanol: água); A- Complexo de inclusão (1:2) isolado por evaporação do solvente.



Fonte: O autor, 2014.

Apesar dos espectros das misturas mecânicas (Figura 22C e 23C) não terem reproduzido a dibenziltioureia (Figura 22E e 23E), é evidente que estes podem ser considerados concordantes, uma vez que as principais bandas foram reproduzidas (δ NH, ν CN, δ_{fp} $CH_{aromático}$), as demais foram sobrepostas pelas bandas da ciclodextrina (Tabela 7).

Para a série de espectros obtidos aplicando HPαCD (Figura 22) o espectro do complexo de inclusão obtido por evaporação do solvente (água), (Figura 22 A), é semelhante a ciclodextrina (Figura 22D) o que aponta para a inclusão e / ou a interação dos principais grupos funcionais com a cavidade da CD, assim como a porção aromática da DBT. Este efeito já foi descrito para a química de inclusão de ciclodextrina (Zou, 2013) e é provavelmente devido à restrição de vibração dos grupos que estão dentro da cavidade ou comprometidos com ligações de hidrogênio com os OH's da CD. Em contraste,

quando o co-solvente (etanol) é usado no método de evaporação de solvente (Figura 22B), ainda alguns modos de vibração de DBT persistem no espectro, como o δ NH a 1557 cm^{-1}, o que mostra que a interação com a CD não foi tão efetiva como em água pura.

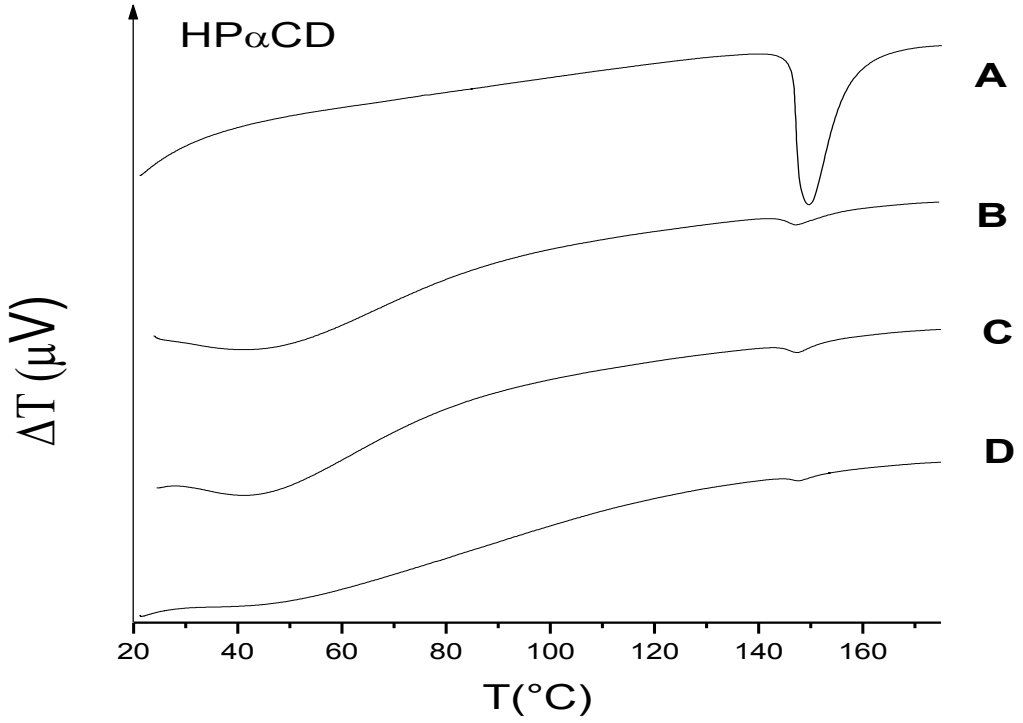
Para a série de espectros obtidos aplicando HPβCD (Figura 23) resultados semelhantes foram observados com uma exceção importante: nenhum dos compostos de inclusão obtidos apresentaram sinais de modos de vibração da DBT (Figura 23A e B), o que leva a conclusão de que para esta ciclodextrina o encapsulamento pode ter sido mais efetiva, pois o encapsulamento pode ter gerado uma limitação dos movimentos vibracionais da molécula convidada, impedindo o aparecimento das bandas. Portanto, somente considerando os dados de FTIR, dois fatores podem ter influenciado na formação composto de inclusão: i) o emprego de um co-solvente orgânico, como o etanol; e ii) o tamanho diferenciado da ciclodextrina.

4.1.2 Análises térmicas

A fim de corroborar estes resultados procedeu-se à análise térmica diferencial, para os complexos de inclusão obtidos para HPαCD e HPβCD (Figura 24 e Figura 25, respectivamente). Foram avaliadas as modificações relativas à intensidade do pico endotérmico de fusão a 150 ° C de DBT, de modo a atribuir a eficiência do processo de inclusão. Percebe-se que um pequeno pico endotérmico está presente na curva de DTA para cada mistura mecânica (Figura 24B e 25B). Para os compostos de inclusão propostos com HPαCD (Figura 24) picos endotérmicos, na mesma temperatura, com quase a mesma intensidade que a mistura mecânica foram detectados, o que significa que esta ciclodextrina pode não ter sido eficaz na formação de compostos de inclusão em estado sólido com DBT, pois ela pode ter permitido a inclusão de apenas parte da amostra de DBT. Em contraste, as curvas de DTA para os compostos de inclusão com HPβCD (Figura 25) mostraram a ausência do pico endotérmico a 150 ° C, o que evidenciou a formação mais eficaz dos complexos com DBT. Pode-se perceber também que um evento endotérmico,

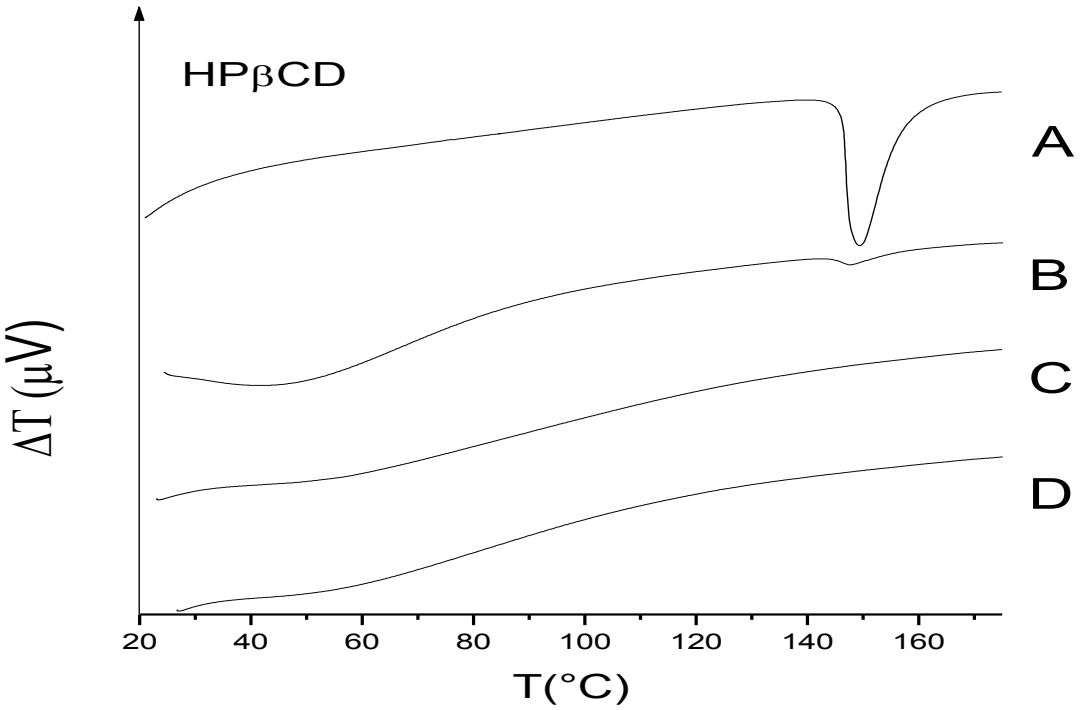
referente a água incluida na cavidade da ciclodextrina aparece a 45°C para as misturas mecânicas (Figura 24B e Figura 25B), sendo registrado também para o complexo de inclusão com a HPαCD isolado através de evaporação de solvente, 1: 1 etanol: água (Figura 24C). Em contraste o mesmo sinal não foi verificado para os demais complexos de inclusão. Fazendo uma pesquisa mais detalhada, utlizou-se a termogravimetria (TG), onde foi possível comparar os perfis de perda de água (Figura 26). A partir das curvas, pode-se verificar que o complexo de inclusão isolado pelo método 2 (etanol e água 1:1) mostrou um perfil de liberação similar aos das misturas mecânicas, o que confirma a ideia da eficiência mais baixa de encapsulamento com a HPαCD por esse método. Para os demais complexos registrou-se a liberação de água em uma faixa muito mais ampla de temperatura (Tabela 8), comparado as misturas mecânicas, o que indica uma maior variação de ambientes químicos para a molécula de água. Estes resultados corroboram com os dados de FTIR que sugere que o método de isolamento e o tamanho da ciclodextrina sejam importantes para a eficácia de encapsulamento de DBT no estado sólido. O conceito do tamanho, o qual prediz a alta estabilidade do complexo para o melhor encaixe geométrico e estérico do substrato e do receptor, pode explicar a tendência geral da termodinâmica da complexação das CDs naturais.

Figura 24 - Curvas de DTA: (A) Dibenziltioureia; (B) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (C) composto de inclusão através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água). (D) composto de inclusão através de evaporação de solvente (água pura);



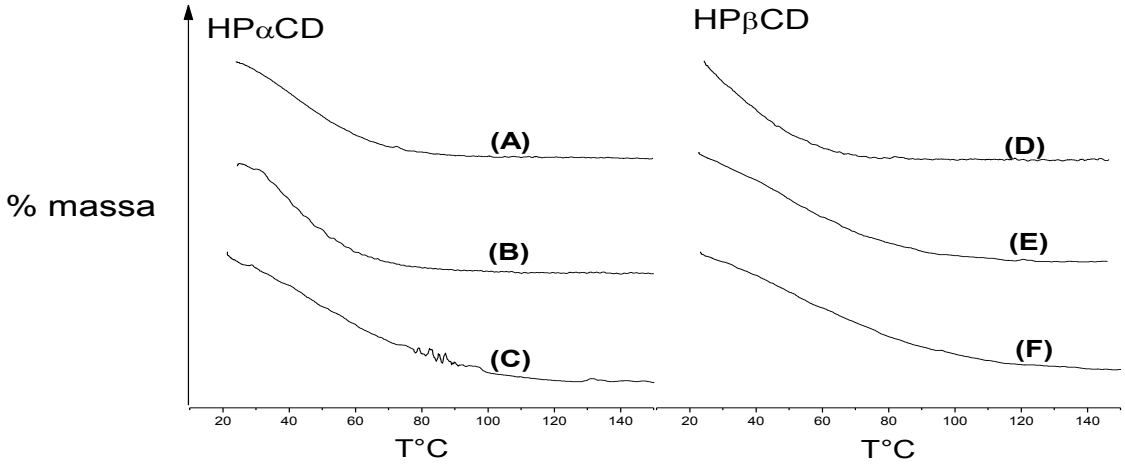
Fonte: O autor,2014.

Figura 25 - Curvas de DTA: (A) Dibenziltioureia; (B) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (C) composto de inclusão através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (D) composto de inclusão através de evaporação de solvente (água pura).



Fonte: O autor,2014.

Figura 26 – Curvas de TG; (A) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (B) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (C) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura); (D) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (E) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (F) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura)



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 8 – Valores para perda de água e faixa de temperatura para as misturas mecânicas e complexos de inclusão; (A) mistura mecânica em HPβCD:DBT proporção 2:1; (B) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (C) composto de inclusão HPβCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura); (D) mistura mecânica em HPαCD:DBT proporção 2:1; (E) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (1: 1 etanol: água); (F) composto de inclusão HPαCD:DBT através de evaporação de solvente (água pura).

Espécie	Perda de água (%)	Faixa de Temperatura (°C)
(A)	**8,2**	**27-90**
(B)	**9,0**	**26-120**
(C)	**9,5**	**23-140**
(D)	**7,8**	**24-90**
(E)	**8,8**	**24-80**
(F)	**10,8**	**21-130**

Fonte: O autor, 2015.

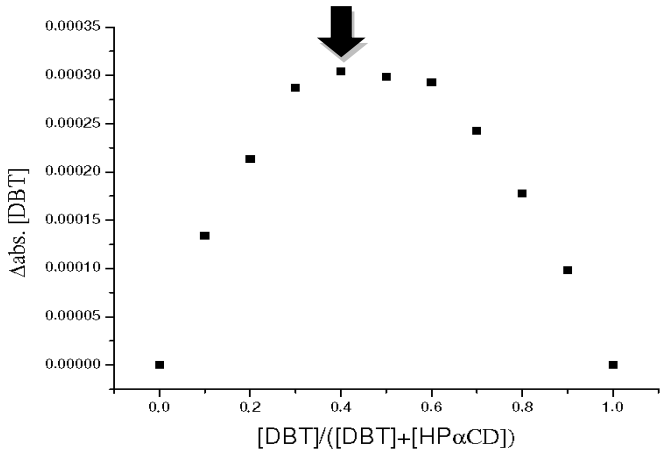
Caracterização do complexo de inclusão em solução

Procedeu-se também à caracterização em solução, a fim de obter algum conhecimento sobre o processo de inclusão, quando ambos dibenziltiourea (DBT) e ciclodextrina hidroxipropilada (HPCD) são aplicados em meio líquido como inibidores.

4.1.3 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-visível

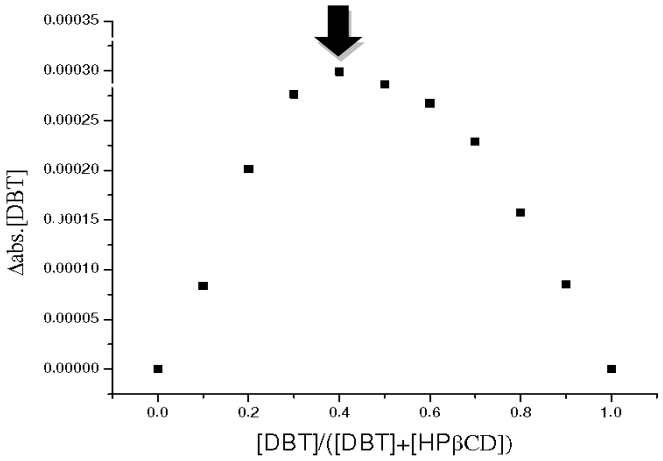
As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas a fim de determinar a estequiometria do complexo de inclusão formado, através de um gráfico de Δabs[DBT] *versus* $\frac{[DBT]}{[DBT]+[HPCD]}$ empregando o método de variação contínua (Connors, 1987). Estes gráficos são apresentados nas Figuras 27 e 28 para ambas as formas alfa e beta de ciclodextrinas, respectivamente. Vale a pena notar que os pontos máximos em y para ambos os gráficos correspondem a x = 0,4, o que nos dá uma razão de estequiometria intermediária HPCD: DBT entre 1:1 (x = 0,5) e 2:1 (x = 0,3). Interpretou-se este resultado imaginando que poderia haver duas espécies simultâneas em solução, correspondentes a essas duas estequiometrias.

Figura 27 – Gráfico de Job obtido a partir de dados de espectrofotometria de UV para HPαCD-dibenziltioureia.



Fonte: O autor,2014.

Figura 28 – Gráfico de Job obtido a partir de dados de espectrofotometria de UV para HPβCD-dibenziltioureia



Fonte: O autor, 2014.

Nesse caso, calcular a constante de formação do complexo de inclusão por métodos tradicionais, considerando uma estequiometria bem definida, seria muito difícil uma vez que duas espécies estão simultânea e significativamente presentes em solução.

4.1.4 Espectroscopia de RMN de ^{1}H

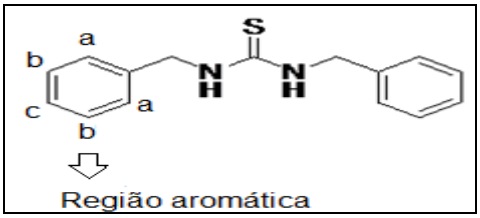
Uma vez que a natureza das interações convidado – convidado, convidado – solvente e convidado – hospedeiro é a característica mais importante ao entendimento do processo de formação dos complexos de inclusão, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{1}H (RMN de ^{1}H) tem se mostrado como uma excelente ferramenta para a investigação em solução deste tipo de sistema (Scheider *et al.*, 1998).

Devido à combinação de diversos experimentos modernos de ressonância desenvolvidos, a RMN tem sido amplamente utilizada no estudo da Química Supramolecular, com o objetivo de avaliar as interações

intermoleculares que ocorrem, por exemplo, em sistemas do tipo convidado - hospedeiro envolvendo ciclodextrinas (Schneider, 1998).

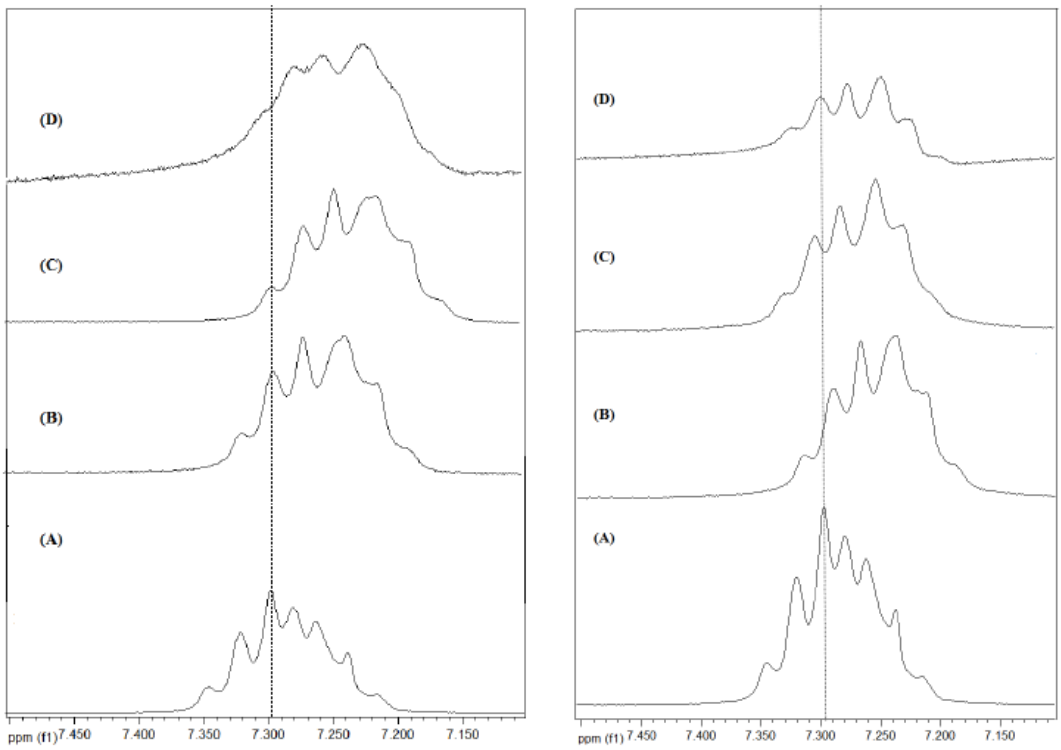
Para verificar se duas espécies com HPCD e DBT foram simultaneamente formados realizamos alguns experimentos de RMN de ^{1}H. Primeiramente foram sondadas as ressonâncias de prótons aromáticos da dibenziltioureia (Figura 29). Para a realização dos espectros foram aumentadas progressivamente as quantidades de ciclodextrina (proporções 10:1, 20:1 e 50:1), de modo a deslocar o equilíbrio para a formação dos compostos de inclusão e, em seguida, verificar o que ocorreu a partir das modificações dos sinais no espectro. A Figura 30 apresenta os espectros na região de prótons aromáticos da dibenziltioureia tendo quantidades crescentes de HPαCD (Figura 30, esquerda) e HPβCD (Figura 30, direita). Por inspeção da série de espectros na Figura 30, percebemos que são obtidos deslocamentos para campos mais altos para todas as ressonâncias quando HPαCD é adicionada até a proporção de 20:1 HPCD:DBT (Figura 30C, à esquerda); contudo aumentando ainda mais a concentração de ciclodextrina conduz a um ligeiro desvio para campos mais baixos e os sinais mostram um severo alargamento e perda de resolução. O mesmo comportamento é observado quando se aplica a HPβCD (Figura 30, à direita): um deslocamento bem grande para campos mais altos foi observado para a proporção de 10:1, no entanto, aumentar ainda mais a concentração de HPβCD mudou ligeiramente os sinais para deslocamentos químicos em campos mais baixos. Sabe-se que o desvio progressivo dos deslocamentos químicos do hidrogênio da molécula hospedeira mediante adição contínua de ciclodextrina é usado no método de titulação para a determinação de constantes de associação (Hirose, 2007), no entanto, é possível notar que no sistema em estudo esta tendência não é regular, a partir do que permite-se inferir que há uma mudança da espécie supramolecular juntamente com a adição de ciclodextrina. A razão para isto pode ser uma variação da estequiometria do complexo de HPCD: DBT 1:1 a 2:1 quando o sistema torna-se mais rico de ciclodextrina, como pôde ser visto a partir dos dados de espectroscopia no UV-vís.

Figura 29 – Atribuição dos hidrogênios da região aromática da dibenziltioureia



Fonte: O autor,2014.

Figura 30- Espectros de RMN de ^{1}H da região aromática da dibenziltioureia (DBT) e 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina (HPαCD, esquerda) ou 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPβCD, direita) nas seguintes proporções de HPCD:DBT: (A) 0:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1. A linha tracejada evidência o desvio dos sinais mais intensos dos hidrogênios aromáticos da DBT.



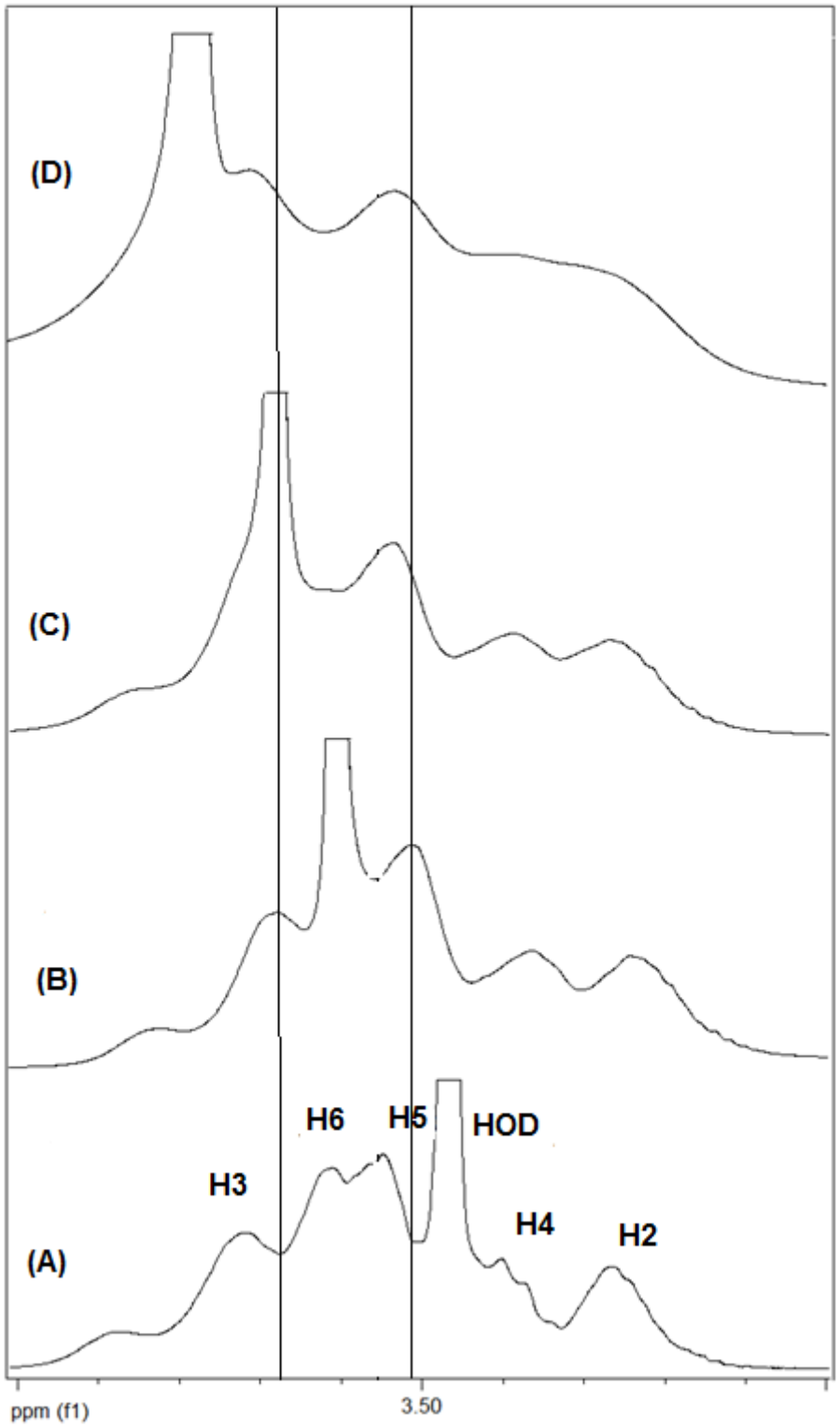
Fonte: O autor, 2014.

Como complemento, procedeu-se à análise das ressonâncias de prótons da ciclodextrina no espectro de RMN de ^{1}H (Figura 31- HPαCD e Figura 32- HPβCD) para evidenciar o encapsulamento da parte aromática da DBT em HPCD. Observaram-se deslocamentos para campos mais altos para as

ressonâncias de H3 e H5 para a HPαCD que são os hidrogênios que estão localizados no lado interno da cavidade de CD (como pode ser visto na Figura 33, página 80) e mostrados na Tabela 9. Isto está relacionado com o efeito de blindagem propiciado pela anisotropia diamagnética associada com anel aromático da DBT (Toma, 1974). Já para a HPβCD, observou-se o deslocamento para campos mais altos somente para a ressonância de H3, ou seja, o efeito de blindagem prociciado pela anisotropia diamagnética associada com o anel aromático da DBT não chegou ao H5, observando-se um deslocamento para campos mais baixos (Tabela 10). É interessante notar também que as ressonâncias de OH2, OH3 e OH6 para o complexo de inclusão com HPβCD (Tabela 10) deslocaram-se para campos mais baixos, o que indica um fortalecimento das ligações de hidrogênio, o que não pode ser notado para a HPαCD (Tabela 9). Esse fato indica que o encapsulamento da DBT com a HPβCD pode ter sido mais eficiente que a HPαCD.

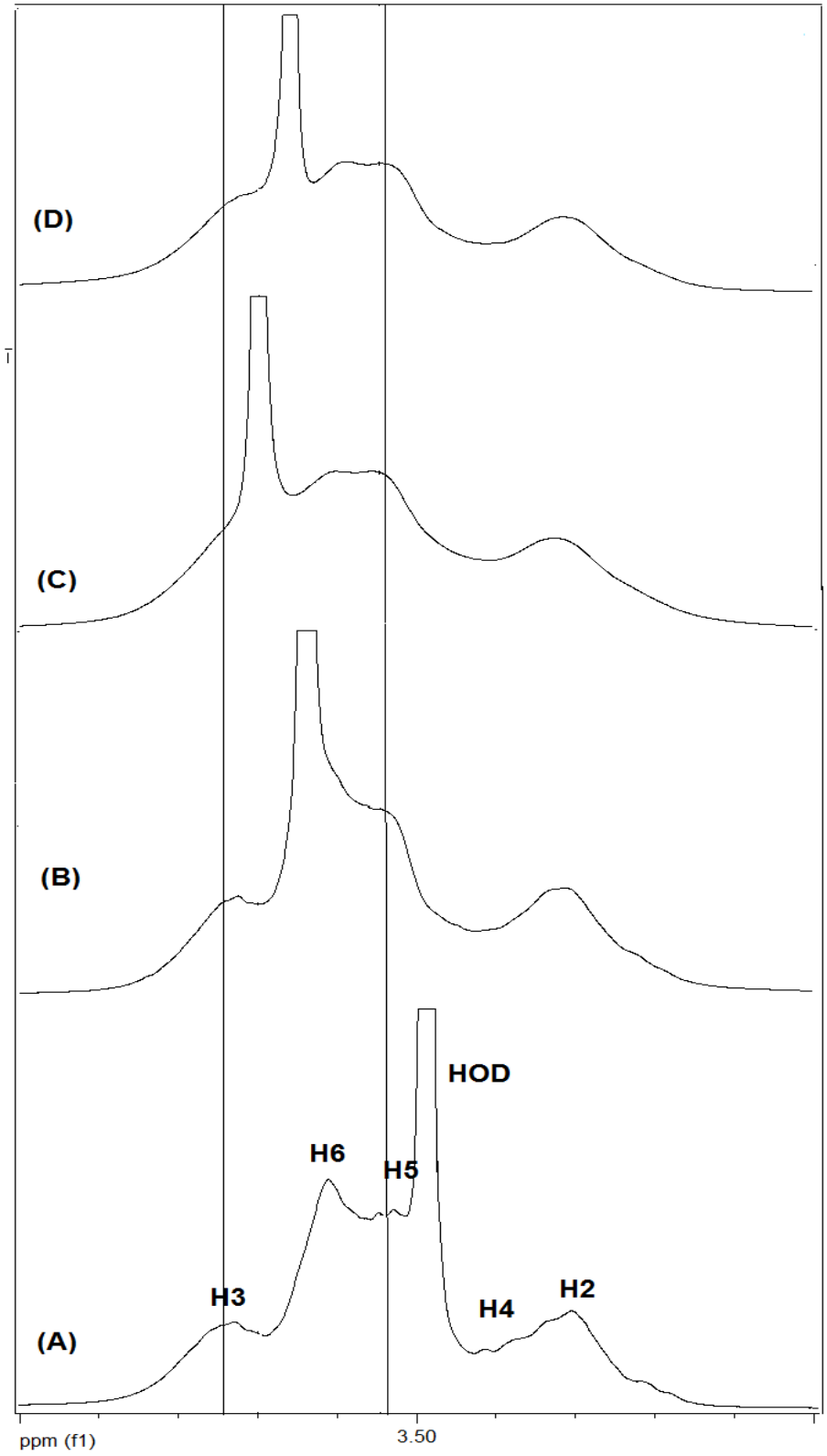
Também é possível notar que à medida que a concentração de HPCD aumenta acima da proporção de 10:1 diminui o deslocamento para campos mais altos, o que pode estar relacionado com algum rearranjo da DBT no interior da CD, devido à variação da proporção de HPCD: DBT.

Figura 31 - Espectros de RMN de ^{1}H da região da ciclodextrina 2-hidroxipropil-α-ciclodextrina (HPαCD) nas seguintes proporções de HPαCD:DBT: (A) 1:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1.



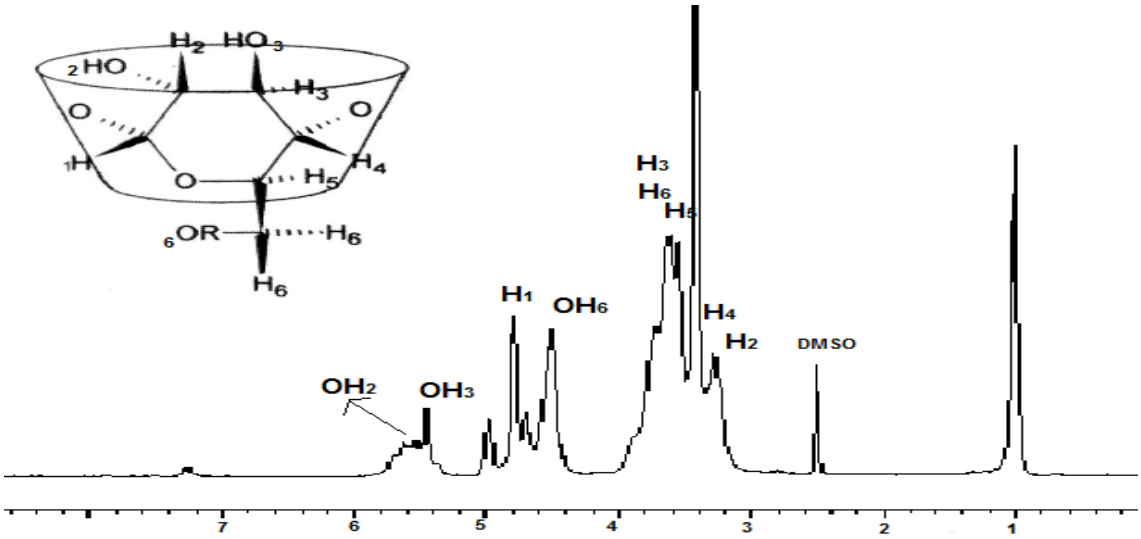
Fonte: O autor, 2014.

Figura 32 - Espectros de RMN de ^{1}H da região da ciclodextrina 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPβCD) nas seguintes proporções de HPβCD:DBT: (A) 1:1; (B) 10:1; (C) 20:1; (D) de 50:1.



Fonte: O autor, 2014.

Figura 33 – Hidrogênios presentes na ciclodextrina. R é o radical referente à porção hidroxipropil da HPCD



Fonte: Schneider, 1998

Tabela 9 – Deslocamentos dos hidrogênios (ppm) presentes na ciclodextrina na proporção de 10:1 de HPαCD:DBT.

	OH_2	OH_3	H_1	OH_6	H_3	H_6	H_5	H_4	H_2
HPαCD	5,57	5,45	4,80	4,53	3,62	3,57	3,55	3,40	3,28
10:1	5,53	5,45	4,79	4,52	3,61	*	3,54	*	3,28
$\Delta_{10:1}$	-0,04	0	-0,01	-0,01	-0,01	*	-0,01	-	0

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 10 - Deslocamentos dos hidrogênios (ppm) presentes na ciclodextrina na proporção de 10:1 de HPβCD:DBT.

	OH_2	OH_3	H_1	OH_6	H_3	H_6	H_5	H_4	H_2
HPβCD	5,87	5,72	4,82	4,52	3,73	3,61	3,53	3,31	3,22
10:1	5,90	5,74	4,82	4,58	3,72	3,60	3,55	3,32	*
$\Delta_{10:1}$	0,03	0,02	0	0,06	-0,01	-0,01	0,02	0,01	*

Fonte: O autor, 2015

*Foram omitidos pelo pico de água presente no espectro

4.2 Avaliação da ação inibidora do complexo de inclusão:

4.2.1 Ensaio gravimétrico

As Tabelas de 11 a 19 apresentam os resultados de Taxa de corrosão (TC) e Eficiência de inibição (EI%) calculados, conforme a Equação 7, a partir dos ensaios de perda de massa realizados em 48 h (Tabelas 11, 12 e 13), 24 h (Tabelas 14, 15 e 16) e 2 h (Tabelas 17, 18 e 19) de exposição, respectivamente, para os ensaios realizados sem e com encapsulamento (HPαCD e HPβCD) com a dibenziltioureia.

Nestes experimentos, os encapsulamentos produzidos em solução foram adicionados diretamente ao meio corrosivo sob estudo.

Nos casos em que houve encapsulamento, a concentração está apresentada em relação a dibenziltioureia, lembrando que o encapsulamento foi realizado na proporção de 2:1 (hospedeiro/convidado).

Tabela 11 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol).

Inibidor	**TC (mg cm^{-2} h^{-1})**	**EI(%)**
HCl 1mol L^{-1} (3% etanol)	0,00202	-
DBT (2x10^{-4} mol L^{-1})	0,0000687	96,6
DBT (1x10^{-4} mol L^{-1})	0,000321	84,1
DBT (5x10^{-5} mol L^{-1})	0,000677	66,5

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 12 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	TC (mg cm^{-2} h^{-1})	EI(%)
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00286	-
HPαCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00251	12,1
HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00280	2,2
HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00284	~0
DBT +HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000358	87,5
DBT +HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000483	83,1
DBT +HPαCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,000249	91,3

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 13 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 48 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	TC (mg cm^{-2} h^{-1})	EI(%)
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00286	-
HPβCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00279	2,5
HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00281	~0
HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00283	~0
DBT +HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000323	88,7
DBT +HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000555	80,6
DBT +HPβCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,000403	85,9

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 14 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol).

Inibidor	**TC (mg cm^{-2} h^{-1})**	**EI(%)**
HCl 1mol L^{-1} (3% etanol)	0,00143	-
DBT ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000444	68,9
DBT ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000484	66,1
DBT ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,000489	65,8

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 15 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	**TC (mg cm^{-2} h^{-1})**	**EI(%)**
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00170	-
HPαCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00137	19,3
HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00156	8,40
HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00167	1,94
DBT +HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000311	81,7
DBT +HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000367	78,4
DBT +HPαCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,000255	85,0

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 16 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 24 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	**TC (mg cm^{-2} h^{-1})**	**EI(%)**
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00170	-
HPβCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00152	10,7
HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00159	6,73
HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00162	4,55
DBT +HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000386	77,3
DBT +HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,000484	71,5
DBT +HPβCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,000473	72,2

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 17- Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para a dibenziltioureia em diferentes concentrações e seu respectivo branco (HCl em 3% etanol).

Inibidor	**TC (mg cm^{-2} h^{-1})**	**EI(%)**
HCl 1mol L^{-1} (3% etanol)	0,00228	-
DBT ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00170	25,7
DBT ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00194	15,0
DBT ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,00202	11,7

Fonte: O autor, 2015

Tabela 18 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPαCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	TC (mg cm^{-2} h^{-1})	EI(%)
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00270	-
HPαCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00255	5,58
HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00260	3,68
HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00265	1,89
DBT +HPαCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00184	32,0
DBT +HPαCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00198	26,3
DBT +HPαCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,00234	13,3

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 19 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após 2 horas de exposição, para dibenziltioureia encapsulada com HPβCD em diferentes concentrações e seu respectivo branco (somente HCl 1 mol L^{-1}).

Inibidor	TC (mg cm^{-2} h^{-1})	EI(%)
HCl (1,0 mol L^{-1})	0,00270	-
HPβCD ($4x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00252	6,62
HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00256	4,99
HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00261	3,36
DBT +HPβCD ($2x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00173	35,8
DBT +HPβCD ($1x10^{-4}$ mol L^{-1})	0,00218	19,2
DBT +HPβCD ($5x10^{-5}$ mol L^{-1})	0,00239	11,4

Fonte: O autor, 2015.

No caso da DBT sem encapsulamento, verifica-se um aumento de sua EI% com o aumento de sua concentração no meio, para todos os tempos estudados. Esse resultado era esperado, pois este é um conhecido inibidor de corrosão (Torres et al., 2014). Nestas condições, a DBT foi inicialmente solubilizada em álcool, para aumentar sua solubilidade no meio estudado. Contudo, apenas em 48 e 24 horas de exposição (Tabelas 11 e 14) a dibenziltioureia apresentou uma eficiência de inibição acima de 60%, sendo os melhores resultados (96,6 %) obtidos em 48 h de exposição, na maior concentração estudada (2×10^{-4} mol L^{-1}).

Quando o complexo de inclusão em solução é adicionado ao meio, somente para 2 h de exposição, verifica-se um comportamento semelhante ao da DBT não encapsulada, isto é, aumento da EI% com a concentração do convidado (Tabelas 17, 18 e 19). Em geral, na presença do complexo de inclusão, há aumento na eficiência de inibição em relação ao inibidor não encapsulado (Tabelas de 11 a 19).

É interessante notar, ainda, que exceto para tempo de exposição de 2 h, houve um significativo aumento da eficiência de inibição com a formação do complexo de inclusão entre a menor concentração de dibenziltioureia (5×10^{-5} mol L^{-1}) com a HPαCD ou a HPβCD, o que é interessante do ponto de vista de custo e operacional. Contudo, com os valores mais altos de concentração (2×10^{-4} mol L^{-1} e 1×10^{-4} mol L^{-1}) de DBT não foi possível perceber esse comportamento, havendo inclusive, condições em que os valores de EI% para o complexo era menor que aquele para a DBT não encapsulada. Como, em todos os experimentos, foi utilizada uma razão hospedeiro:convidado = 2:1, pode ser que o volume utilizado para o encapsulamento em todos os casos (3 mL de H_2O) tenha sido insuficiente para a completa solubilização das amostras mais concentradas, não permitindo desta forma o máximo de inibição para cada condição.

Como para a concentração de 5×10^{-5} mol L^{-1} de DBT e dos seus complexos, observou-se aumento da EI% na presença dos complexos de inclusão em relação a tioureia livre, chegando a um valor de 91,3% para o complexo (DBT+ HPαCD) após 48 h de imersão, essa concentração foi

utilizada para a realização de novos ensaios gravimétricos a partir do complexo de inclusão isolado, obtidos por evaporação do solvente, água (método 1). A Tabela 20 apresenta estes resultados, comparados com aqueles obtidos na mesma concentração de DBT, a partir dos complexos em solução. Observa-se um aumento da EI% do complexo de inclusão em fase sólida em relação ao complexo em solução para as duas CDs para todos os tempos de imersão. É possível atribuir estes resultados ao fato de que, ao secar e isolar o complexo antes do seu uso no meio corrosivo tem-se um controle maior da concentração do material utilizado, o que não era possível quando o experimento era realizado diretamente após o encapsulamento, adicionando o volume de ensaio à solução de HCl 1 mol L^{-1}. Nesse último caso, não era possível saber que quantidade de hospedeiro e convidado tinha realmente formado o complexo e assim poder explicar as diferenças encontradas nos resultados em maiores concentrações de DBT, apresentados nas Tabelas de 11 a 19.

Tabela 20 – Comparação dos ensaios gravimétricos realizados direto após o encapsulamento e os realizados com o complexo isolado na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1}.

Tempo de ensaio	**Ensaio in situ com HPαCD**	**Ensaio previmente isolado com HPαCD**	**Ensaio in situ com HPβCD**	**Ensaio previamente isolado com HPβCD**
2h	13,3%	24,9%	11,4%	27,5%
24h	85,0%	91,1%	72,2%	90,0%
48h	91,3%	95,1%	85,9%	94,0%

Fonte: O autor, 2015.

Com base nos resultados gravimétricos, onde o complexo de inclusão em fase sólida mostrou ser mais efetivo que em solução, o primeiro foi

escolhido nesta mesma concentração (5 x 10^{-5} mol L^{-1}) para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.2 Ensaio de impedância (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP)

A Figura 34 apresenta os diagramas de EIE obtidos para o aço carbono em HCl 1 mol L^{-1}, na ausência e presença dos complexos de inclusão (razão CD:BBT = 2:1, concentração de DBT = 5 x 10^{-5} mol L^{-1}) ou de seus componentes (HPαCD ou HPβCD), nas mesmas condições usadas para a produção dos encapsulamentos. Os diagramas mostram um único arco capacitivo achatado, atribuído a uma única constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da DCE. Arco capacitivo achatado é característico de eletrodos sólidos, que geralmente é atribuído à rugosidade da superfície durante o processo de corrosão. Todos os diagramas foram analisados usando o circuito equivalente apresentado na Figura 35. Rs representa a resistência da solução e Rct representa a resistência de transferência de carga, cujo valor é a medida de transferência de elétron através da superfície, e o elemento de fase constante (CPE) foi introduzido no circuito no lugar do capacitor puro com intuito de dar mais precisão ao ajuste dos dados. Os valores de Rct, C_{DCE} e n podem ser vistos na Tabela 21.

A eficiência de inibição foi calculada a partir da equação 8 (Seção 4.4.3 Materiais e Métodos).

É importante destacar que somente na presença dos complexos de inclusão houve aumento significativo da Rct, levando a EI% de 93,9 e 95,5 para os complexos com HPαCD e HPβCD, respectivamente. Na presença da CDs isoladas não houve praticamente alteração deste parâmetro, mostrando que elas isoladas não conferem inibição, corroborando com os ensaios gravimétricos. Paralelamente ao aumento da Rct na presença dos complexos de inclusão, observa-se uma diminuição da C_{DCE}. Sabe-se que a adsorção de

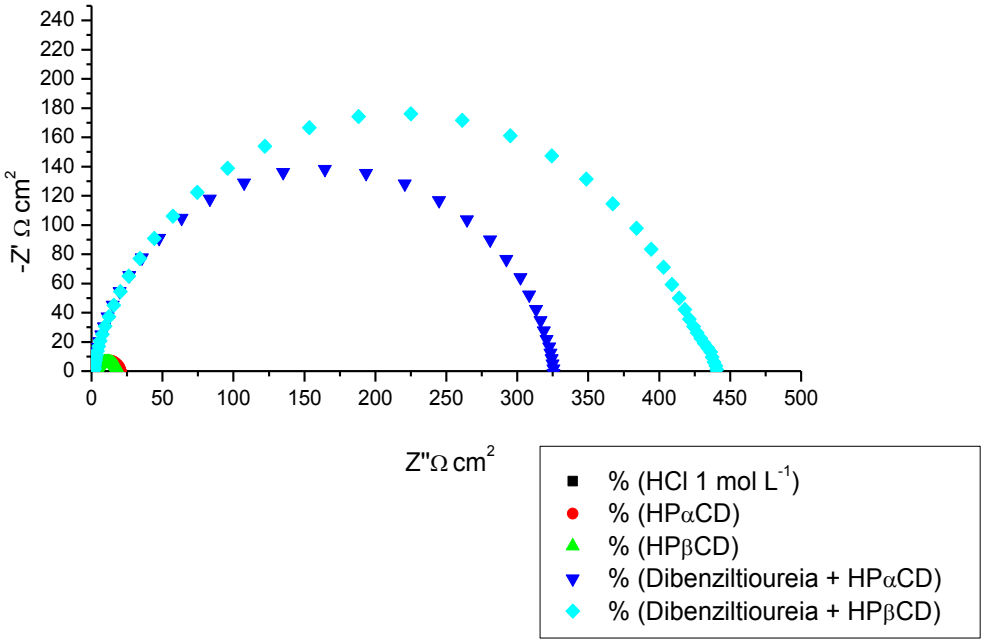
um filme na superfície do aço diminui a C_{DCE} porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal (Amin et al., 2007). Para uma melhor visualização do branco, HPαCD e HPβCD, que estão muito próximas foi realizada uma amplição das mesmas. (Figura 36).

Tabela 21 - Resultados de Rct, Eficiência de inibição e C_{DCE}, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L^{-1}, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD).

Amostra	**Rct (Ω cm ^{2})**	***f*max. (Hz)**	**CPE**	**n**	**EI%**
			C_{DCE} (μF cm $^{-2}$)		
HCl 1 mol L^{-1}	15,4	71,6	273	0,884	-
HPαCD	17,0	57,5	262	0,903	9,4
HPβCD	14,9	72,6	263	0,904	~0
Dibenziltioureia + HPαCD	254	8,90	105	0,898	93,9
Dibenziltioureia + HPβCD	343	7,05	104	0,870	95,5

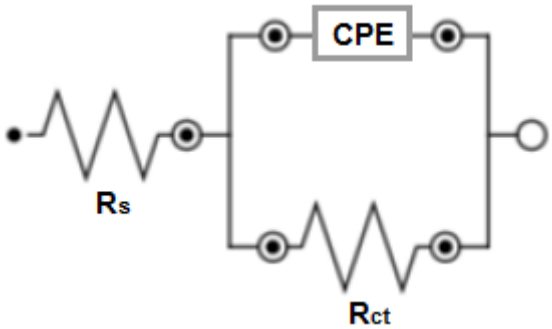
Fonte: O autor, 2015.

Figura 34 – Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1}, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD).



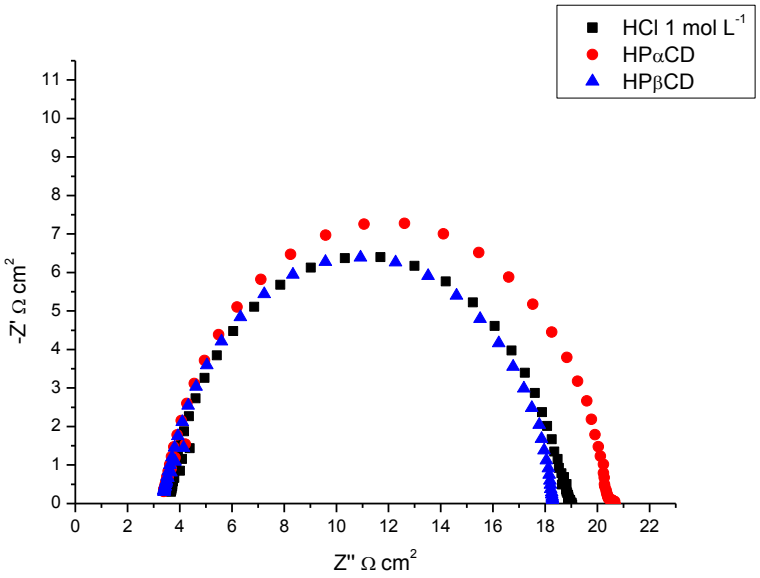
Fonte: O autor, 2015.

Figura 35 - Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença do extrato.



Fonte: Adaptado de Jorcin, 2007.

Figura 36 – Ampliação dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de para o HCl 1 mol L^{-1}, HPαCD e HPβCD presentes na Figura 34.



Fonte: O autor, 2015.

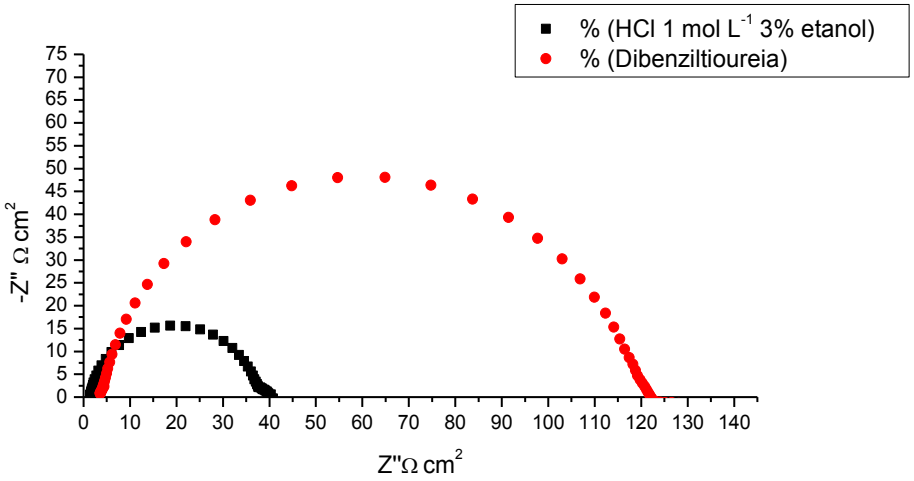
A Figura 37 apresenta os diagramas de EIE obtidos para o aço carbono em HCl 1 mol L^{-1} (3% etanol), na ausência e presença de 5 x 10^{-5} mol L^{-1}da DBT. Novamente os diagramas mostram um único arco capacitivo achatado, também atribuído a uma única constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da DCE. Os resultados da Figura 36 também foram analisados pelo circuito equivalente da Figura 35 cujos valores de Rct, C_{DCE} e n podem ser vistos na Tabela 22. Na presença da DBT isolada na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} houve aumento da Rct de 38,7 Ω cm^2 para 118 Ω cm^2 em relação ao branco, levando a uma EI% de 67,2% e diminuição da C_{DCE}. A partir deste resultado é possível concluir que os complexos de inclusão foram estáveis durante o tempo de ensaio e, além disso, muito mais efetivos do que a DBT.

Tabela 22 - Resultados de Rct, Eficiência de inibição e C_{DCE}, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L^{-1}, na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia $5x10^{-5}$ mol L^{-1}.

Amostra	**Rct (Ω cm ^{2})**	***f*max. (Hz)**	**C_{DCE} (µF cm $^{-2}$)**	**n**	**EI%**
HCl 1 mol L^{-1} (3% etanol)	38,7	72,6	394	0,870	-
Dibenziltioureia	118	22,6	106	0,875	67,2

Fonte: O autor, 2015.

Figura 37 - Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1}, na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia $5x10^{-5}$ mol L^{-1}.



Fonte: O autor, 2015.

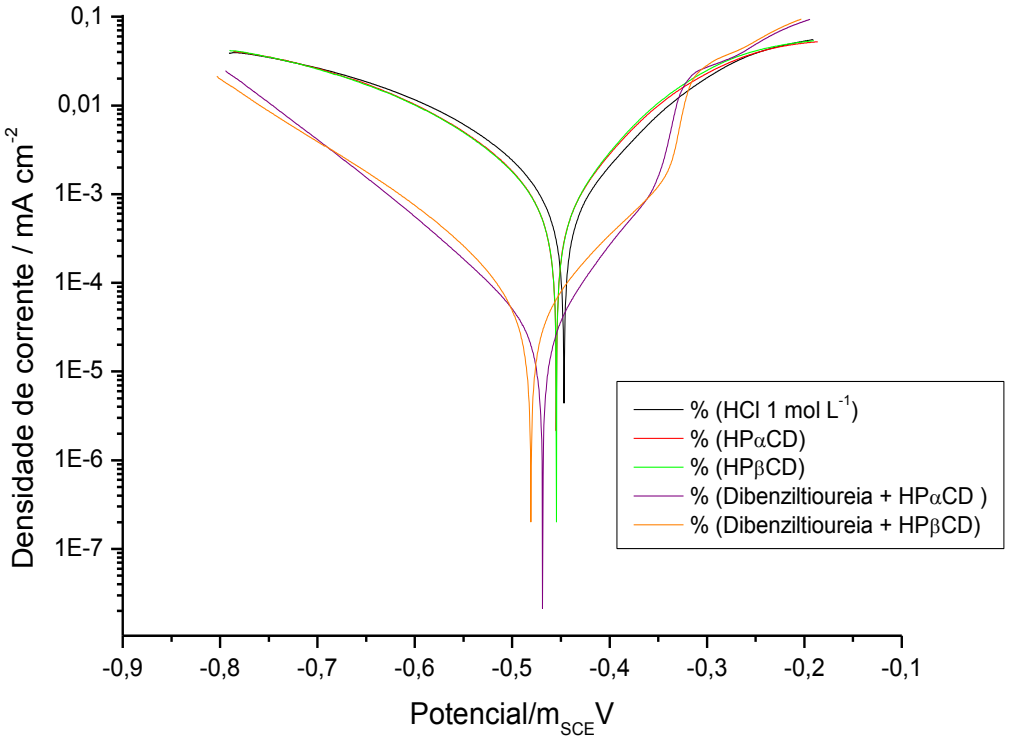
As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica levantadas para o aço carbono em HCl 1 mol L^{-1}, nas mesmas condições utilizadas para os experimentos de EIE, anteriormente apresentados. As Tabela 23 e 24 apresentam os resultados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel dessas curvas. Nesse caso, a eficiência de inibição foi calculada a partir da Equação 10 (Seção 4.4.3 Materiais e Métodos) Todos os valores são experimentais.

Tabela 23 - Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência (HCl 1,0 mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD).

Amostra	**OCP (mV/SCE)**	**E_{corr} (mV/SCE)**	**j_{corr} (Acm^{-2})**	**βa (mV/dec)**	**-βc (mV/dec)**	**EI %**
HCl 1 mol L^{-1}	-498	-437	6,87 x 10^{-4}	80	118	-
HPαCD	-486	-450	6,12 x 10^{-4}	79	106	10,6
HPβCD	-490	-452	5,70 x 10^{-3}	76	100	17,2
Dibenziltioureia + HPαCD	-494	-476	5,78 x 10^{-5}	79	117	91,6
Dibenziltioureia + HPβCD	-503	-474	5,13 x 10^{-5}	80	120	92,5

Fonte: O autor, 2015.

Figura 38 – Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência (HCl mol L^{-1}) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD).



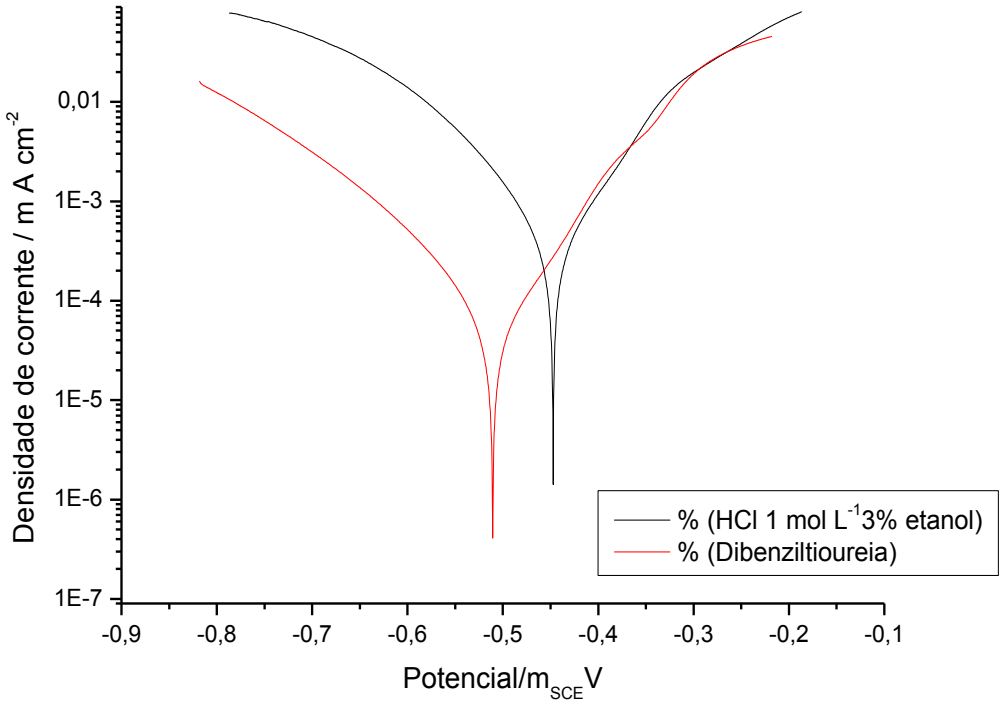
Fonte: O autor, 2015.

Tabela 24 - Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência (HCl mol L^{-1} contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia $5x10^{-5}$ mol L^{-1}.

Amostra	**OCP (mV/SCE)**	**E_{corr} (mV/SCE)**	**j_{corr} (Acm^{-2})**	**βa (mV/dec)**	**-βc (mV/dec)**	**EI %**
HCl 1 mol L^{-1} (3% etanol)	-493	-438	3,39 x 10^{-4}	93	70	-
Dibenziltioureia	-518	-497	5,17 x 10^{-5}	66	106	84,7

Fonte: O autor, 2015.

Figura 39 – Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia $5x10^{-5}$ mol L^{-1}.



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 38 mostra que os dois complexos de inclusão estudados inibiram tanto o processo anódico quanto o catódico, sendo a inibição catódica mais efetiva, o que foi comprovado pelo deslocamento de E_{corr}, levando para valores mais negativos (-39 mV para a HPαCD e -37 mV para a HPβCD), já a DBT (Figura 39) inibiu exclusivamente o processo catódico deslocando o E_{corr} para valores bem mais negativos (-60 mV). Em relação ao ensaio em branco a presença da DBT livre já causou uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, levando a 84,7% de eficiência, porém foram obtidos valores de

eficiência de inibição maiores nas condições em que se utilizou os complexos de inclusão, 91,6% e 92,5%, respectivamente para HPαCD e HPβCD.

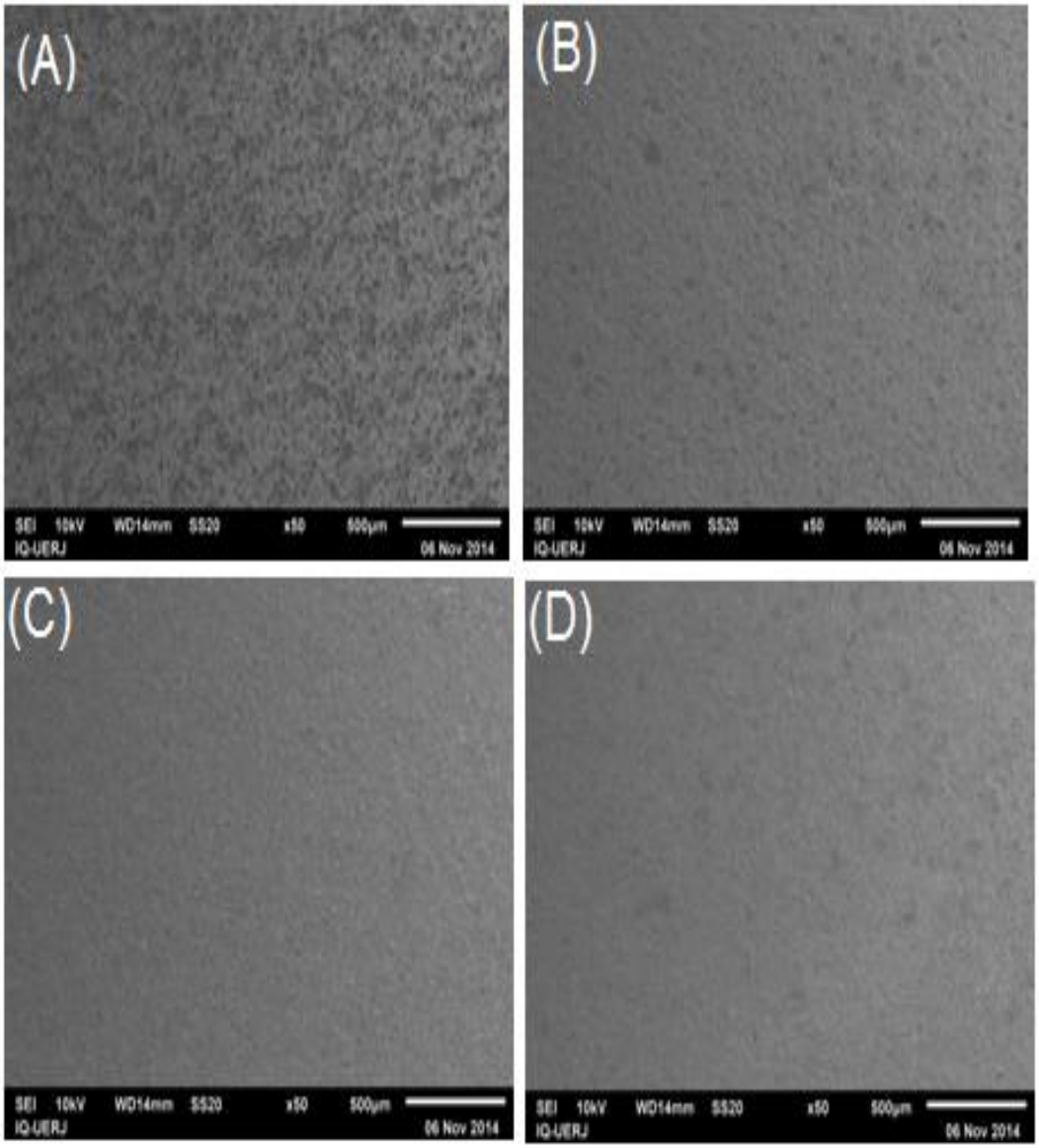
Em relação aos coeficientes de transferência de carga βa e βc, não houve uma variação significativa na presença da DBT e dos dois complexos de inclusão em relação aos ensaios do branco, mostrando que estes inibidores não modificam os mecanismos de dissolução anódica do aço e nem da redução do H^+, devendo atuar principalmente pela redução da área de superfície ativa causada pela adsorção dos inibidores.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado na dissertação para a análise das superfícies corroídas para uma comparação direta entre o inibidor de corrosão com e sem encapsulamento, de forma a poder fazer a verificação se a superfície metálica do material usado com o inibidor encapsulado possibilitaria uma superfície menos deteriorada, que a do material não encapsulado.

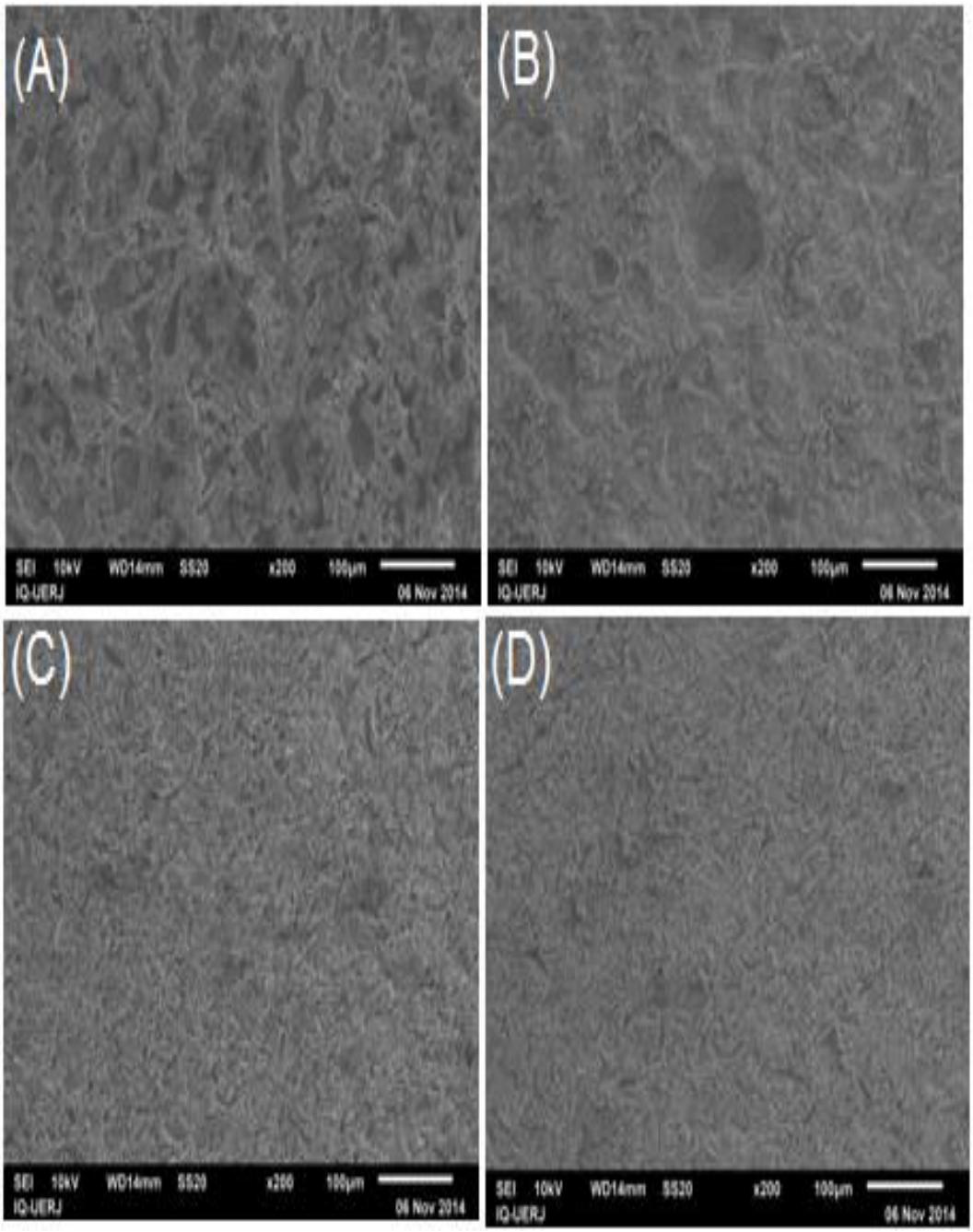
As Figuras 40 e 41 mostram micrografias para o aço-carbono, após imersão por 48 h e 25 ºC, em uma solução de HCl 1 mol L^{-1}, com ampliação de imagem de 50X e 200X, respectivamente, nas condições de ausência de inibidor (branco), presença de dibenziltioureia não encapsulada , na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1}, presença de complexos isolados de dibenziltioureia com HPαCD e com HPβCD .

Figura 40 - Micrografias do aço-carbono 1020 em meio de HCL 1 mol L^{-1} na ausência de inibidor de corrosão (A); na presença de dibenziltioureia não encapsulada (B); presença de dibenziltioureia encapsulada com HPαCD (C); e na presença de dibenziltioureia encapsulada com HPβCD (D), na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} a 25 ºC. Ampliação de 50 X.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 41 - Micrografias do aço-carbono 1020 em meio de HCL 1 mol L^{-1} na ausência de inibidor de corrosão (A); na presença de dibenziltioureia não encapsulada (B); presença de dibenziltioureia encapsulada com HPαCD (C); e na presença de dibenziltioureia encapsulada com HPβCD (D), na concentração de 5 x 10^{-5} mol L^{-1} a 25 ºC. Ampliação de 200 X.



Fonte: O autor, 2015.

A morfologia apresentada nas Figuras 40A e 41A mostram uma superfície bastante rugosa, com vários pontos de degradação, característica de corrosão uniforme. Já na presença da dibenziltioureia não encapsulada (Figuras 40B e 41B), a rugosidade da superfície após a corrosão diminui, comparada com a condição sem inibidor de corrosão, indicando que a superfície foi protegida. Contudo, no aumento de 200X (Figura 41B) é possível observar algumas regiões onde possivelmente ocorreu uma corrosão localizada, provavelmente pelo não recobrimento completo da superfície com o inibidor. Finalmente, nas Figuras 40C, 40D, 41C e 41D, em que foram utilizados os complexos de inclusão (com ambas as CDs) como inibidor, é possível perceber que a proteção foi ainda mais acentuada, mostrando superfícies menos agredidas pelo meio corrosivo. Estes resultados corroboram com os ensaios eletroquímicos e de perda de massa mostrados anteriormente, que mostraram uma melhor proteção ao metal causada pela formação dos complexos de inclusão. Pela microscopia eletrônica de varredura não foi possível notar diferenças na atuação das duas ciclodextrinas.

CONCLUSÕES

A caracterização dos complexos por espectroscopia de infravermelho e análise térmica diferencial nos sugeriu que a formação com HPαCD não é tão eficiente como a HPβCD, mostrando que o tamanho da ciclodextrina interfere na formação do complexo de inclusão com a dibenziltioureia, principalmente quando se utiliza etanol:água (1:1 v/v) como solvente de acordo com o método 2. Por sua vez, a espectroscopia no UV- vis indicou através da técnica de variação contínua que há a formação de dois tipos de complexo com estequiometrias hospedeiro-convidado distintas (1:1 e 1:2). Este dado foi corroborado pelas análises de ressonância magnética de ^{1}H assim como sugere evidências de que há a inclusão da parte aromática do convidado no hospedeiro.

Os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, ensaios eletroquímicos e microscopia eletrônica de varredura evidenciaram que a formação desses complexos de inclusão, possibilita uma melhor eficiência de inibição de corrosão para o aço carbono em meio ácido, sendo necessária apenas uma pequena concentração dos complexos (5×10^{-5} mol L-1), o que é vantajoso em termos de custo e operacão. Comparando as duas ciclodextrinas, como os ensaios de perda de massa, eletroquímicos e os de microscopia eletrônica de varredura foram realizados com complexos de inclusão obtidos pelo método 1 (evaporação de água) e esse método se mostrou eficiente para as duas ciclodextrinas (pelo que foi visto pelo FTIR), pode-se perceber resultados de inibição similares entre elas, a HPαCD mostrando-se melhor no ensaio gravimétrico (perda de massa) e a HPβCD mostrando-se melhor nos ensaios eletroquímicos, já na microscopia eletrônica de varredura ambas são similares. Então mesmo a HPβCD apresentando-se mais eficaz para a formação do complexo, a mesma não necessariamente é melhor que a HPαCD quando se pensa em melhorar a eficiência de inibição, logo as duas são interessantes para o processo de encapsulamento da dibenziltioureia. É interessante a formação destes complexos de inclusão também por dispensar a utilização de solventes que possam ser nocivos ao meio ambiente, uma vez

que a busca por materiais que são ambientalmente amigáveis vem crescendo e se tornando fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias.

TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Expandir essa metodologia de encapsulamento para outras tioureias e outros inibidores de corrosão com grupamentos hidrofóbicos, como por exemplo, uma amina de cadeia longa;
- ✓ Realizar o isolamento dos complexos de inclusão por meio de liofilização;
- ✓ Caracterizar os complexos de inclusão adsorvidos na superfície do aço carbono
- ✓ Realizar uma reflectância atenuada para verificar a superfície
- ✓ Utilizar dois hospedeiros diferentes simultâneamente para atuar nos sítios anódicos e catódicos

REFERÊNCIAS

Abdennabi, A.M.S., Abdulhadi, A. I., Saricimen, H. Inhibitors corrosion. **Corrosion Sci**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.24, p.73, 1996.

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)**, Iraque, v.38, p.125, 2012.

Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D. Syntheses of thioreas. **Organic Chemistry**, Nova Jersey, Estados Unidos, v.32, p.476, 1967.

Aguiar, L.C.S., et al. A simple and green procedure for the synthesis of N-Benzylthioureas **Lett. Org. Chem**., Rio de Janeiro, Brasil, v.8, p. 540-544, 2011.

Amin, M.A, et al. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I., Weight loss, Polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, **Electrochimical Acta**, Oxford, Inglaterra, v. 52, p. 3588-3600, 2007.

Ammar, I.A., S. Darwish. Cyclodextrin inclusion complex. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.7, p.579–596, 1967.

Araújo, M.V.G, et al. Characterization, phase solubility and molecular modeling of β-cyclodextrin/pyrimethamine inclusion complex. **Spectrochim Acta**, Atenas, Grécia, v.72, p.165–70, 2009.

Ateya, B.G., B.E. El-Anadouli, F.M. El-Nizamy. Aqueous solution of inclusión complex. **Corrosion Science,** Oxford, Inglaterra, v.24, p.497–507, 1984.

Backesfeld, T, et al. Effect of cyclodextrin derivatives on indomethacin stability in aqueous solution. **Pharm. Res**., Nova Iorque, Estados Unidos, v.7, n.5, p.484-490, 1990.

Backesfeld, T., Muller, B. W., Kolter, K. Interaction of NSA with cyclodextrins and hydroxypropyl cyclodextrin derivatives. **Int. J. Pharm**., Amsterdam, Holanda, v.74, p.85-93, 1991.

Benali, O, L. Larabi, Y. Harek, J. Appl. Corrosion in stel carbon. **Electrochem. Acta,** Oxford, Inglaterra**,** v.39, p.769–778, 2009.

Bettinetti, G.P et. al. Assessment of solid-state interactions of naproxen with amorphous cyclodextrin derivatives by DSC. **Journal Pharm Biomed Anal**, Pavia, Itália, v.30.p.1173-1179, 2002.

Bonnett R., em "The Porphyrins*",* Dolphin, D. (Ed), **Academic Press**, Nova Iorque, Estados Unidosv.1, p.2, 1978, cap.1

Bouquet, W.I et al., Paclitaxel/β-cyclodextrin complexes for hyperthermic peritoneal perfusion – Formulation and stability. **Journal Pharm Biopharm**, Frankfurt, Alemanha, v.66, p.391–397, 2007.

Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt% tin bronze, **British Corrosion Journal**, Londres, Inglaterra, v.36, p.227–232, 2001.

Budal, R.M. **Estudos de formação de complexos de inclusão em ciclodextrinas**, 2003, 147f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de Santa Catarina, UFSC, 2003

Buschmann, H. J., Schollmeyer, E. Applications of cyclodextrins in cosmetic products **Journal of Cosmetic Science,** Krefeld, Alemanha, v. 53, p. 185-191, 2002.

Cardoso, S. P. et. al. Semicarbazonas e tiossemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, Minas Gerais, Brasil, v.27, p.461, 2004.

Carvalho, L. J. **Utilização de ciclodextrinas em fármacos**, UFRJ. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004

Cascudo, O. Controle da corrosão de armaduras em concreto armado: inspeção e técnicas eletroquímicas, **Química nova,** São Paulo, Brasil, v.2, p.237, 1997.

Chen, Y. H., Li, G. L, Pandey, R. K. Inclusion complexs, **Cur. Org. Chem**., Tianjin, China, v.8, p.1105, 2004

Connors, K. A. In The measurement of complex stability. Wiley, J., Ed.; **Wiley-Interscience** : New York, Estados Unidos, v.24 p.21, 2004.

Cramer, F., Saenger, W., Spatz, H. Inclusion Compounds. XIX. The Formation of Inclusion Compounds of α-Cyclodextrin in Aqueous Solutions. Thermodynamics and Kinetics. **Journal Am. Chem. Soc.,** Amsterdan, Holanda, v.89, p.14-20, 1967.

Cunha Filho, M.S, Sá Barreto L.C. Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico, **Revista Ciência Farmacêutica Básica Apl,** São Paulo, Brasil, v.28 p.1-9, 2007.

Crupi, V et al.,UV–vis and FTIR–ATR spectroscopic techniques to study the inclusion complexes of genistein with β-cyclodextrins. **Journal Pharm Biomed Anal**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.44, p.110–7, 2007.

Darrin, M. Chromate corrosion inhibitors in chloride systems. **Ind. Eng. Chem.**, Washington, Estados Unidos,v 38, n. 4, April, p.368- 373, 1946.

Darrin, M. Corrosion inhibition with chromate - Gas processing plants and refineries, **Oil & Gas J**., Washington, estados Unidos, Feb., p.156-161, 1949.

Dikavar, S., Maheswaran, M. M., J. Corrosion inhibition with inorg composts **Incl. Phenom**., Nova Deli, Índia, v.27, p.113-126, 1997.

Divakar, S.et. al, Corrosion inhibition with chromate composts **Mater. Lett.,** Nova Deli, Índia v.61, p.2347–2349, 2007.

Djedaini, F., Lin, S. Z., Perly, B., Wouessidjewe, D. Inclusion complex with cyclodextrins **Journal Pharm. Sci.,** Pequin, China, v.79, p.643-646, 1990.

Dongarra, Jack e Sullivan, Francis, Guest Editors' Introduction: The Top 10 Algorithms, **Computer Science Engineering**, San Diego, Estados Unidos, v.2, p.22, 2000.

Donnelly Use of cyclodextrins **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.18, p.109–116, 1978.

El-Etre, A. Y. J. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, Estados Unidos v.314, p.578, 2007.

Fang, J., Li, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, Shangay, China, v.593, p.179, 2002.

Farinha, A. S. F., Carvalho, C. M. B., Tomé, J. P. C. Reconhecimento supramolecular de ânions por macrociclos tetrapirrólicos. **Rev. Virtual Quim**., São Paulo, Brasil, v.1 n.2, 170-180, 2009.

Fekry, A. M. Riham R. Mohamed, Corrosion inhibitors, **Electrochim. Acta,** Oxford, Inglaterra, v.55, p.1933–1939, 2010.

Figueiras, A. et al., Solid-state characterization and dissolution profiles of the inclusion complexes of omeprazole with native and chemically modified β-cyclodextrin. **Eur Journal Pharm Biopharm**., Oxford, Inglaterra, v.67, p.531–539, 2007.

Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, **Corrosion Science,** Oxford, Inglaterra, v.50, p.2981–2992, 2008.

Gentil, V. Corrosão. 5. ed., Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

Gibaud, S. et. al., Melarsoprol–cyclodextrins inclusion complexes, **International Journal of Pharmaceutics**, Londres, Inglaterra, v.306, p.107–121, 2005.

Goulart, C. M. et. al.,. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.67, p.281, 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**, Oxford, Inglaterra, v.33, p.1439, 1992.

Harada, A. Organic compounds like corrosion inhibitors **Acc. Chem. Res**., Nova Iorque, Estados Unidos, v.34, p.456-464, 2001.

Harris, D. C. Análise química quantitativa. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008

Hedges, A. R. Industrial Applications of Cyclodextrins. **Chemistry Reviews**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.98, p.2035-2044, 1998.

Hegazy, M.A., Corrosion in Fe and steel in acidic, **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.51, p.2610–2618, 2009.

Higuchi, T., Connors, K.A. Phase-solubility techniques. **Advanced Analytical Chemistry Instrumentation**, v. 4, p. 117–212, 1965.

Hirose, K, Determination of binding constants, In: Analytical methods in supramolecular chemistry, **Corrosion science**, Oxford, Inglaterra, v.14, p.17-54, 2007.

Hollauer, E. et. al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova,** São Paulo, Brasil, v.28, p.756, 2005.

Hore, P.J. Nuclear Magnetic Resonance, **Oxford University Press**, Oxford, Inglaterra, v.90 p.133, 1995.

Hosseini, S.M.A. , A. Azimi. Corrosion in acidic **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.51, p.728–732, 2009.

Hudson, R.M., Looney, Q.L., Warning, C.J. Coal tar base fractions as pickling inhibitors in hydrochloric and sulphuric acid solutions, **Journal Britanic Corrosion**, Londres, Inglaterra, v.2, n.3, p.81-86, 1967.

Hwangh, T-L., Shaka, A.J. Cross relaxation without TOCSY: transverse rotating-frame overhauser effect spectroscopy. **Journal of The American Chemical Society**, Washington, Estados Unidos, v.114, p.3157 – 3159, 1992.

IUPAC – IUB (International Unio of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry): Nomenclature of Tetrapyrroles; G. B. Moss, **Pure App. Chemistry**, Genebra, Suíça, v. 59, p.779, 1987.

Jóia, C.J.B.M et al. Protection covers with natural inhibitors, **Corrosion science,** Oxford, Inglaterra, v.201, p.1007, 2001.

Jorcin, J. B. **Spectroscopie d'impedance electrochimique locale: Caracterisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu.** 2007, 212f. Tese de doutorado, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

Joukoski, A. **Estudo de desempenho de concretos para artefatos de rede de distribuição de energia elétricas destinados a ambientes litorâneos**, 2003, 242p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos), Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2003.

Kandemirli, F;S. Sagdinc, Corrosion inhibitors on Fe, **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.49, p.2118–2130, 2007.

Karthik, D. et al. Study on the inhibition of mild steel corrosion by 1,3-bis-(morpholin-4-yl-phenyl-methyl)-thiourea in hydrochloric acid medium, **Journal Saudi Chemistry Society**, Amsterdam, Países baixos, v.18, p.835-844, 2011.

Larabi, L., Benali, O., Harek, Y. Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO4 solutions by N-naphtyl N0 -phenylthiourea, **Mater. Lett.,** Nova Iorque, Estados Unidos**,** v.61, p.3287– 3291, 2007.

Lasebikan, B. A. et. al. The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.53, p.4014, 2011.

Leal, A.A., Henriques, C.A., Luna, A.S. Validação e estimativa da incerteza do método de determinação de fósforo por Espectrofotometria Uv-Vis. **Rev Anal.,** Rio de Janeiro, Brasil, v.32, p.28-34, 2008.

Lindsey, J. S. et. al., Use of substituted imidazole compound for removing or inhibiting microbial biofilm formation or microbial infection in plant or its part; and for treating or controlling bacterial disease and fungal disease, **Journal Organic Chemistry**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.52, p.827, 1987.

Lindsey, J. S.;The Porphyrins Handbook*,* K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilard (Editores), **Academic Press**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.1, n.2, p.58, 2000.

Li, Z., Xia, C. G., Thioureas like corrosion inhibitors, **Prog. Chemistry**, Amsterdam, Países baixos, v.14, p.384, 2002.

Li, X.H., Deng, S.D., Fu, H. Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H3PO4 solution, **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.55, p.280–288, 2012.

Loftsson, T. Brewster, M.E. Pharmaceutical applications of cyclodextrins. 1. Drug solubilization and stabilization, **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Washington, Estados Unidos, v. 85, n. 10, p.1017 – 1025, 1996.

Lyons, W. C., Plisga, G. J. Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas, 2a. edition, **Elsevier Inc**., Massachusetts, Estados Unidos, v.4, p.26, 2005.

Lehn, J. M. Methods of analysis in corrosion, **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.260, p.1762, 1993.

Mackenzie, R.C., Communication adaptive multi-sensor system, **Accademic Press**, Londres, Inglaterra, v.5, p.87, 1972.

Mainier, F. B. Estudo da viabilidade da diminuição da adição de cromatos como inibidores de corrosão em fluidos de completação, **Engevista**, Salvador, Brasil, v. 1, p.36, 1985.

Mainier, F. B., Silva, R.R. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, Salvador, Brasil, v. 6, n.3, p.106-112, 2004.

Mainier, F. B., Sandres, G. C.; Tavares, S. S. M.; 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cuzco, Peru, 2007.

Malta, L.F.B.; Senra, J.D.; Aguiar, L., Catalytic Applications of Heterogeneous Systems Based on Cyclodextrins, **Current organic Chemistry**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.14, p.1337-1357, 2010.

Mansfeld, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methos of corrosion protection. **Electrochimical Acta**, Nova Iorque, Estados Unidos, v. 35, n. 10, p. 1533-1544, 1990.

Martins, J. I. F. P. A corrosão e a outra perspectiva de abordagem. Corrosão e Proteção de Materiais, São Paulo, Brasil, v.31, p.59, 2012.

Milanesi C. et al. The Photosensitizing Potential of Compact Fluorescent vs Incandescent Light Bulbs, **Journal Photochem. Photobiol**., Tóquio, Japão, v.84, p.1596-1597, 2008.

Mirzoian, A., Kaifer, A. E. Methods in photochem, **Chem. Eur. Jounal.,** Pavia, Itália**,** v.3, p.1052-1058, 1997.

Morad, M.S., El-Dean, A.M.K. 2,2′-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra v. 48, n. 11, p. 3398-3412, 2006.

Morcillo, M. et. al., Corrosão e proteção dos metais nas atmosferas de Iberoaméricas, Parte I Mapas de Iberoamérica de Corrosividade Atmosférica, 1. Ed., Editora: Gráficas Salué S. A., Madrid, Espanha, 1999.

Moss, G. P., Linear or non-linear models for percutaneous absorption? **International Journal Cosmetic Science**, Hoboken, Estados Unidos v.37, p.144, 2015.

Moura, E. C. M. **Eficiência de *Anacardium occidentale* Linn em um sistema microemulsionado na inibição a corrosão de aço carbono,** 2009, 159f Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Rio Grande do Norte, 2009.

Oh, I., Lee, M. Corrosion pharmacology, **Intern. J. Pharm.**, Oxford, Inglaterra, v.175, p.215-223, 1998.

Ormellese, M. et. al., A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.51, p.2959, 2009.

Özcan, M, I. Dehri, M. Erbil, Appl. Corrosion in concrete, **Surf. Science**, Oxford, Inglaterra, v.236, p.155–164, 2004.

Pannoni, F. D., Gaspar, C., Vicentin, A.; Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço), 4. ed., editora Perfis GERDAU Açominas, São Paulo, 2007.

Pavia D. L. et al. Introdução à espectroscopia, 4.ed., São Paulo: Cengage Learning, 2010.

Payares, Y. U. **Estudo do crescimento bacteriano e da aplicação de procedimentos de limpeza e desinfecção no aço inoxidável,** 2012, 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Rio de Janeiro, 2012.

Perry, R. H., Chilton, C. H., Chemical Engineers, Handbook. 7. ed. Estados Unidos : editora McGraw-Hill, 1997.

Petrovski, Z. et. al., Synthesis and characterization of the inclusion compound of a ferrocenyldiimine dioxomolybdenum complex with heptakis-2,3,6-tri-O-methyl-b-cyclodextrin, **Inorganica Chimica Acta**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.358, p.981–988, 2005.

Pillari, R. Narayan, J. Corrosion in steel carbón, **Electrochem. Society**, Oxford, Inglaterra, v.125, p.1393–1398, 1978.

Plieth, W. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. **Electrochimica Acta**, Oxford, Inglaterra, v.33, p.1439, 1992.

Popova, A., Christov, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.48, p.3208, 2006.

Quraishi, M.A, Ansari,F.A, D. Jamal, Inorganic materials, **Materilas Chemistry and Physic,** Sidney, Austrália**,** v.77, p.687-690, 2003.

Rahimi, A., Amiri, S. Self-healing hybrid nanocomposite coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors. **Journal Polym. Res**., GZ Dordrecht, Países baixos, v.22, p.624, 2015.

Reed, S. J. B., Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, **Cambridge University Press**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.23, p.201, 1996.

Reis, M. I. et. al., Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, Brasil, v.3, p.2, 2011.

Rekharsky, M. V., Inoue, Y. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins. **Journal Am. Chem. Soc**., Washington, Estados Unidos, v.98, p.1875-1917, 1998.

Reynolds, W.F., Enriquez, R.G. Choosing the best pulse sequences, acquisition parameters, postacquisition processing strategies, and probes for natural product structure elucidation by NMR spectroscopy. **Journal of Natural Products**, Toronto, Canadá, v. 65, p. 221-244, 2002.

Ribeiro, L., et. al.,Investigation and physicochemical characterization of vinpocetine-sulfobutyl ether β - cyclodextrin binary and ternary complexes. **Chem Pharm Bull**, Washington, Estados Unidos, v.51, p.914-22, 2003.

Rocha, F.R.P, Teixeira, L.S.G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, Brasil, v.27, n.5, p.807-812, 2004.

Rocha, J. C., Gomes, J. A. C. P., D'Elia, E., Inibição de corrosão em aço carbono 1020 **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.52, p.2341–2348, 2010.

Safak, S. et. al., Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra v.54, p.251, 2012.

Salvatierra, D. et. al, Enantiodifferentiation by complexation with beta-cyclodextrin: Experimental (NMR) and theoretical (MD, FEP) studies, **Tetrahedron,** Oxford, Inglaterra, v.56, p.3035-3041, 2000.

Schneider, H.J. et. al., NMR Studies of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. **Chem. Rev**., Washington, Estados Unidos, v.98, n.5, p. 1755-1786, 1998.

Scott, D.A, Copper and Bronze in Art—Corrosion, Colorants, Conservation, **The Getty Conservation Institute**, Los Angeles, Estados Unidos, v.47, p.277-278, 2002.

Senra, J.D. et. al. Elucidation of chiral recognition mechanism of α-amino acids using ligand exchange high performance liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, Brasil, v.18, p. 1367-1373, 2007.

Shen, C. B.et. al, Corrosion and corrosion inhibition by thiourea of bulk nanocrystallized industrial pure iron in dilute HCl solution, **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.48, p.1655–1665, 2006.

Shylesha, B. S., Venkatesha, T. V.;, Praveen, B. M. Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel by New Inhibitor in Different Corrosive Medium. **Research Journal of Chemical Sciences**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.1, p.46, 2011.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C.; Morrill, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, **Guanabara-Koogan**, Rio de Janeiro, Brasil, v.7, p.387, 1984.

Simplício, F. I.; Maionchi, F., Noboru, H. Identification of organic compounds **Química Nova***,* São Paulo, Brasil, v.25, p.801, 2002.

Skoog, D. A., Holler, J. F., Nieman, A. T. Princípios de análise instrumental. 5° edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2002.

Spricigo, R. et. al., Obtenção e Avaliação de Complexos de Inclusão de Furosemida com β-ciclodextrina e hidroxipropil-β- ciclodextrina: Efeitos sobre as Propriedades de Dissolução do Fármaco. **Latin America Journal of Pharmacy**,Buenos Aires, Argentina, v.27, n.5, p.645-53, 2008.

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**, Oxford, Inglaterra, v.51, p.642, 2009.

Sternberg, E.D., Dolphin, D., Bruckner, C. Corrosion inhibitors in acidic **Tetrahedron**, Oxford, Inglaterra, v.54, p.4151, 1998.

Stine, K.E, Modern Pratices in Infrared Spectroscopy – Laboratory Manual, **Reinhold**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.42, p.123-125, 1945.

Szejtlis, J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, **Chemical Reviews**, Washington, Estados Unidos, v.98, p.1743-1753, 1998.

Trabanelli, G. Corrosion inhibition.In : Mansfeld, F. **Corrosion mechanism**. **Journal**, Nova Iorque, Estados Unidos, p. 119-142, 1987.

Toma, S. H. **Química supramolecular e aplicações nanotecnológicas de compostos polipiridínicos de Rutênio**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.

Toma, H. E. **Influência das interações de transferência de elétrons nos complexos de pentaaminrutênio(II) e pentacianoferratos(II) com ligantes insaturados**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1974

Torres, V.V. et. al. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, **Corrosion Science,** Oxford, Inglaterra**,** v.79, p.108–118, 2014.

Valkó, I.E. et. al. Effect of the degree of substitution of (2-hydroxy)propyl-beta-cyclodextrin on the enantioseparation of organic acids by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, Países Baixos, v. 678, p. 139-144, 1994.

Veiga, F.J.B., Pecorelli, C.C.M.F, Ribeiro, S.S.L. As ciclodextrinas em tecnologia farmacêutica, 1° edição, Editora Minerva, Coimbra, 2006.

Venturine, C.G. et. al, Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, São Paulo, Brasil, v.31,n.2, p.360-368, 2008.

Vracar, Lj. M., Drazic, D. M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. **Corrosion Science**, Oxford, Inglaterra, v.44, p.1669, 2002.

Von Tappeiner, H., Muench. Organic molecules on iron electrode in sulfuric acid, **Corrosion science**, Oxford, Inflaterra, v.47, p.2024, 1903.

Walker, R, Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts, **Journal Chemistry Education,** Washington, Estados Unidos, v.57 n.4, p.277–280, 1980.

Wilhelmsen, T. W., et. al. Improved separation of metallothionein isoforms by the presence of cyclodextrin in capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, Países Baixos, v. 1051, p. 237-245, 2004.

William D. Callister, Jr., Uma Introdução a Ciência e Engenharia de Materiais. 5. ed.. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

Wolynec, S, Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1. ed. São Paulo : Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

Yang, J., Lin, H.-J., Huang, H-Y. Characterization of cyclodextrin-modified infrared chemical sensors. Part I. Modeling the mechanisms of interaction**. Anal. Chim. Acta**, Pequim, China, v. 527, p. 27-36, 2004.

Zhang M., Li J., Zhang L., Chao J. Preparation and spectral investigation of inclusion complex of caffeic acid with hydroxypropyl-cyclodextrin. **Spectrochim Acta**, Pequim, China, v.71: p.1891–1895, 2009.

Zou, C.J. Wang Enhancement inhibition efficiency of PBTCA depending on the inclusion complex with hydroxypropyl-β-cyclodextrin, **Journal Incl Phenom Macrocycl Chem**, Nova Iorque, Estados Unidos, v.76 p.61-68, 2013.

APÊNDICE A - Método da variação contínua

Método de Job: Variação contínua

Considerando-se o equilíbrio de inclusão do convidado (A) com a espécie hospedeira (B) resultando no composto de inclusão (AB) temos, pela reação 1

$$A + nB \leftrightarrow ABn \qquad \text{(r1)}$$

E a equação da constante de equilíbrio K_a para a reação 1 pode ser escrita como equação 1 :

$$k_a = \frac{[AB_n]}{[A][B]^n} \qquad (1)$$

Onde $[AB_n]$, [A] e $[B]^n$ são as concentrações de equilíbrio para o composto de inclusão e as espécies convidada e hospedeira, respectivamente.

O método da variação contínua, ou método de Job, faz uso da observação de um parâmetro relacionado à concentração da espécie de inclusão em função da fração molar da mistura de soluções. Nestas as concentrações iniciais das espécies convidada e hospedeira variam, porém a soma das concentrações totais (M) é mantida constante. Desta forma, pela equação 2, tem-se que:

$$M = [A]_0 + [B]_0 \qquad (2)$$

As concentrações totais $[A]_0$ e $[B]_0$ podem ser expressas em função das concentrações das espécies em equilíbrio, fazendo-se uso das equações de balanço de massa(Equações 3 e 4, respectivamente):

$$[A]_0 = [A] + [AB_n] \qquad (3)$$

$$[B]_0 = [B] + n[AB_n] \qquad (4)$$

E a fração molar, r em relação à espécie convidada pode ser expressa como mostra a equação 5:

$$r = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[AB_n]}{M} \quad (5)$$

Logo, pela equação 6, tem-se que:

$$[A] = Mr - [AB_n] \quad (6)$$

Derivando a Equação 6 em relação à fração molar (r), tem-se a equação 7:

$$M = \frac{d[A]}{r} \quad (7)$$

Por outro lado, a concentração da espécie hospedeira em função da fração molar pode ser obtida a partir da substituição da Equação 1 na Equação 3 e Equação 4. As equações resultantes são posteriormente substituídas, resultando na equação 8:

$$M - [A]_0 = [B] + n[AB_n]$$

$$M - [A] - [AB_n] = [B] + n[AB_n]$$

$$M - Mr + [AB_n] - [AB_n] = [B] + n[AB_n]$$

$$M - Mr = [B] + n[AB_n]$$

$$[B] = M(1 - r] - n[AB_n] \quad (8)$$

Derivando a Equação 8 em relação à fração molar (r), obtêm-se a Equação 9:

$$-M = \frac{d[B]}{r} \quad (9)$$

Segundo o método, para um dado valor de r, a concentração da espécie AB_n irá alcançar um valor máximo. Através da equação da constante equilíbrio (Equação 3) é possível relacionar a concentração da espécie AB_n às espécies A e B, $[AB_n] = k_a[A][B]^n$ (10) , que atingirá sua concentração máxima quando

$d\frac{[AB_n]}{dr}=0$.Logo derivando a Equação (9) em relação à r, tem-se a Equação (11):

$$\frac{d[AB_n]}{dr}=k_a[B]n\frac{d[A]}{dr}+K_a[A]n[B]^{(n-1)}\frac{d[B]}{dr}=0 \quad (11)$$

Com a Equação 11:

$$K_a[B]^n M-K_a[A]n[B]^{(n-1)}M=0$$

$$[B]^n-[A]n[B]^{(n-1)}=0$$

$$[B]^n=[A]n[B]^{(n-1)}$$

$$[B]^{(n-n+1)}=[A]n$$

$$[B]=[A]n \quad (12)$$

Substituindo a Equação 3 e Equação 4 na Equação 12, será obtida a Equação 13:

$$[B]_0-n[AB_n]=([A]_0-[AB_n])n$$

$$[B]_0-n[AB_n]=n[A]_0-n[AB_n]$$

$$[B]_0=[A]_0 n \quad (13)$$

Finalmente, substituindo a Equação 13 na Equação 5 será obtida a Equação 14,

$$r=\frac{[A]_0}{[A]_0+[B]_0}=\frac{[A]_0}{[A]_0+n[A]_0}=\frac{1}{1+n} \quad (14)$$

Analisando a Equação 14 verifica-se que a concentração máxima do composto de inclusão AB_n atinge o valor máximo em r igual a 1 / (n + 1), onde n corresponde ao índice estequiométrico para a Reação 1. Por exemplo, se n = 1, r = 0,5, ou seja, a concentração do composto de inclusão AB_n atingirá valor máximo na estequiometria 1:1, Do mesmo modo se n = 2, r = 1/3, significando

que, a concentração do composto de inclusão AB_n atingirá valor máximo na estequiometria 1:2 e assim por diante (Connors, 1987).

APÊNDICE B - Obtenção da constante de formação do complexo de inclusão na estequiometria 1:1

Obtenção da constante de formação do complexo de inclusão na estequiometria 1:1

Assumindo uma dada estequiometria (1:1, por exemplo) e a partir da reação 2, chega-se a Equação 15:

$$A + B \leftrightarrow AB \tag{2}$$

$$K_a = \frac{[AB]}{[A][B]} \tag{15}$$

Onde A, B e AB correspondem, respectivamente, às espécies convidada, hospedeira e ao composto de inclusão.

A absorvância da solução em dado instante pode ser escrita como (Equação 16):

$$A = \varepsilon_A b[A] + \varepsilon_B b[B] + \varepsilon_{AB} b[AB] \tag{16}$$

A partir das equações de balanço de massa para as espécies A e B (Equação 3 e Equação 4), a Equação 16 pode ser reescrita como Equação 17:

$$[A]_0 = [A] + [AB]$$

$$[B]_0 = [B] + [AB]$$

$$A = \varepsilon_A b([A]_0 - [AB]) + \varepsilon_B b([B]_0 - [AB]) + \varepsilon_{AB} b[AB]$$

$$A = \varepsilon_A b[A]_0 + \varepsilon_B b[B]_0 + [AB] b(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B)$$

$$A = \varepsilon_A b[A]_0 + \varepsilon_B b[B]_0 + \Delta\varepsilon b[AB] \tag{17}$$

Fazendo o acompanhamento da absorvância da espécie A, e negligenciando a absorbância da espécie B na região do visível e UV-próximo,

é possível substituir a equação 15 rearranjada como [AB] = K_a [A] [B] na expressão da Equação 17 e obter a Equação 18:

$$\Delta A = \Delta\varepsilon b[AB]$$

$$\Delta A = \Delta\varepsilon b k_a[A][B] \tag{18}$$

Pela equação de balanço de massa em A (Equação 3) tem-se a Equação 19:

$$[A]_0 = [A] + [AB]$$

$$[A]_0 = [A] + K_a[A][B]$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + K_a[B]} \tag{19}$$

Substituindo a Equação 19 na Equação 18 tem-se a Equação 20:

$$\Delta A = \frac{\Delta\varepsilon b K_a[B][A]_0}{1 + k_a[B]} \tag{20}$$

A equação 20 descreve o comportamento da absorvância da espécie A em função da concentração de B no equilíbrio. Assim, utilizando a condição de pseudo-primeira ordem para a concentração de B, ou seja, [B] >> [A], e portanto [B] ≈ [B]$_0$, pode-se encontrar os valores de K_a e Δε pelo ajuste não linear dos dados experimentais em função da Equação 19 a partir de algoritmos de minimização de funções, como por exemplo o método Simplex (Dongarra e Sullivan, 2000),Apêndice 1.

Por este método a Equação 19 pode ser rearranjada resultando na Equação 21:

$$\Delta A + \Delta A K_a[B] = \Delta\varepsilon b K_a[B][A]_0$$

$$\Delta A = -\Delta A K_a[B] + \Delta\varepsilon b K_a[B][A]_0$$

$$\frac{\Delta A}{b[B]} = -\frac{\Delta A K_a}{b} = \Delta\varepsilon K_a[A]_0 \tag{21}$$

Assim, pelo diagrama de $\Delta\delta_{obs}$ / [A] *versus* $\Delta\delta_{obs}$ pode ser obtido o ajuste linear dos pontos, cuja inclinação resulta em $-K_a$ e sua extrapolação ao eixo das ordenadas em $K_a.\Delta\varepsilon[\ A\ ]_0$, onde $[\ A\ ]_0$ é um valor conhecido (Toma e Hiroshi, 2007).

O mesmo raciocínio é tido para as demais estequiometrias, claramente se tornando cada vez mais complexas.

APÊNDICE C – Método simples

Método Simplex

Quadro Simplex

O Método Simplex é um procedimento matricial para resolver o modelo de programação linear na forma normal. Começando com X_0, o método localiza sucessivamente outras soluções básicas viáveis acarretando melhores valores para a função objetivo até ser obtida a solução ótima. Para os problemas de minimização, o método simplex utiliza o Quadro abaixo.

		X^T C^T	
X_0	C_0	A	B
		$C^T - C_0^T A$	$-C_0^T B$

Para os problemas de maximização o Quadro acima é aplicado desde que os elementos da linha inferior sejam colocados com sinal invertido. Uma vez obtida esta ultima linha do Quadro, a segunda linha e a segunda coluna do Quadro, correspondentes a C^T e C_0, respectivamente, tornam-se supérfluas e podem ser eliminadas.

C^T : vetor linha dos custos correspondentes.

X : é o vetor coluna de incógnitas (incluindo variáveis de folga, excesso e artificiais).

A : é a matriz de coeficientes das equações de restrições.

B : é o vetor coluna dos valores à direita das equações representando as restrições.

X_0: é o vetor coluna de variáveis de folga e artificiais

C_0 : é o vetor coluna de custo associado com as variáveis em X_0