

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

João Cura D´Ars de Figueiredo Junior

**DITIOCARBAMATOS DERIVADOS DO GLICOLURIL, ÁCIDO ÚRICO,
ÁCIDO PARABÂNICO E HIDANTOÍNA: COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO E USO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO
BRONZE**

**Belo Horizonte
2008**

UFMG – ICEX – DQ - 673^a
T. 280^a

João Cura D´Ars de Figueiredo Junior

DITIOCARBAMATOS DERIVADOS DO GLICOLURIL, ÁCIDO ÚRICO, ÁCIDO
PARABÂNICO E HIDANTOÍNA: COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E USO COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO DO BRONZE

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2008

F475d
2008
T

Figueiredo Junior, João Cura D'Ars

Ditiocarbamatos derivados do glicoluril, ácido úrico, ácido parabênico e hidantoína: compostos de coordenação e uso como inibidores de corrosão do bronze./ João Cura D'Ars Figueiredo Junior. 2008.

15, 210 p.: il.

Orientador: Vito Modesto De Bellis.

Tese - (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

1. Química Inorgânica- Teses 2. Ditiocarbamatos- Teses 3. Inibidores de Corrosão - Teses I. De Bellis, Vito Modesto, Orientador II. Título.

CDU:043



UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Ditiocarbamatos Derivados do Glicoluril, Ácido Úrico, Ácido Parabânico e
Hidantoína: Compostos de Coordenação e Uso Como Inibidores de Corrosão do
Bronze"**

João Cura D'Ars Figueiredo Junior

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Dr. Vito Modesto De Bellis - Orientador
UFMG

Prof. Dr. Vanessa de Freitas Cunha Lins - Co-Orientadora
UFMG

Prof. Dr. Eucler Bento Paniago
ICEB - UFOP

Prof. Dr. Isabel Correia Guedes
USP

Prof. Dr. Tulio Matencio
UFMG

Prof. Dr. Helmuth Guido Siebald Luna
UFMG

Prof. Dr. José Danilo Ayala
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2008.

**Para a minha família, Cleber, João, Leny
(in memoriam), Núbia e Rúbia.**

**Para Thaís, que se comoveu, que sentiu,
que acompanhou e que sorriu junto
comigo neste labor e fez com que esta
estrada não fosse solitária.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos de graduação, Ronaldo, Warley, Fabiane, Flávio, Ângela, Isabela e tantos outros que estiveram comigo no início desse caminho.

Ao professor Vito Modesto De Bellis, por ter me aceitado como aluno de doutorado e por ter acompanhado o trabalho com uma paciência e postura celestial.

À minha família, Cleber, João, Leny (in memoriam), Núbia e Rúbia, por estarem sempre onde eu preciso e por me levantarem sempre quando eu caio.

A Thaís, que me acompanhou com amor, carinho e atenção todo este percurso, que ouviu todas as reclamações que eu tive com os obstáculos que eu encontrava.

Aos amigos do Laboratório de Química de Materiais Moleculares (LQMMOL): Cynthia, Emerson, Daniele, Gilmar, Weuler, Rangel, Beatriz, Tatiana, Wdeson, Raquel; pela ajuda imprescindível nas técnicas e rotinas laboratoriais e pela amizade sempre presente.

A professora Vanessa de Freitas Cunha Lins, pelo apoio e ajuda para a realização de diversos ensaios nas dependências da Escola de Engenharia.

A professora Maria Terezinha Caruso, pela imprescindível ajuda na coleta dos espectros vibracionais e por sua paciência, calma e interesse no trabalho realizado nesta dissertação.

Ao professor Edward de Souza, pela ajuda na coleta dos espectros eletrônicos e por ter despendido uma boa parte do seu tempo na resolução de alguns problemas nesta coleta.

A professora Maria Irene Yoshida pela ajuda na coleta das curvas TG/DTG e DTA.

Ao Alexandre, Luciana e prof. Emílio do Departamento de Engenharia Química da UFMG pela ajuda em diversos ensaios eletroquímicos e de determinação de metais.

Ao professor Dagoberto Brandão Santos, Andréia e Patrícia Mara Trigueiro de Azevedo (Departamento de Eng. Mecânica / UFMG) pela ajuda na coleta de MEV, espectros de EDS e DRX.

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Química e Engenharia Química que me auxiliaram em análises, busca de artigos, documentação do doutorado e tantas outras tarefas que, sem eles, não teria realizado nenhuma.

A CAPES e CNPq por terem me cedido a bolsa de doutorado.

E, por fim, mas não menos importantes, a todos aqueles contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Vejo, ao final, que o doutorado não é o trabalho de um indivíduo, mas sim de uma coletividade. Meus mais sinceros agradecimentos.

“O cientista não estuda a natureza porque ela é útil; estuda-a porque se delicia com ela, e se delicia com ela porque ela é bela. Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la e, se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver.”

HENRI POINCARÉ

“A natureza reservou para si tanta liberdade que não a podemos nunca penetrar completamente com o nosso saber e a nossa ciência.”

JOHANN GOETHE

“Existe apenas um bem, o saber, e apenas um mal, a ignorância.”

SÓCRATES

LISTA DE ABREVIATURAS

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de raios-X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTC – Ditiocarbamato

DTG – Termogravimetria Diferencial

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva

ESI – Ionização por Nebulização Eletrônica

IRRAS – Espectroscopia no Infravermelho por Absorção e Reflexão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

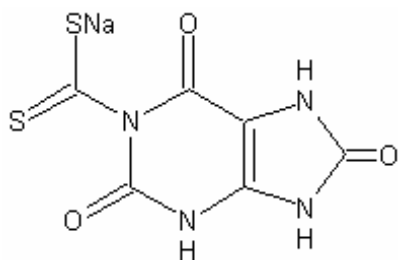
MS – Espectrometria de Massas

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

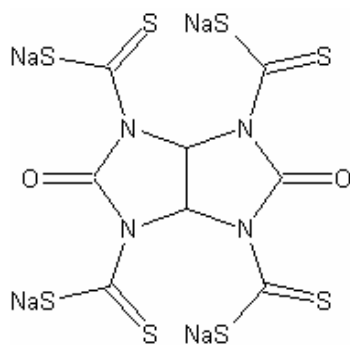
TG – Termogravimetria

FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRÉ-LIGANTES OBTIDOS

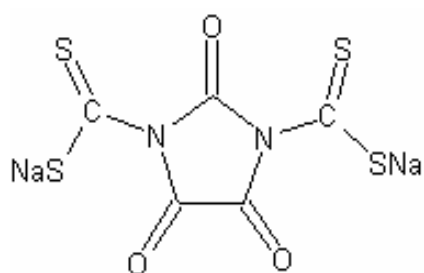
1 - DTC ÚRICO



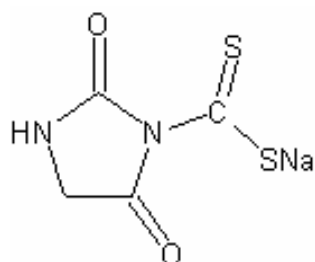
2 - DTC GLICOLURIL



3 - DTC PARABÂNICO



4 - DTC HIDANTOÍNA



RESUMO

Esta tese discute a síntese, estudo e aplicação como inibidores de corrosão de compostos com grupos ditiocarbamatos. Os ditiocarbamatos aqui estudados são derivados de quatro substâncias: glicoluril, ácido úrico, ácido parabânico e hidantoína. Os pré-ligantes foram sintetizados através de reação com CS_2 e NaOH , caracterizados por análise elementar (CHN) e espectroscopia vibracional no infravermelho, condutividade e apresentaram as seguintes estequiometrias: DTC glicoluril - $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_8$, DTC úrico - $\text{NaC}_6\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, DTC parabânico - $\text{Na}_2\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$, DTC hidantoína - $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Compostos de coordenação foram obtidos da síntese tradicional destes pré-ligantes com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mas não foi possível determinar a estequiometria desses compostos através de análise elementar (CHN) e absorção atômica. O problema foi atribuído à formação de diversos oligômeros. A síntese com moldagem por metal foi empregada e através desta foi possível determinar a estequiometria de seis compostos: Cu DTC glicoluril - $[\text{Cu}_4(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_6)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$, Cu DTC úrico $[\text{Cu}_6(\text{C}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_8)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_7](\text{NO}_3)_4$, Cu DTC parabânico - $[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, Cu DTC hidantoína - $[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7](\text{NO}_3)_2$, Pb DTC glicoluril - $[\text{Pb}_4(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_8)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{14}(\text{Pb}(\text{SH})_3)_2]$ e Pb DTC úrico - $[\text{Pb}_8(\text{C}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_8)_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Os compostos obtidos por ambas as sínteses foram caracterizados pelas espectroscopias vibracionais e eletrônicas. Os compostos obtidos pela síntese com moldagem por metal foram ainda caracterizados por espectroscopia de massas com ionização por nebulização eletrônica (ESI/ MS), termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e ressonância magnética de próton (^1H RMN).

Em um segundo momento deste trabalho estudou-se as propriedades dos pré-ligantes como inibidores de corrosão do bronze TM 23. Cálculos químicos quânticos usando o nível de teoria B3LYP relativo ao funcional de densidade foram empregados para se obter valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO importantes para se estudar a eficiência de um composto como inibidor. Ensaio gravimétricos e eletroquímicos (curvas de polarização e voltametria cíclica) foram empregados para se avaliar a eficiência de inibição destes pré-ligantes em solução e como filmes em solução de HNO_3 , NaCl e névoa salina. A superfície da liga de bronze e os produtos de corrosão formados foram estudados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS). Taxas de corrosão e eficiência de inibição foram calculadas através dos ensaios e os pré-ligantes se apresentaram como inibidores mistos. A formação dos filmes dos inibidores sobre o bronze foi estudada através de isotermas de adsorção, espectroscopia no infravermelho por absorção e reflexão (IRRAS) e voltametria cíclica. Os resultados mostraram que o modo de adsorção para os pré-ligantes é a adsorção química com exceção do DTC parabânico em meio salino e DTC hidantoína em ambos os meios. Os filmes consistem de compostos de coordenação. A reação dos pré-ligantes com o produto de corrosão do bronze paratacamita, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, em meio ácido, levou à formação de compostos de coordenação. O pré-ligante DTC úrico sofreu hidrólise neste meio e foi considerado como único pré-ligante não adequado como inibidor em meio ácido.

ABSTRACT

This thesis work is about dithiocarbamates compounds, their synthesis, study and application as corrosion inhibitors. The dithiocarbamates herein studied were synthesized from four substances: glycoluril, uric acid, parabanic acid and hydantoin. The pro-ligands were synthesized through reaction with CS₂ and NaOH, characterized via elemental analysis (CHN) and vibrational spectroscopy in the infrared, conductivity and they have the following stoichiometries: DTC glycoluril - Na₄C₈H₂N₄O₂S₈, DTC uric - NaC₆H₃N₄O₃S₂ · H₂O, DTC parabanic - Na₂C₅N₂O₃S₄, DTC hydantoin - NaC₄H₃N₂O₂S₂ · 3H₂O. Coordination compounds were synthesized through traditional synthesis with these pro-ligands and Cu(NO₃)₂·3H₂O, CuSO₄·5H₂O e Pb(NO₃)₂ but no reasonable stoichiometries were determined using results from elemental analysis and absorption spectroscopy. This problem was attributed to formation of various oligomers. Templated metal synthesis was utilized. Through this strategy was possible to determine the stoichiometry of six compounds: Cu DTC glycoluril - [Cu₄(C₇H₃N₄O₂S₆)(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂, Cu DTC uric [Cu₆(C₉N₄O₃S₈)₂(CH₃CH₂OH)₇](NO₃)₄, Cu DTC parabanic - [Cu₃(C₅N₂O₃S₄)₂(H₂O)₄](NO₃)₂, Cu DTC hydantoin - [Cu₃(C₅H₂N₂O₂S₄)₂(H₂O)₇](NO₃)₂, Pb DTC glycoluril - [Pb₄(C₈H₂N₄O₂S₈)(CH₃CH₂OH)₁₄(Pb(SH)₃)₂] and Pb DTC uric - [Pb₈(C₉N₄O₃S₈)₄(CH₃CH₂OH)₁₆(H₂O)₄]. The compounds synthesized through both strategies were characterized via vibrational and electronic spectroscopy. The compounds synthesized through templated metal synthesis were further characterized via electrospray mass spectroscopy (ESI/MS), thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG), differential thermoanalysis (DTA) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR).

After characterization of coordination compounds, it was started the study of these compounds as corrosion inhibitors of bronze TM 23. Quantum chemistry calculations were performed at B3LYP functional density level of theory. These calculations were done in order to obtain HOMO and LUMO energy values, important data to study inhibition efficiency. Weight loss tests and electrochemical essays (polarization curves and cyclic voltametry) were performed to measure inhibition efficiencies of these pro-ligands as films and in acid HNO₃ solution, NaCl solution and salt spray cabinet. Characterization of bronze surface and corrosion products were performed via scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion rates and inhibition efficiencies were calculated via these essays and the pro-ligands acted as mixed type inhibitors. The process of film formation were studied via adsorption isotherms, infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) and cyclic voltametry. The results showed that pro-ligands adsorbs on surface through chemisorption, except DTC parabanic in saline media and DTC hydantoin in both media. The films are made of coordination compounds. The reaction of pro-ligands with paratacamite, CuCl₂·3Cu(OH)₂, an usual bronze corrosion product, in acidic media, generates coordination compounds. The pro-ligand DTC uric was hydrolyzed in this acidic media and was considered inappropriate as bronze corrosion inhibitor in this media.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS _____	7
FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRÉ-LIGANTES OBTIDOS _____	8
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS _____	16
CAPÍTULO 1 - MATERIAIS E MÉTODOS _____	22
1.1 - SOLVENTES _____	23
1.2 - REAGENTES _____	23
1.3 - EXPERIMENTAL _____	24
1.3.1 - ANÁLISES ELEMENTARES _____	24
1.3.2 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL _____	24
1.3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS- X _____	24
1.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA _____	24
1.3.5 - ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA _____	24
1.3.7 - ANÁLISE TÉRMICA _____	25
1.3.8 - CONDUTIMETRIA _____	25
1.3.9 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA _____	25
1.3.10 - CÁLCULOS QUÍMICOS QUÂNTICOS _____	25
1.3.11 - PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO BRONZE TM 23 E ELETRODO DE TRABALHO _____	26
1.3.12 - OBTENÇÃO DOS FILMES SOBRE BRONZE TM 23 _____	26
1.3.13 - ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS _____	27
1.3.13.1 - FILMES OBTIDOS DA REAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES COM AS PLACAS DE BRONZE TM 23 _____	27
1.3.13.2 - PRÉ-LIGANTES INIBIDORES EM SOLUÇÃO _____	27
1.3.14 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR ABSORÇÃO E REFLEXÃO (IRRAS) _____	28
1.3.15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO _____	28
1.3.16 - ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA _____	28
1.3.17 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS: POLARIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA _____	28
INTRODUÇÃO DA PRIMEIRA PARTE: _____	30

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	30
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA PRIMEIRA PARTE	31
CAPÍTULO 2 – SÍNTESES	32
2.1 - SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES	34
2.1.1 –PRECURSORES DOS PRÉ-LIGANTES	34
2.1.1.1 – ÁCIDO PARABÂNICO	34
2.1.1.2 – GLICOLURIL	35
2.1.2 – PRÉ-LIGANTES	36
2.1.2.1 – DTC PARABÂNICO E DTC HIDANTOÍNA	36
2.1.2.2 – DTC ÚRICO E DTC GLICOLURIL	37
2.2 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	39
2.2.1 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O PRÉ-LIGANTE DTC PARABÂNICO E DTC HIDANTOÍNA	39
2.2.1.1 – SÍNTESE TRADICIONAL	39
2.2.1.2 – SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	40
2.2.1.3 – ANÁLISE ELEMENTAR	40
2.2.2 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O PRÉ-LIGANTE DTC GLICOLURIL E DTC ÚRICO	42
2.2.2.1 – SÍNTESE TRADICIONAL	42
2.2.2.2 – SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	42
2.2.2.3 – ANÁLISE ELEMENTAR	43
CAPÍTULO 3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA	46
3.1 -PRÉ-LIGANTES	48
3.1.1 - DTC PARABÂNICO	48
3.1.2 - DTC HIDANTOÍNA	50
3.1.3 - DTC GLICOLURIL	52
3.1.4 - DTC ÚRICO	54
3.2 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS POR SÍNTESE TRADICIONAL	56
3.2.1 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC PARABÂNICO	58
3.2.2 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC HIDANTOÍNA	60
3.2.3 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC GLICOLURIL	63
3.2.4 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC ÚRICO	65

3.3 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS POR SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL _____	69
3.3.1 - BANDAS DO GRUPO DITIOCARBAMATO _____	69
3.3.2 - BANDAS DE CARBONILA _____	72
3.3.3 - BANDAS DE NITRATO _____	72
3.3.5 - ESPECTROS ELETRÔNICOS _____	73
CAPÍTULO 4– ESPECTROSCOPIA DE ¹ H RMN _____	76
4.1 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO PARABÂNICO _____	77
4.2 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE HIDANTOÍNA _____	79
4.3 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE GLICOLURIL _____	80
4.4 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO ÚRICO _____	82
CAPÍTULO 5 – ESPECTROSCOPIA DE MASSAS DE IONIZAÇÃO POR NEBULIZAÇÃO ELETRÔNICA – ESI / MS _____	84
5.1 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO PARABÂNICO _____	86
5.2 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE HIDANTOÍNA _____	88
5.3 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE GLICOLURIL _____	91
5.4 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO ÚRICO _____	93
CAPÍTULO 6 – ANÁLISE TÉRMICA _____	96
INTRODUÇÃO DA SEGUNDA PARTE: ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO BRONZE _____	101
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA SEGUNDA PARTE _____	102
CAPÍTULO 7 – CÁLCULOS QUÍMICOS QUÂNTICOS PARA O ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DE CORROSÃO _____	103
7.1 - GEOMETRIAS OTIMIZADAS DAS MOLÉCULAS _____	104
7.2 - ENERGIA DOS ORBITAIS HOMO E LUMO E MOMENTOS DE DIPOLO _____	105
CAPÍTULO 8 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL _____	110
8.1 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL E GRAVIMÉTRICO _____	111
8.1.1 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL COM BRONZE REVESTIDO COM FILMES OBTIDOS DA REAÇÃO DESTES COM OS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES. _____	112
8.1.1.1 - ENSAIOS COM BRONZE TM 23 ANTES DOS ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL _____	112
8.1.1.2 - ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA _____	113
8.1.1.2.1 - BRONZE TM 23 SEM FILMES INIBIDORES _____	113

8.1.1.2.2 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC GLICOLURIL _____	116
8.1.1.2.3 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC ÚRICO _____	117
8.1.1.2.4 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC PARABÂNICO _____	119
8.1.1.2.5 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC HIDANTOÍNA _____	120
8.1.1.3 - ENSAIOS DE IMERSÃO TOTAL _____	122
8.1.1.3.1- BRONZE SEM FILMES INIBIDORES _____	122
8.1.1.3.2 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC GLICOLURIL _____	125
8.1.1.3.3 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC ÚRICO _____	129
8.1.1.3.4 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC PARABÂNICO _____	132
8.1.1.3.5 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC HIDANTOÍNA _____	135
8.1.2 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL COM OS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES EM SOLUÇÃO _____	138
8.2 – CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E DADOS DOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS _____	140
8.3 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS: CURVAS DE POLARIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA _____	142
8.3.1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS _____	143
8.3.1.1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO _____	143
8.3.3 - PRÉ-LIGANTE DTC ÚRICO _____	151
CAPÍTULO 9– ESTUDO DA FORMAÇÃO DOS FILMES _____	161
9.1 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO _____	162
9.1.2 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC GLICOLURIL _____	163
9.1.2.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$. _____	163
9.1.6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC HIDANTOÍNA _____	171
9.1.6.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$. _____	171
9.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR ABSORÇÃO E REFLEXÃO (IRRAS) _____	175

9.2.1 - FILME DTC GLICOLURIL _____	176
9.2.2 - FILME DTC ÚRICO _____	177
9.2.3 - FILME DE DTC PARABÂNICO _____	178
9.2.4 - FILME DTC HIDANTOÍNA _____	179
9.3 – VOLTAMETRIA CÍCLICA _____	180
9.3.1 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM ÁGUA DESTILADA _____	181
9.3.2 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL ⁻¹ DE DTC GLICOLURIL _____	181
9.3.3 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL ⁻¹ DE DTC ÚRICO _____	182
9.3.4 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL ⁻¹ DE DTC PARABÂNICO _____	182
9.3.5 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL ⁻¹ DE DTC HIDANTOÍNA _____	183
CAPÍTULO 10 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DA REAÇÃO ENTRE OS PRÉ-LIGANTES E PRODUTOS DE CORROSÃO DO BRONZE _____	184
RESUMO E CONCLUSÕES _____	189
REFERÊNCIAS _____	194
ANEXOS - PUBLICAÇÕES _____	199

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS

Os processos de corrosão de metais são problemas constantes no mundo contemporâneo, causando ônus em processos industriais e cotidianos ou ainda gerando situações de risco como a corrosão de pilares metálicos em pontes ou em fuselagens de aviões. Vários métodos são utilizados para controlar esses processos. Entre estes podemos citar: métodos baseados na modificação do meio corrosivo; métodos baseados na modificação do processo; métodos baseados na modificação do metal e métodos baseados nos revestimentos protetores¹.

O método a ser escolhido para o controle de um processo corrosivo depende, basicamente, do fator econômico. Métodos que causem grandes ônus além dos já causados pelo próprio processo corrosivo costumam não serem utilizados. É importante balancear a eficiência do método de controle com os gastos do mesmo em relação aos gastos dos processos de corrosão.

Um dos métodos que satisfaz bem estes quesitos é o baseado na modificação do meio corrosivo através do uso de inibidores de corrosão. “Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.”¹

Os inibidores de corrosão podem ser classificados pelo seu comportamento como inibidores catódicos (reprimem as reações catódicas fornecendo íons metálicos que reagem com os produtos das reações catódicas nos metais formando produtos insolúveis), inibidores anódicos (seguem o mesmo mecanismo dos catódicos só que fornecendo ânions que reagem com os íons metálicos produzidos no processo corrosivo) e inibidores de adsorção (atuam como filmes que impedem o contato entre o metal e o meio corrosivo).

A concentração de um inibidor também é um parâmetro importante a ser observado em sua aplicação. Cada inibidor possui uma faixa de concentração na qual ele atua de forma eficiente no processo corrosivo. Abaixo dessa faixa o inibidor não retarda ou interrompe adequadamente o processo corrosivo e, acima dessa faixa, o inibidor pode sofrer fortes interações intermoleculares entre suas próprias moléculas o que leva à dissolução do filme inibidor por este formado².

¹ GENTIL, 2003

² ISMAIL, 2007

Entre as substâncias escolhidas para serem usadas como inibidores de corrosão temos principalmente compostos que contenham S, O e N nas suas estruturas e ou os grupos C=S (tiona), C=O (carbonila) e NH (amina). Estes compostos são mais utilizados como inibidores de adsorção e têm apresentado grandes eficiências de inibição principalmente os que possuem grupos tiona em suas estruturas³. 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. Este processo ocorre nos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e será mais favorecida quanto menor for a diferença de energia entre estes³. A teoria dos ácidos e bases duros e macios considera que substâncias com baixas energias de diferença LUMO-HOMO atuam como bases macias que reagem com os metais neutros, das ligas metálicas, que atuam como ácidos macios⁴.

Entre os compostos que preenchem estruturalmente as condições discutidas e que têm sido empregados como inibidores de corrosão^{5,6} estão os ditiocarbamatos. Além dessas condições, alguns ditiocarbamatos se mostraram capazes de reagir com metais neutros e formar compostos de coordenação⁷. Desse modo eles podem formar filmes inibidores, constituídos por compostos de coordenação, pela reação direta com metais e ligas metálicas. Além da reação com metais neutros, os ditiocarbamatos podem reagir com os produtos de corrosão e removê-los das peças metálicas auxiliando em suas limpezas.

Os ditiocarbamatos são compostos descobertos durante o estudo da química dos organosulfurados. Os carbamatos são meio-amidas do ácido carbônico e os ditiocarbamatos são meio-amidas do ácido ditiocarbâmico. Eles são obtidos pela reação do dissulfeto de carbono com uma base alcalina e uma amina secundária⁸. A fórmula geral para um ditiocarbamato está na figura 1. Nesta figura R₁ e R₂ podem ser iguais e M representa um metal qualquer:

³ FANG, 2002

⁴ HASANOV, 2007

⁵ BABIĆ-SAMARDŽIJA, 2005.

⁶ MARTINEZ, 2006.

⁷ TETSUMI, 1986

⁸ SHARMA, 1986.

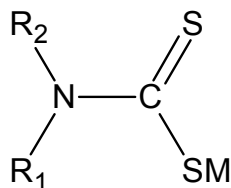


Figura 1 – Fórmula genérica de um ditiocarbamato.

A química de coordenação desses compostos é bem versátil, sendo capazes de formar compostos de coordenação com a maioria dos metais⁹.

Visando empregar ditiocarbamatos como inibidores de corrosão, este trabalho teve como objetivo principal sintetizá-los como pré-ligantes polidentados. Sintetizar moléculas que possuem mais de um grupo ditiocarbamato deve aumentar sua eficiência de inibição pelos motivos citados anteriormente.

Para obter ditiocarbamatos polidentados buscou-se moléculas precursoras que possuíssem em suas estruturas mais de uma amina secundária. Entre estas moléculas escolhidas estão o ácido parabânico, hidantoína, glicoluril e ácido úrico (figura 2).

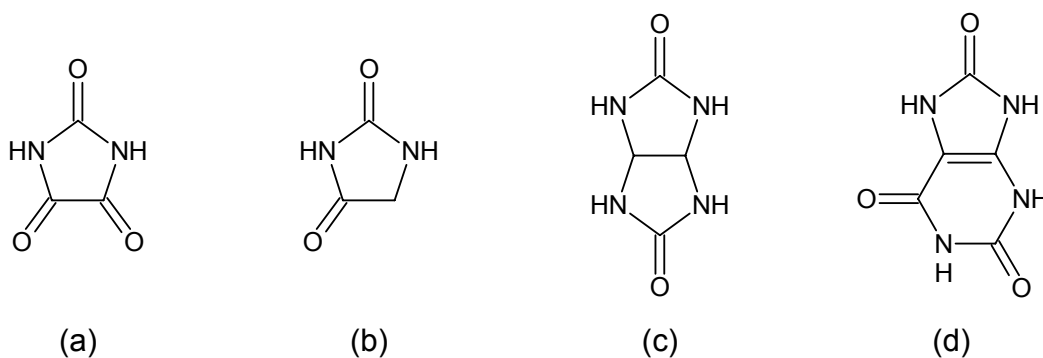


FIGURA 2- Moléculas precursoras dos pré-ligantes sintetizados: (a) ácido parabânico, (b) hidantoína, (c) glicoluril e (d) ácido úrico

Compostos de coordenação foram, então, obtidos da funcionalização dos precursores acima com grupos ditiocarbamatos e da reação destes últimos com metais. Na formação de filmes entre estes pré-ligantes inibidores e o metal ou liga metálica a ser protegida formam-se compostos de coordenação. Estudar os compostos de coordenação formados constitui em uma

⁹ COUCOUVANIS, 1979.

fonte de dados para conhecer a sua estrutura e a dos compostos formados entre estes pré-ligantes e os metais protegidos e seus produtos de corrosão.

A química de compostos de coordenação com pré-ligantes ditiocarbamatos com mais de um grupo funcional não é muito comum na literatura. Recentemente diversos autores^{10, 11, 12} estudaram ditiocarbamatos polifuncionais e conseguiram sintetizar compostos de coordenação pela estratégia de síntese com moldagem por metal que faz parte do conjunto de reações de automontagem¹³, “processo no qual vários componentes se ligam, no equilíbrio, para formar um determinado produto em alto rendimento.” No caso da moldagem por metal ocorre a formação de um composto de coordenação termodinamicamente estável se no meio reacional no qual se sintetiza o pré-ligante está presente também o metal a ser coordenado. A reação se torna estereoseletiva e favorece a formação de um único produto.

Em vista desta discussão, a síntese dos compostos de coordenação neste trabalho também se torna foco de pesquisa. Sintetizar os compostos através de síntese tradicional (adição de uma solução do pré-ligante a uma solução de um sal do metal a ser coordenado) e através de síntese com moldagem por metal, torna-se um ponto de discussão assim como a caracterização dos compostos formados nestas duas estratégias.

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos como a síntese de pré-ligantes de ditiocarbamatos que possam ser empregados como inibidores de corrosão do bronze em HNO_3 10^{-2} e NaCl 5%; a síntese de compostos de coordenação destes pré-ligantes com metais presentes na liga metálica a ser estudada sua proteção e determinação da eficiência e mecanismo de inibição destes pré-ligantes.

A liga metálica a ser estudada neste trabalho é a liga de bronze TM 23 (72% Cu / 15% Pb / 5% Sn / 8% Zn). Os compostos de coordenação a serem estudados são os compostos de Cu(II) e Pb(II), elementos majoritários na liga de bronze e responsáveis pelos principais produtos de corrosão.

¹⁰ UPPADINE, 2001

¹¹ LAI, 2001

¹² WILTON-ELY, 2005

¹³ JONES, 2002

Para facilitar a leitura desta tese, a mesma foi dividida em duas partes: a primeira parte trata da síntese e caracterização dos pré-ligantes e seus compostos de coordenação com Cu(II) e Pb(II) e a segunda parte trata dos ensaios para o estudo da eficiência e mecanismo de inibição.

CAPÍTULO 1 - MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 - SOLVENTES

Acetona (Synth)

Etanol (Synth)

Dimetilformamida (Synth)

1.2 - REAGENTES

Ácido clorídrico (Synth)

Ácido Nítrico (Synth)

Ácido oxálico (Cinética Química)

Ácido úrico (Acros)

Carbonato de potássio (Strem)

Cloreto de sódio (Synth)

Dissulfeto de carbono (Fluka)

Glioxal (Vetec)

Hidantoína (Acros)

Hidróxido de sódio (Merck)

Nitrato de chumbo(II) (Allied Chemical)

Nitrato de cobre(II) triidratado (Synth)

Sulfato de cobre(II) pentaidratado (Quimex)

Uréia (Synth)

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

1.3 - EXPERIMENTAL

1.3.1 - ANÁLISES ELEMENTARES

Carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados utilizando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400 no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e os metais foram dosados por absorção atômica, utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica Hitachi Z-8200, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.2 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Os espectros foram registrados na região de 4000 a 370 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho Perkin – Elmer Spectrum GTX FTIR. Os experimentos foram feitos em pastilhas de KBr no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS- X

Os espectros de raios-x foram feitos em um difratômetro Rigaku Geigerflex 2037, no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL – JSM 5410 no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.5 - ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Os espectros de fluorescência de raios-x por energia dispersiva foram registrados em um microscópio eletrônico JEOL – JSM 35C no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.6 – ESPECTROSCOPIA DE MASSAS DE IONIZAÇÃO POR NEBULIZAÇÃO ELETRÔNICA

Os espectros de massas de ionização por nebulização eletrônica – ESI / MS foram registrados em um espectrômetro Micromass Q-ToF no modo positivo no Thomson Mass Spectrometry Laboratory do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

1.3.7 - ANÁLISE TÉRMICA

As curvas TG (Termogravimetria), DTG (Termogravimetria Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial) foram registradas utilizando-se uma termobalança NETZSCH STA 409EP e uma termobalança Shimadzu TGA 50H no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. A termobalança NETZSCH fez a análise simultânea da TG/DTG e DTA. A termobalança Shimadzu fez a análise simultânea da TG/DTG. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera oxidante de ar, com um fluxo de 50 e 100 mLmin⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

1.3.8 - CONDUTIMETRIA

Os ensaios de condutimetria foram feitos em um Condutivímetro Analion C 708 no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.9 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros eletrônicos foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi U2010 (soluções) e um espectrômetro UV Spec 2401 Shimadzu (sólidos). Os experimentos foram feitos em soluções de água e etanol utilizando-se celas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.10 - CÁLCULOS QUÍMICOS QUÂNTICOS

Os cálculos foram realizados usando o software Gaussian03W¹⁴. As moléculas dos pré-ligantes foram modeladas no software GaussView 3.0. As moléculas foram modeladas sem os íons de Na.

¹⁴ FRISCH, 2003.

O nível de teoria usado foi o método da teoria do funcional de densidade (TFD). A teoria do funcional de densidade assume que a energia de uma molécula pode ser determinada pela densidade eletrônica¹⁵. O funcional de densidade especificamente usado foi o B3LYP (híbrido de troca de Becke três parâmetros e o funcional de correlação não-local LYP de Lee, Yang e Parr). Este nível de teoria tem sido utilizado com sucesso em métodos para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão^{16,17,18}. Junto com este nível de teoria foi usada a função de base 6-311G. Uma função de base é uma função usada para descrever o formato dos orbitais¹².

1.3.11 - PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO BRONZE TM 23 E ELETRODO DE TRABALHO

As placas de bronze foram lixadas em lixas d'água de 200 a 1500 mesh e posteriormente polidas em pasta diamantada até apresentarem uma superfície especular. Após o polimento foram lavadas com acetona em ultrassom por 5 minutos e secas em algodão. Cada placa foi pesada em uma balança analítica de 5 casas decimais. As medidas das suas dimensões foram realizadas e a área calculada.

O eletrodo de trabalho foi construído pelo corte do bronze TM 23 até que o mesmo tivesse um formato retangular com base de 1 cm² e largura de 3 cm. Esta peça foi soldada a um fio de cobre e recoberto com resina epóxi (araldite™) deixando exposta a base de 1 cm² e a ponta do fio de cobre para ser ligado ao potenciostato. A base a ser exposta do eletrodo foi polida como descrito acima.

1.3.12 - OBTENÇÃO DOS FILMES SOBRE BRONZE TM 23

Os filmes, para ensaios gravimétricos, foram obtidos pela imersão de placas de bronze TM 23, após o tratamento citado no item 1.3.10, em uma solução de cada pré-ligante a uma concentração de 10⁻² molL⁻¹ por um período de 24 h, exceto para o pré-ligante DTC glicoluril que apresentou um filme visível macroscopicamente após 2 h de imersão.

Os filmes obtidos sobre o eletrodo de trabalho seguiram o mesmo procedimento descrito acima.

¹⁵ YOUNG, 2001.

¹⁶ JU, 2007.

¹⁷ HASANOV, 2007.

¹⁸ ASHRY, 2006.

1.3.13 - ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

1.3.13.1 - FILMES OBTIDOS DA REAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES COM AS PLACAS DE BRONZE TM 23

As peças, em duplicata e após os tratamentos dos itens 1.3.10 e 1.3.11, foram imersas em dois meios agressivos¹⁹: H₂SO₄ e HNO₃ a 0,05 molL⁻¹ sem agitação e aeradas por um período de 720 h.

Após este período as placas foram retiradas dos meios corrosivos e imersas²⁰, por 5 minutos, em uma solução HCl – H₂O 1:2. Foram lavadas com água destilada, secas com algodão e pesadas.

1.3.13.2 - PRÉ-LIGANTES INIBIDORES EM SOLUÇÃO

Foram preparadas seis soluções, 25 mL cada, com cinco diferentes concentrações de cada inibidor para as placas. O primeiro meio em todas as situações não possuía o inibidor. Os demais meios apresentaram concentrações crescentes de cada inibidor. As faixas de concentrações dos inibidores variaram para cada inibidor pois cada um apresentou diferentes eficiências de inibição. As faixas de concentração utilizadas estão descritas no capítulo referente aos ensaios gravimétricos.

Dois meios agressivos foram estudados: um meio com ácido oxidante (HNO₃ 10⁻¹ molL⁻¹) e um meio salino (NaCl 5% p/v).

As placas, após o tratamento explicado no item 1.3.10, foram imersas, com agitação, nas 6 soluções aeradas, a 25° C, de cada um dos meios agressivos com diferentes concentrações dos inibidores.

As placas imersas em soluções de HNO₃ 10⁻¹ molL⁻¹ ficaram nesse meio durante 1 h. As placas imersas em solução de NaCl 5% p/v ficaram durante 24 h. A diferença no tempo de imersão foi devida às diferentes taxas de corrosão nos meios que permitem variações de massa que podem ser medidas sem ambigüidade na balança analítica empregada no ensaio.

¹⁹ BRUNORO, 2001

²⁰ NORMA ASTM G1-81

Ao final de cada ensaio as placas foram removidas dos meios, lavadas com água destilada e imersas, por três minutos, em uma solução HCl – H₂O 1:2, de acordo com a norma técnica ABNT NBR 6210. As placas foram lavadas novamente com água destilada, secas com algodão e pesadas novamente.

Todos os experimentos foram feitos em triplicata obtendo-se uma média final.

1.3.14 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR ABSORÇÃO E REFLEXÃO (IRRAS)

Espectros vibracionais no infravermelho de absorção e reflexão (IRRAS) foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Perkin – Elmer Spectrum GTX FTIR na região de 4000 a 370 cm⁻¹, utilizando-se um porta amostra para reflexão especular. Os espectros foram coletados das placas de bronze revestidas com os filmes obtidos de acordo com o item 1.3.11 e após os ensaios de corrosão. Os experimentos foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

1.3.15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas com os dados de eficiência de inibição oriundos dos ensaios gravimétricos.

1.3.16 - ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Os ensaios de câmara de névoa salina e câmara úmida foram realizados em um equipamento Corrotest – Modelo CA-680 – Druckman no Laboratório de Corrosão do departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG.

Os ensaios foram realizados por um período de 1000 h para o bronze TM 23 sem filmes inibidores e por um período de 172 h para o bronze revestido com os filmes. Os tempos foram diferentes devido a problemas com o funcionamento do equipamento.

1.3.17 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS: POLARIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA

As curvas de polarização e voltamogramas cíclicos foram coletados numa célula eletroquímica de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (liga de bronze TM 23), um eletrodo de referência (Ag / AgCl) e um contra eletrodo (longo fio enrolado de platina).

Dois tipos de ensaios foram realizados: obtenção das curvas de polarização em soluções de HNO_3 com diferentes concentrações do pré-ligante e obtenção da curva de polarização da liga de bronze TM 23 revestida com o filme obtido da reação desta com o pré-ligante.

Para o ensaio com as soluções ácidas com o pré-ligante dissolvido preparou-se seis soluções de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Adicionou-se o pré-ligante à cinco soluções em diferentes concentrações: 25, 50, 100, 200 e 300 ppm. A sexta solução não continha o pré-ligante para se obter a curva de polarização da liga metálica no meio ácido.

Para se coletar os dados das curvas de polarização os eletrodos foram imersos nas soluções, descritas anteriormente, aeradas e sem agitação. A coleta iniciou após o potencial de corrosão ser alcançado. Isto foi observado quando o potencial se manteve constante sem variações maiores que 5 mV por mais de 5 minutos. As curvas foram coletadas em triplicata. A faixa do potencial estudada dependeu de cada potencial de corrosão medido, variando 250 mV em torno deste potencial. A velocidade de varredura foi de 1 mVs^{-1} .

Os voltamogramas foram coletados em 4 ciclos na faixa de -1,2 a 0,5 V a uma velocidade de 100 mVs^{-1} para o bronze TM 23 e para placas desta liga revestidas com os filmes obtidos da reação com cada um dos pré-ligantes sintetizados.

Foram coletados, também, voltamogramas cíclicos do eletrodo de bronze TM 23 imerso em soluções $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ dos pré-ligantes para a deposição eletroquímica dos filmes. Estes foram coletados em 4 ciclos na faixa de -0,8 a 0,3V a uma velocidade de 50 mVs^{-1} . As soluções para obtenção dos filmes foram soluções $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de cada um dos quatro pré-ligantes. Ainda foi obtido, por motivo de comparação, o voltamograma do eletrodo de trabalho imerso apenas em água destilada.

Os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, eficiência de proteção do inibidor) foram obtidos pela extrapolação da reta de Tafel utilizando o software Microcal TM Origin® versão 6.0. Esta extrapolação foi realizada apenas no trecho catódico em todos os experimentos pois o trecho anódico não apresentou trechos lineares. Este trecho foi composto pois apresentou variações de potencial que podem ser atribuídas a processos eletroquímicos com os diferentes metais presentes na liga de bronze TM 23.

***INTRODUÇÃO DA PRIMEIRA PARTE:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-
LIGANTES E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO***

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA PRIMEIRA PARTE

A primeira parte deste trabalho tem como objetivo discutir as sínteses e caracterização dos pré-ligantes de ditio-carbamatos e os compostos de coordenação obtidos. Os compostos de coordenação foram sintetizados por duas estratégias de síntese: síntese tradicional e síntese com moldagem por metal.

Como será logo discutido, obteve-se diversos oligômeros de compostos de coordenação através da primeira estratégia de síntese, enquanto que estruturas mais organizadas foram obtidas da segunda estratégia. Desse modo os métodos de caracterização foram mais empregados para os compostos obtidos pela síntese com moldagem por metal. As análises elementar, vibracional e eletrônica foram comuns aos compostos obtidos pelas duas estratégias de síntese. Os ensaios de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , Espectrometria de Massas de Ionização por Nebulização Eletrônica (ESI / MS) e Análise Térmica (TG – Termogravimetria, DTG – Termogravimetria Diferencial e DTA – Análise Térmica Diferencial) foram realizados apenas para os compostos de coordenação obtidos por síntese com moldagem por metal.

CAPÍTULO 2 – SÍNTESIS

Foram sintetizados 14 compostos: 2 precursores, 4 pré-ligantes e 8 compostos de coordenação. Os precursores são o ácido parabânico e o glicoluril. Os pré-ligantes são os seguintes compostos: DTC (ditiocarbamato) úrico, DTC parabânico, DTC hidantoína e DTC glicoluril. Os compostos de coordenação são compostos de Cu(II) e Pb(II) com cada um dos pré-ligantes. Estes metais foram escolhidos pois estão em concentrações majoritárias na liga de bronze TM 23 e estão presentes nos principais produtos de corrosão formados, como será mostrado no capítulo 8. Os outros metais, Zn e Sn, estão presentes na liga mas não formam produtos de corrosão em concentrações significativas.

Duas estratégias foram realizadas. A primeira foi a síntese dos pré-ligantes, compostos com a função ditiocarbamato, a partir de precursores que possuíam mais de um grupo amino secundário (ácido úrico, ácido parabânico, glicoluril e hidantoína) e, depois, a reação destes com sais de Cu(II) e Pb(II) para obtenção dos compostos de coordenação. Nas sínteses dos pré-ligantes DTC parabânico e DTC Glicoluril foi necessário, inicialmente, sintetizar os precursores.

A segunda estratégia foi a síntese em um frasco (one-pot synthesis) que consiste em se obter os pré-ligantes e compostos de coordenação em uma única reação. Estas reações também são conhecidas como reações com moldagem por metal²¹. Esta segunda estratégia foi adotada pois a síntese tradicional levou à formação de compostos de difícil determinação da estequiometria. Estes compostos também se mostraram muito sensíveis às diversas variáveis reacionais. A síntese com moldagem por metal levou a obtenção de estruturas, na maioria dos casos, nas quais a estequiometria foi melhor determinada. Estes resultados eram esperados pois os pré-ligantes sintetizados possuem mais de um sítio de coordenação o que lhes permitem várias combinações com os íons metálicos. Surgem, da síntese tradicional, diversos oligômeros que dificultam a determinação da estequiometria. Ao se realizar uma síntese com moldagem por metal o produto termodinâmico mais estável é favorecido e obtém-se esta espécie em maiores rendimentos¹⁸. No decorrer deste capítulo observaremos os dados obtidos das análises elementares e como os mesmos permitem uma determinação da estequiometria para os compostos obtidos da síntese com moldagem por metal.

²¹ JONES, 2002.

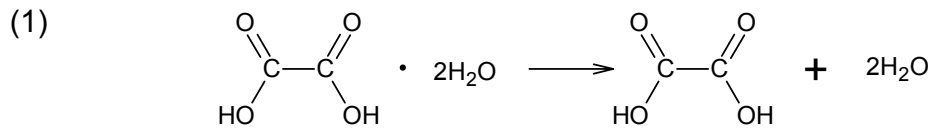
2.1 - SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES

2.1.1 –PRECURSORES DOS PRÉ-LIGANTES

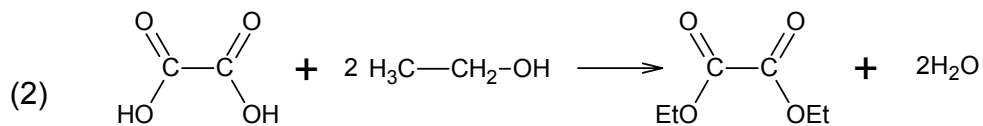
2.1.1.1 – ÁCIDO PARABÂNICO

A síntese do ácido parabânico DTC foi iniciada com a síntese do precursor, ácido parabânico.

12g de ácido oxálico diidratado foram aquecidos em estufa a 100°C por 12 horas para que ocorresse a formação do ácido oxálico anidro (Equação 1).

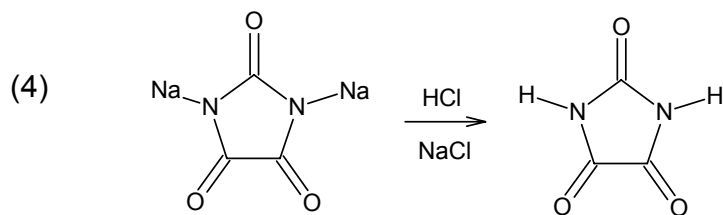
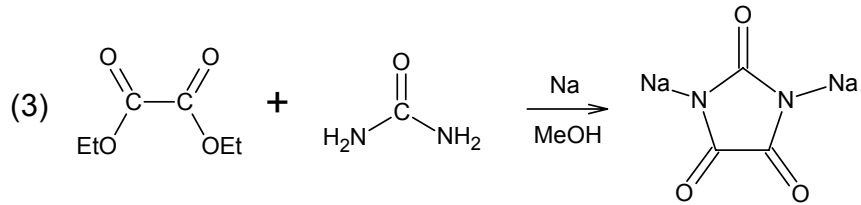


10g de ácido oxálico anidro foram transferidos para um balão de fundo redondo e a estes foram adicionados 120mL de etanol anidro. O balão foi conectado a um extrator de Soxhlet, no qual foi colocado K₂CO₃ anidro (para remoção de H₂O formada), e a um condensador. O sistema foi aquecido por 10 horas, mantido sob refluxo, a 125°C. O produto obtido foi transferido para um rotavapor e o álcool em excesso foi separado por evaporação (Equação 2). Obteve-se 12mL de oxalato de etila.



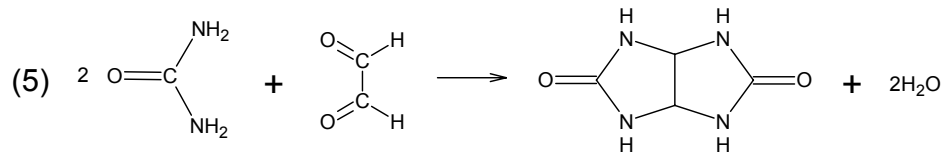
7,4mL do oxalato de etila sintetizado foram transferidos, lentamente (1 gota a cada 2min), para um balão no qual havia 3,4g de uréia e CH₃ONa (metóxido de sódio) (Equação 3) (previamente obtido pela adição de 2,6g de sódio metálico em 96,1mL de metanol em banho de gelo com agitação) ocorrendo a formação de um precipitado branco. Após 1 hora de agitação adicionou-se, lentamente, 11,3mL de HCl concentrado (Equação 4). O resíduo final foi filtrado e lavado com metanol recolhendo-se o solvente junto com o sobrenadante. A solução do sobrenadante foi levada para um rotavapor para remoção do metanol à pressão reduzida, obtendo-se um

sólido (ácido parabânico) que foi recristalizado em água quente. O composto foi caracterizado por suas bandas características no espectro vibracional (anexo 1) e ponto de fusão.



2.1.1.2 – GLICOLURIL

Em 10,5mL de água, a 90⁰C e sob agitação, adicionou-se 5g de uréia e 6,0mL de glicolal a 40% (solução aquosa) (Equação 5). Monitorou-se o pH do sistema com o auxílio de um pHmetro e adicionou-se, sempre que necessário, HCl concentrado para manter o pH na faixa de 1,5 a 2,0. O sistema foi mantido em agitação por 30min e filtrou-se o precipitado formado, lavando-se o mesmo com água. O precipitado foi recristalizado em 200mL de água.



O composto foi caracterizado por suas bandas características no espectro vibracional (3209, 2847, 1764, 1684, 1507, 1410, 1338, 1249, 1128, 996, 891 e 734 cm⁻¹) e ponto de fusão.

2.1.2 – PRÉ-LIGANTES

A síntese de ditiocarbamatos consiste na reação de uma amina secundária com CS_2 e uma base²². Nesse trabalho procurou-se a reação de compostos que possuíssem mais de um grupo amino secundário com CS_2 e uma base. Estes compostos foram ciclos com dois grupos NH (ácido parabânico e hidantoína) e ciclos com quatro grupos NH (ácido úrico e glicoluril).

2.1.2.1 – DTC PARABÂNICO E DTC HIDANTOÍNA

A obtenção de pré-ligantes ditiocarbamatos foi realizada através da reação de 0,03 mols do precursor (ácido parabânico ou hidantoína), dissolvidos em 20mL de DMF (dimetilformamida), com 0,06 mol de NaOH (em excesso) e 0,06 mol de CS_2 (em excesso). O sistema foi mantido por agitação por 48 horas. Após esse período o precipitado foi separado do sobrenadante (de cor laranja) por centrifugação, lavado inicialmente com DMF e depois com acetona. Os compostos foram secos à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

A purificação deles foi realizada através da dissolução dos mesmos em uma quantidade de água suficiente para formar uma solução saturada. Após o preparo dessa solução adicionou-se acetona até que houvesse a formação de um precipitado²³. Os precipitados foram filtrados e secos à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

Os dados da análise elementar para o composto DTC parabânico e DTC hidantoína estão listados na tabela 1. A análise dessas composições leva a proposição de que o composto DTC parabânico foi obtido com dois grupos ditiocarbamato ($\text{Na}_2\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$) e o composto DTC hidantoína com um grupo ditiocarbamato e 3 moléculas de H_2O ($\text{NaC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

²² COUCOVANIS, 1979.

²³ AMAREGO, 1996.

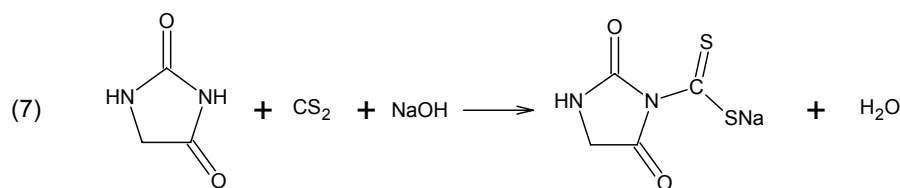
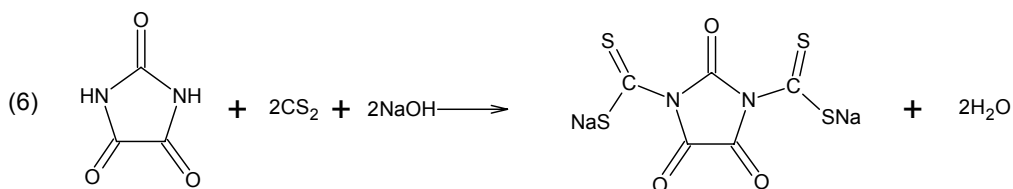
Tabela 1 - Dados experimentais e calculados da análise elementar dos compostos DTC parabânico e DTC hidantoína.

COMPOSTO*	CARBONO		HIDROGÊNIO		NITROGÊNIO	
	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)
DTC PARABÂNICO Na ₂ C ₅ N ₂ O ₃ S ₄ (310)	19,35	20,27	0,00	0,93	9,03	9,13
DTC HIDANTOÍNA NaC ₄ H ₃ N ₂ O ₂ S ₂ · 4H ₂ O (270)	17,78	17,96	4,10	2,86	10,37	10,42

* Valores de massa molar, em g mol⁻¹, entre parênteses

As reações das sínteses desses compostos, de acordo com os dados da análise elementar, estão representadas nas equações 6 e 7. Na equação de síntese do DTC hidantoína propôs-se a substituição ocorrendo no grupo amino mais próximo dos oxigênios que, por efeito indutivo, diminuem a densidade eletrônica desse átomo de nitrogênio tornando-o mais suscetível a um ataque nucleofílico.

Obteve-se o rendimento de 30,9% de DTC parabânico e 32,9% de DTC hidantoína.



2.1.2.2 – DTC ÚRICO E DTC GLICOLURIL

A obtenção dos pré-ligantes ditiocarbamatos, tendo como precursores o ácido úrico e o glicoluril (precursores com quatro grupos amino) foi realizada através da reação de 3,5 mmol do precursor (ácido parabânico ou hidantoína), dissolvidos em 20mL de DMF (dimetilformamida), com 14 mmol de NaOH e 14 mmol de CS₂. O sistema foi mantido por agitação por 48 horas. Após esse período o precipitado obtido foi separado do sobrenadante (de cor alaranjada) por

centrifugação, lavado inicialmente com DMF e depois com acetona e etanol. Os compostos foram secos à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

A purificação do DTC glicoluril foi realizada através da dissolução deste em uma quantidade de água suficiente para formar uma solução saturada. Após o preparo dessa solução adicionou-se acetona até que houvesse a formação de um precipitado. O precipitado foi filtrado e seco à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

A purificação do DTC úrico foi realizada através da sua recristalização em uma quantidade pequena de água.

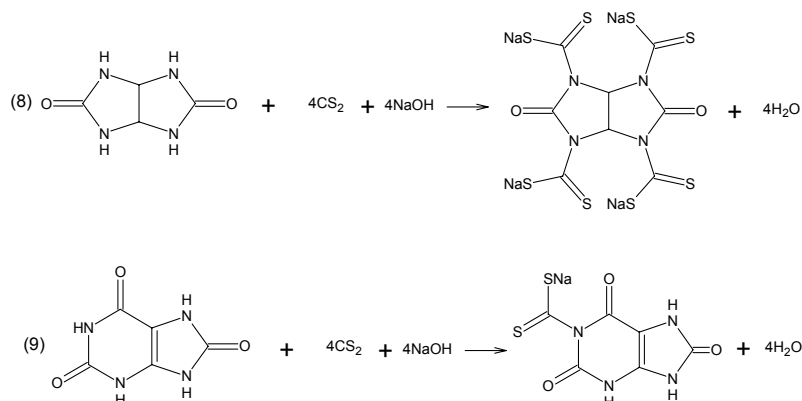
Os dados obtidos da análise elementar para o composto DTC glicoluril e DTC úrico estão listados na tabela 2. A análise dessas composições leva a proposição de que o composto DTC úrico foi obtido com um grupo ditiocarbamato e 1 molécula de H₂O (NaC₆H₃N₄O₃S₂ · H₂O) e o composto DTC glicoluril com quatro grupos ditiocarbamato (Na₄C₈H₂N₄O₂S₈). A comparação das composições calculadas e experimentais estão na tabela 2.

Tabela 2 - Dados experimentais e calculados da análise elementar dos compostos DTC úrico e DTC glicoluril.

COMPOSTO*	CARBONO		HIDROGÊNIO		NITROGÊNIO	
	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)
DTC ÚRICO NaC ₆ H ₃ N ₄ O ₃ S ₂ · H ₂ O (284)	25,35	25,83	1,77	1,68	19,71	20,05
DTC GLICOLURIL Na ₄ C ₈ H ₂ N ₄ O ₂ S ₈ (534,12)	17,97	17,50	0,38	0,24	10,48	10,42

* Valores de massa molar, em g mol⁻¹, entre parênteses

As reações das sínteses desses compostos, de acordo com os dados da análise elementar, estão representadas nas equações 8 e 9. Na equação de síntese do DTC úrico propôs-se a substituição ocorrendo no grupo amino mais próximo dos oxigênios que, por efeito indutivo, diminuem a densidade eletrônica desse átomo de nitrogênio tornando-o mais suscetível a um ataque nucleofílico.



Obteve-se o rendimento de 83,7% de DTC úrico e 78% de DTC glicoluril.

2.2 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação foram obtidos pela reação dos pré-ligantes com sais dos metais Cu(II) e Pb(II). Estes metais estão presentes em maior concentração na constituição de ligas de bronze e, principalmente, na liga de bronze comercial TM 23, que é objeto desse estudo.

Os sais dos metais usados foram o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. As estratégias utilizadas, como discutido anteriormente, foram a síntese tradicional, através da adição do pré-ligante ao sal do metal e a síntese com moldagem por metal, através da adição em um só frasco de todos os reagentes necessários para a síntese do pré-ligante e do composto de coordenação.

2.2.1 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O PRÉ-LIGANTE DTC PARABÂNICO E DTC HIDANTOÍNA

2.2.1.1 – SÍNTESE TRADICIONAL

A síntese desses compostos foi realizada através da reação de 0,07 mmol, dissolvidos em 5 mL de H_2O do pré-ligante DTC parabânico com 0,14 mmol do sal do metal apropriado dissolvidos em 5 mL de H_2O . Formou-se imediatamente um precipitado e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. Os precipitados foram centrifugados e lavados com água 5 vezes e secos à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para os compostos com o pré-ligante DTC hidantoína, alterando as quantidades dos reagentes para 0,7 mmol do pré-ligante com 0,7mmol do sal do metal apropriado.

2.2.1.2 – SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL

A síntese desses compostos foi realizada através da adição de 4,4 mmol do precursor, ácido parabânico ou hidantoína em cada síntese, a 8,3 mmol de CS₂ e 8,75 mmol de NaOH em 75 mL de etanol sob agitação e à temperatura ambiente. Após 1 h de reação, adicionou-se 8,75 mmol do sal do metal apropriado. Após esta adição formou-se um precipitado para cada composto. O sistema foi mantido sob agitação por mais 2 h. Após este período o precipitado foi filtrado e lavado com água e etanol em pequena quantidade pois alguns compostos apresentaram uma solubilidade significativa nestes solventes. O composto de Cu(II) obtido a partir do ácido parabânico é verde e o obtido a partir de hidantoína é amarelo. Os compostos obtidos com Pb(II) são cinza claros. Os compostos filtrados foram secos à pressão reduzida e armazenados sob baixa temperatura, 10 °C, pois mostraram serem instáveis à temperatura ambiente. Os mesmos se decompõem no período médio de 2 semanas se armazenados à temperatura ambiente.

2.2.1.3 – ANÁLISE ELEMENTAR

Através dos dados da análise elementar só foi possível determinar a estequiometria dos compostos de coordenação obtidos com Cu(II) através da síntese com moldagem por metal. Não foi possível determinar a estequiometria dos compostos obtidos com Pb por qualquer uma das estratégias pois nenhuma estrutura proposta apresentou composições semelhantes às experimentais.

Para os compostos com Cu(II) pode-se propor as estruturas representadas nas figuras 3 e 4 aos compostos obtidos. Os valores obtidos da análise elementar que permitiram propor estas estruturas estão na tabela 4 para os compostos obtidos a partir do precursor parabânico e na tabela 5 para o precursor hidantoína. Os dados referentes aos compostos obtidos por síntese tradicional também estão nesta tabela. Pode-se observar que há uma grande diferença nos teores quando se obtém os compostos pelas diferentes estratégias o que suporta novamente a

proposta de que a síntese tradicional levou à formação de diversos oligômeros enquanto que a síntese com moldagem por metal levou à formação majoritária de um composto específico. O modo de coordenação dos compostos está sendo proposto como monodentado, o que será melhor discutido no capítulo 3.

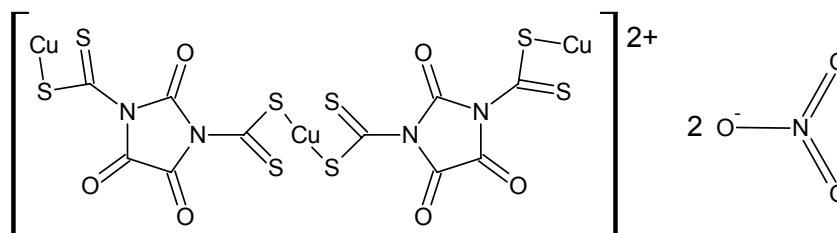


FIGURA 3- Estrutura proposta para o composto de Cu DTC parabânico obtido por síntese com moldagem por metal.

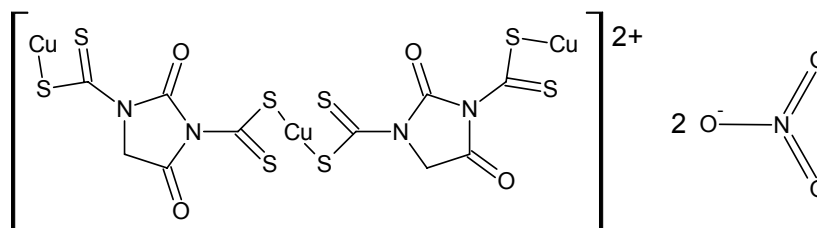


FIGURA 4 - Estrutura proposta para o composto de Cu DTC hidantoína obtido por síntese com moldagem por metal.

Tabela 3 – Dados experimentais e calculados (estrutura proposta) da análise elementar dos compostos de Cu DTC parabânico obtidos por síntese tradicional e síntese com moldagem por metal.

ELEMENTOS	C %	H %	N %	Cu %
ESTRUTURA PROPOSTA [Cu ₃ (C ₅ N ₂ O ₃ S ₄) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₂ PM = 915 g mol ⁻¹	13,12	0,88	9,18	20,83
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	13,93	1,09	8,28	23,04
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	5,47	0,90	0,74	41,83

Tabela 4 – Dados experimentais e calculados (estrutura proposta) da análise elementar dos compostos de Cu DTC hidantoína obtidos por síntese tradicional e síntese com moldagem por metal.

ELEMENTOS	C %	H %	N %	Cu %
ESTRUTURA PROPOSTA [Cu ₃ (C ₅ H ₂ N ₂ O ₂ S ₄) ₂ (H ₂ O) ₇](NO ₃) ₂ PM = 941 g mol ⁻¹	12,76	1,93	8,93	20,25
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	12,01	1,30	8,23	20,66
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	4,88	2,93	5,31	44,40

2.2.2 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O PRÉ-LIGANTE DTC GLICOLURIL E DTC ÚRICO

2.2.2.1 – SÍNTESE TRADICIONAL

A síntese desses compostos foi realizada através da reação de 0,07 mmol, dissolvidos em 5 mL de H₂O do pré-ligante DTC glicoluril com 0,28 mmol do sal do metal apropriado dissolvidos em 5 mL de H₂O. Formou-se imediatamente um precipitado e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. Os precipitados foram centrifugados e lavados com água 5 vezes e secos à pressão reduzida em dessecador sobre sílica.

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para os compostos com o pré-ligante DTC úrico, alterando as quantidades dos reagentes para 0,7 mmol do pré-ligante com 0,7 mmol do sal do metal apropriado.

2.2.1.2 – SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL

A síntese desses compostos foi realizada através da adição de 3,5 mmol do precursor, glicoluril ou ácido úrico em cada síntese, a 14,1 mmol de CS₂ e 14,0 mmol de NaOH em 75 mL de etanol sob agitação e à temperatura ambiente. Após 1 h de reação, adicionou-se 12,4 mmol do sal do metal apropriado. Após esta adição formou-se um precipitado para cada composto. O sistema foi mantido sob agitação por mais 2 h. Após este período o precipitado foi filtrado e lavado com água e etanol em pequena quantidade pois alguns compostos apresentaram uma solubilidade significativa nestes solventes. Os compostos de Cu(II) são amarelos e os compostos de Pb cinza claros. Os compostos filtrados foram secos à pressão reduzida em dessecador sobre

sílica e armazenados sob baixa temperatura, 10 °C, pois mostraram ser instáveis à temperatura ambiente. Os mesmos se decompõem no período médio de 2 semanas se armazenados à temperatura ambiente.

2.2.2.3 – ANÁLISE ELEMENTAR

Como discutido para os compostos de coordenação anteriores, só foi possível determinar uma estequiometria para os compostos obtidos pela síntese com moldagem por metal. Novamente pode se atribuir este resultado devido à formação de diversos oligômeros quando se obtém estes compostos por síntese tradicional. Na tabela 6 e 7 pode-se observar os valores dos teores dos elementos para as estruturas propostas (Figuras 5, 6, 7 e 8) e teores obtidos experimentalmente através das duas estratégias de síntese. Como discutido anteriormente, o modo de coordenação proposto é monodentado.

Para o composto de Pb DTC glicoluril propôs-se, através dos dados experimentais, além da estrutura e moléculas de solventes, a presença de um composto de S com Pb, $Pb(SH)_2$. Como já foi dito, estes compostos são instáveis e após um período de tempo observa-se a emissão de um gás com odor característico de compostos sulfurados. O composto $Pb(SH)_2$ pode ser um precursor desses produtos de decomposição. A estrutura proposta para o Pb DTC glicoluril (Figura 6) será, porém, confirmada com os demais ensaios de caracterização a serem apresentados, entre eles a espectrometria de massas por ionização por nebulização eletrônica (ESI/MS) e espectroscopia vibracional no infravermelho.

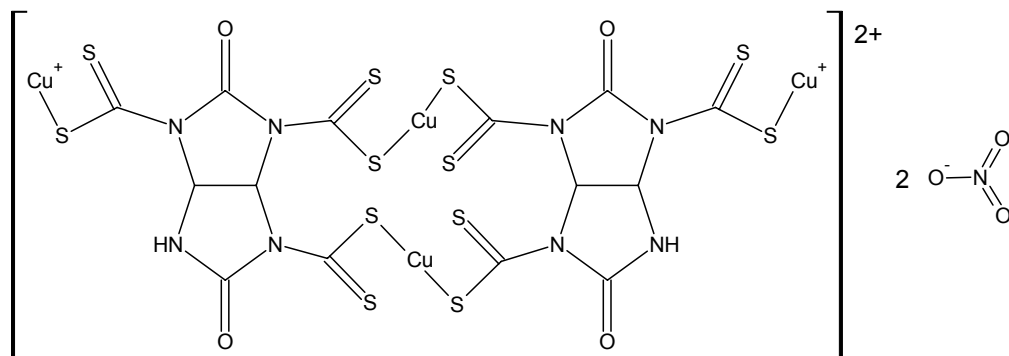


FIGURA 5- Estrutura proposta para o composto de Cu DTC glicoluril obtido por síntese com moldagem por metal.

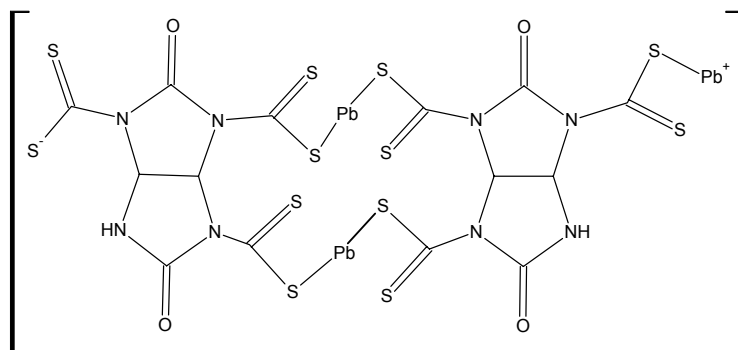


FIGURA 6- Estrutura proposta para o composto de Pb DTC glicoluril obtido por síntese com moldagem por metal.

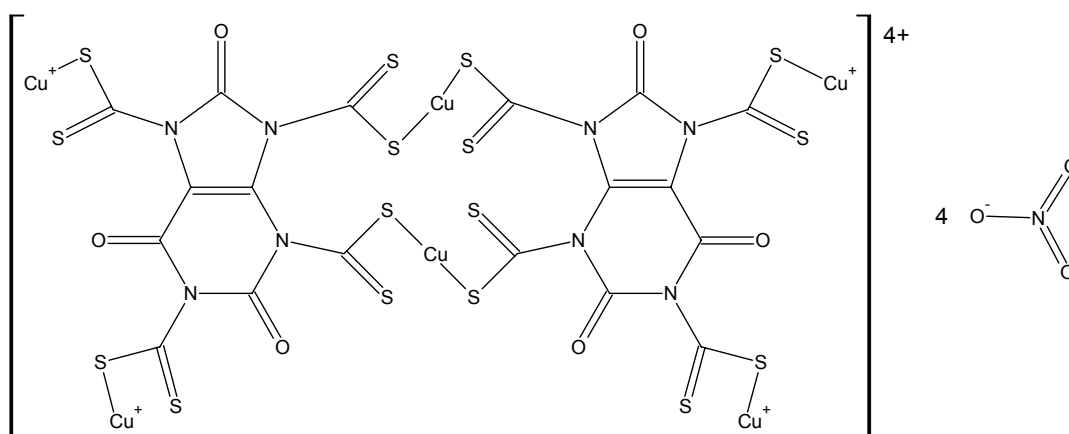


FIGURA 7- Estrutura proposta para o composto de Cu DTC úrico obtido por síntese com moldagem por metal.

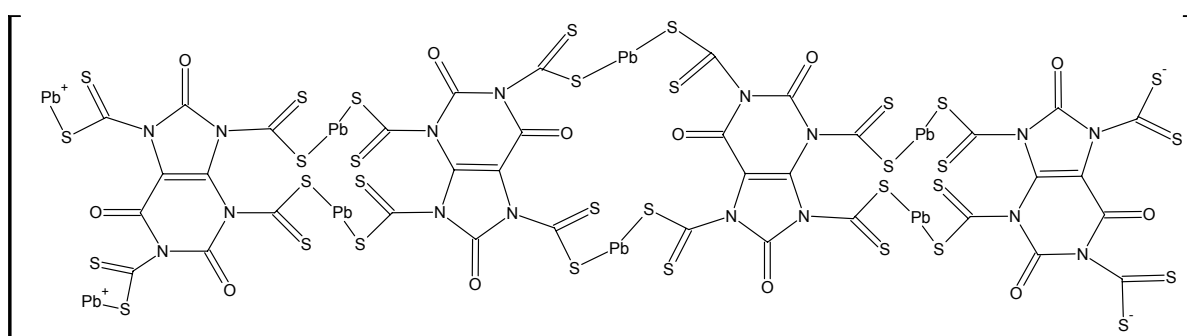


FIGURA 8- Estrutura proposta para o composto de Pb DTC úrico obtido por síntese com moldagem por metal.

Tabela 5 – Dados experimentais e calculados (estrutura proposta) da análise elementar dos compostos de Cu DTC glicoluril e Pb DTC glicoluril obtidos por síntese tradicional e síntese com moldagem por metal.

ELEMENTOS	C %	H %	N %	Metal %
ESTRUTURA PROPOSTA				
$[\text{Cu}_4(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_6)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ PM = 1205 g mol^{-1}	17,94	1,51	11,62	21,09
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	17,93	2,09	10,70	21,31
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	4,88	2,93	5,31	44,40
ESTRUTURA PROPOSTA				
$[\text{Pb}_4(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_8)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{14}(\text{Pb}(\text{SH})_3)_2]$ PM = 2821 g mol^{-1}	17,88	3,43	3,97	44,06
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	17,05	1,83	3,09	41,07
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	3,87	0,28	0,91	79,88

Tabela 6 – Dados experimentais e calculados (estrutura proposta) da análise elementar dos compostos de Cu DTC úrico e Pb DTC úrico obtidos por síntese tradicional e síntese com moldagem por metal.

ELEMENTOS	C %	H %	N %	Cu %
ESTRUTURA PROPOSTA				
$[\text{Cu}_6(\text{C}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_8)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_7](\text{NO}_3)_4$ PM = 1889 g mol^{-1}	20,35	2,24	8,90	20,18
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	23,04	2,01	9,37	23,79
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	18,24	2,20	16,62	12,30
ESTRUTURA PROPOSTA				
$[\text{Pb}_8(\text{C}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_8)_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ PM = 3349 g mol^{-1}	18,81	2,41	5,16	38,18
PRODUTO DA SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL	18,47	1,94	5,76	36,42
PRODUTO DA SÍNTESE TRADICIONAL	21,21	1,35	19,34	37,90

***CAPÍTULO 3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL
E ELETRÔNICA***

As espectroscopias vibracional e eletrônica foram utilizadas para observar mudanças estruturais de forma indireta pelas alterações nas bandas dos precursores e produtos finais, tanto para ligantes quanto para compostos de coordenação. Os espectros vibracionais e eletrônicos foram coletados para todos os compostos sintetizados: pré-ligantes; compostos de coordenação obtidos por síntese tradicional e por síntese com moldagem por metal. O objetivo de se coletar os espectros dos compostos por ambas as sínteses consiste em se compreender melhor os sistemas e compreender a importância da estratégia de síntese para a obtenção de determinadas estruturas.

A análise de espectros vibracionais de ditiocarbamatos é baseada na observação de três regiões: a primeira²⁴, de 1600 a 1450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{N}$, banda tioureída; a segunda, próxima a região de 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo CS , sendo um duplete quando o ligante coordena o metal em um modo monodentado e um singleto quando o ligante coordena o metal em um modo bidentado²³; a terceira fica na região de 600 – 300 cm^{-1} e é referente ao estiramento S-M , onde M é o metal coordenado. A observação da banda tioureída é de extrema importância pois deslocamentos da mesma para frequências maiores nos espectros dos compostos de coordenação são um indício de que houve coordenação pelo metal. Isto pode ser melhor entendido observando a figura 9.

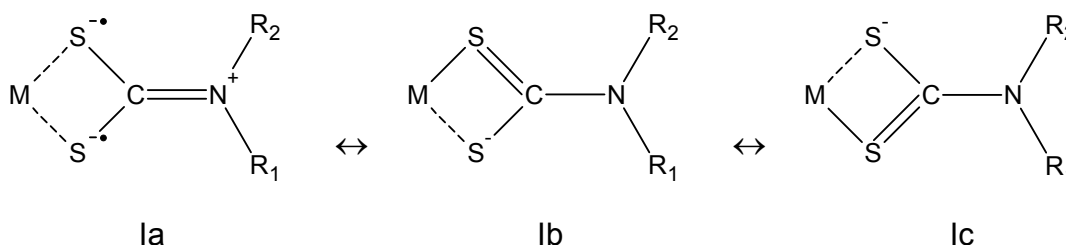


FIGURA 9 – Formas canônicas para espécies de metais coordenados por íons ditiocarbamato.

Na figura 9 vemos as formas canônicas para metais coordenados pelos grupos ditiocarbamatos. As formas lb e lc são mais importantes no pré-ligante. A forma la é mais importante no composto de coordenação. Desse modo a ordem de ligação do grupo C-N aumenta com a coordenação, o que deve ser observado no espectro vibracional como um aumento da frequência de vibração.

²⁴ NAKAMOTO, 1997.

As atribuições foram um pouco dificultadas pela presença em todas as moléculas de grupos C=O e C-O que possuem vibrações em regiões próximas aos dos grupos C=S e C-S dos ditiocarbamatos, além do fato de que o acoplamento das vibrações desses grupos também é possível²⁵, o que se torna mais um fator para dificultar as atribuições. Os dados obtidos da espectroscopia eletrônica permitem acompanhar algumas mudanças importantes nesses grupos funcionais ajudando nas atribuições da espectroscopia vibracional.

Além das regiões citadas acima, a análise também foi feita, principalmente no caso dos pré-ligantes, nas regiões referentes a bandas de estiramento e deformação de grupos NH que são desprotonados para se obter os grupos ditiocarbamatos, como explicado no capítulo referente às sínteses. No caso dos compostos de coordenação, foram observadas, também, vibrações referentes a nitratos (NO_3^-) e sulfatos (SO_4^{2-}), contra-íons presentes nos sais dos metais a partir dos quais os compostos foram obtidos.

3.1 -PRÉ-LIGANTES

3.1.1 - DTC PARABÂNICO

No espectro vibracional do ácido parabânico (figura 10) temos bandas²⁶ de ν N-H em 3174 e 3029 cm^{-1} e bandas de δ N-H em 1376 e 1315 cm^{-1} . Bandas de ν C=O estão em 1821, 1785 e 1750 cm^{-1} e bandas de δ C=O estão em 803 e 594 cm^{-1} . Vibrações do anel estão em 1342, 1334, 1115, 1018 e 993 cm^{-1} .

No espectro do DTC parabânico as bandas referentes a estiramento e deformação de grupos NH estão ausentes, o que indica que os átomos de hidrogênio foram substituídos pelos grupos ditiocarbamatos. A banda de ν C=O aparece deslocada para 1640 cm^{-1} provavelmente devido à conjugação do grupo C=O com o grupo ditiocarbamato. As bandas de δ C=O sofrem mudanças também e não são encontradas no pré-ligante do mesmo modo que no precursor.

²⁵ COUCOVANIS, 1979.

²⁶ COCLERS, 1978.

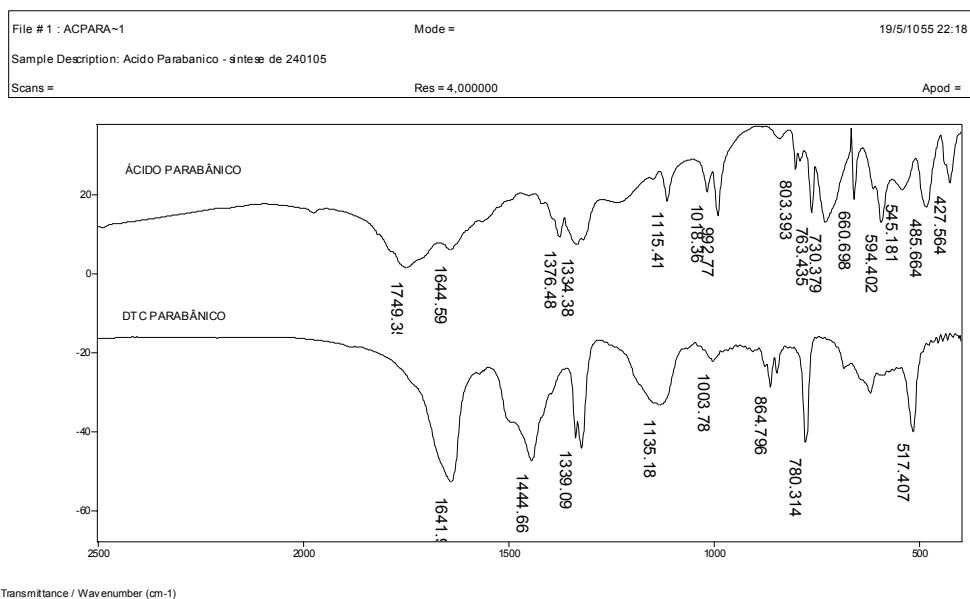


Figura 10 - Espectros vibracionais do ácido parabânico e pré-ligante DTC parabânico.

Em relação às bandas dos grupos ditiocarbamatos, há uma banda no espectro do pré-ligante em 1447 cm^{-1} que pode ser atribuída à banda tioureída. A banda de νCS em 1000 cm^{-1} é novamente de difícil atribuição. Em relação ao espectro do precursor, há duas bandas próximas a esta frequência em 1018 e 993 cm^{-1} atribuídas às vibrações do anel. No espectro do pré-ligante há uma banda em 1003 cm^{-1} bem diferente das bandas anteriores, porém não é possível atribuir com certeza esta banda a νCS .

O espectro eletrônico do precursor (figura 11), ácido parabânico, apresentou três bandas: 212 , 255 e 307 nm . A banda de maior intensidade é a centrada em 212 nm , atribuída²⁷ como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila. No espectro do pré-ligante DTC parabânico, há uma banda larga em 223 nm . Esta deve envolver transições eletrônicas do grupo ditiocarbamato (N-C=S ou S-C=S).

²⁷ SIEK, 1975.

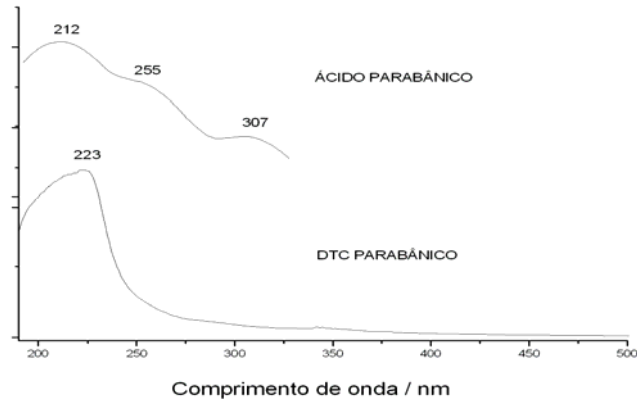


Figura 11 - Espectros eletrônicos do precursor ácido parabânico e do pré-ligante DTC parabânico. Solvente do DTC parabânico: água. Concentração: $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.2 - DTC HIDANTOÍNA

No espectro vibracional²⁸ da hidantoína (figura 12) temos bandas de ν N-H em 3266 e 3153 cm^{-1} e δ NH em 1289 cm^{-1} . Bandas²⁹ de ν CH₂ em 2756 cm^{-1} , δ CH₂ em 1431 cm^{-1} e γ CH₂ em 721 cm^{-1} . Por fim, as bandas²⁷ de ν C=O estão em 1776 (em fase) e 1709 cm^{-1} (fora de fase).

No espectro do DTC hidantoína (figura 12), a banda de ν N-H em 3266 cm^{-1} sofre um deslocamento para 3286 cm^{-1} e a banda de δ N-H em 1289 cm^{-1} é deslocada para 1314 cm^{-1} . Além de terem sido deslocadas, a presença dessas bandas indica que não houve completa substituição dos H dos grupos amina pelos grupos ditiocarbamatos. Evidência de que esta substituição foi parcial pode ser obtida pela ausência da banda em 3153 cm^{-1} no espectro do pré-ligante. Há um alargamento da banda na região acima de 3000 cm^{-1} . Este alargamento está centrado em torno de 3400 cm^{-1} e termina em torno de 3700 cm^{-1} , indicando a presença de água na estrutura. A largura da banda indica que são vibrações intermoleculares. As duas bandas de ν C=O estão deslocadas para 1702 e 1670 cm^{-1} . Pode-se propor que a diminuição da frequência destas bandas está associada à presença de moléculas de água que permitem que as mesmas façam ligações de hidrogênio²⁷.

²⁸ NYQUIST, 1995.

²⁹ SILVERSTEIN, 1998.

Em relação às bandas de ditiocarbamatos, a banda tiureída pode ser atribuída à nova banda em 1602 cm^{-1} . A banda de $\nu\text{ CS}$ não pode ser atribuída sem ambigüidade devido à presença de bandas do precursor na região esperada para ela.

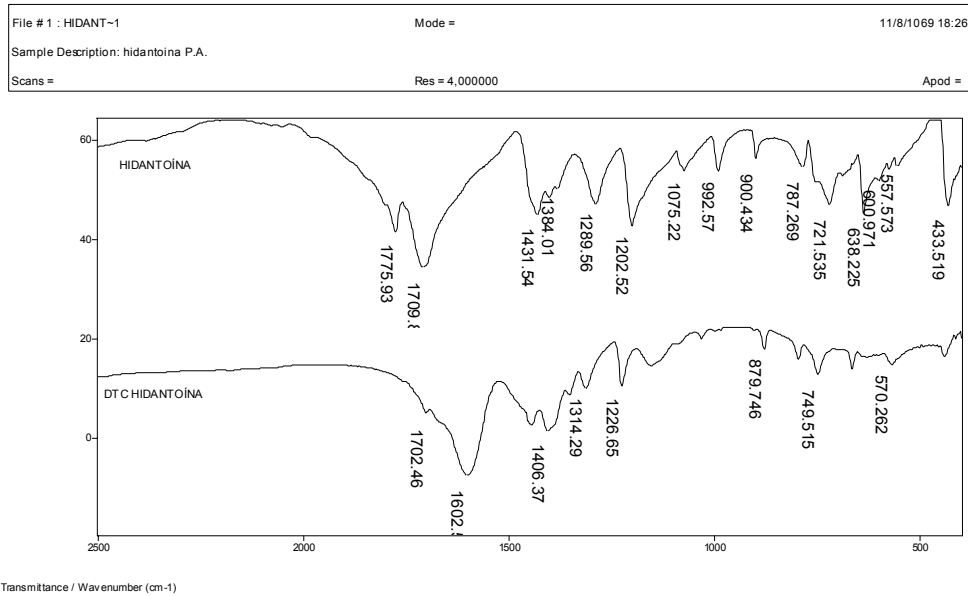


Figura 12- Espectros vibracionais da hidantoína e pré-ligante DTC hidantoína.

O espectro eletrônico da hidantoína (figura 13) apresenta uma banda com máximo em 220 nm e o espectro eletrônico do DTC hidantoína apresenta quatro bandas, duas intensas em 191 nm e em 218 nm e duas de menor intensidade em 275 nm e 320 nm. Pela ordem de grandeza dos valores de ϵ , pode-se atribuir³⁰ as bandas em 191 e 218 nm a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e as bandas em 275 e 320 nm a transições $n \rightarrow \pi^*$. As últimas duas bandas, como não estão presentes no espectro eletrônico do precursor, podem ser atribuídas a transições envolvendo os átomos de S do grupo ditiocarbamato.

³⁰ SILVERSTEIN, 1998.

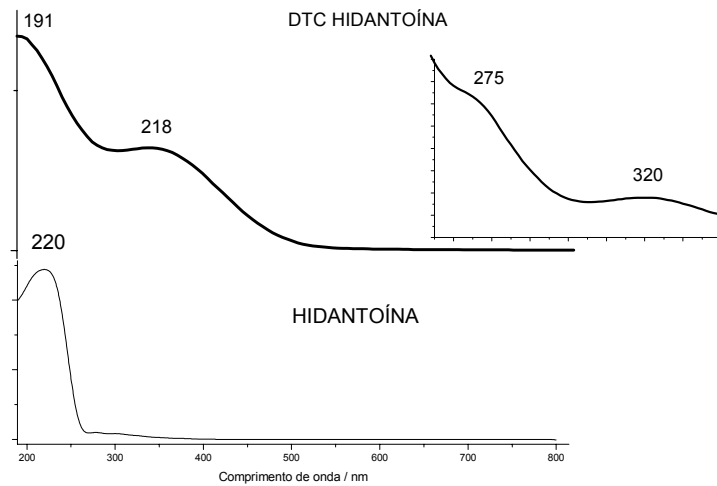


Figura 13 - Espectros eletrônicos do precursor hidantoína e do pré-ligante DTC hidantoína. Solvente do DTC hidantoína: água. Concentrações: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.3 - DTC GLICOLURIL

O espectro vibracional do glicoluril (figura 14) pode ser analisado³¹ observando-se as vibrações e estiramentos dos grupos carbonilas (banda Amida I) e aminos (bandas Amida II – deformação de NH fora de fase no plano e Amida III – deformação de NH em fase no plano) e estiramentos dos grupos NH. Na região de $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ temos ν N-H intramolecular (3360 cm^{-1}) e intermolecular³² (ligação de hidrogênio – $3000 - 3350 \text{ cm}^{-1}$). A banda Amida I está em 1690 cm^{-1} , a banda Amida II em 1511 cm^{-1} e a banda de Amida III em 1253 cm^{-1} . A banda de ν C-H está em 2850 cm^{-1} e a de δ C-H em 1340 cm^{-1} . Convém citar que há uma banda em 1760 cm^{-1} atribuída aos anéis³⁰.

No espectro vibracional do DTC glicoluril (figura 14) as bandas referentes à NH sofreram grandes alterações. As bandas de ν N-H na região de $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ estão praticamente ausentes. No lugar delas há uma banda larga ($3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$) que, pela localização, podem ser atribuídas a ν H₂O intermolecular, o que pode ter sido originado ao se preparar a amostra para a coleta pois, de acordo com os resultados de análise elementar e análise térmica, não há moléculas de água na estequiometria do composto. A banda de Amida II e Amida III estão ausentes nesse espectro, o que é uma grande evidência de que houve a completa substituição

³¹ SINGH, 1972.

³² BELLAMY, 1954.

dos quatro hidrogênios dos grupos amino por grupos ditiocarbamatos. As bandas de CH não sofreram alterações significativas. A banda em 1760 cm^{-1} , atribuída a vibrações dos anéis no glicoluril, está ausente no espectro desse pré-ligante.

Em relação às bandas dos grupos ditiocarbamatos, no espectro do DTC glicoluril há uma banda larga em 1595 cm^{-1} que pode ser atribuída à banda tioureída ($\nu\text{ C}=\text{N}$). Esta banda possui um ombro que se inicia por volta de 1630 cm^{-1} que pode ser atribuído a banda Amida I. Há um ombro em 970 cm^{-1} que pode ser atribuído à $\nu\text{ CS}$.

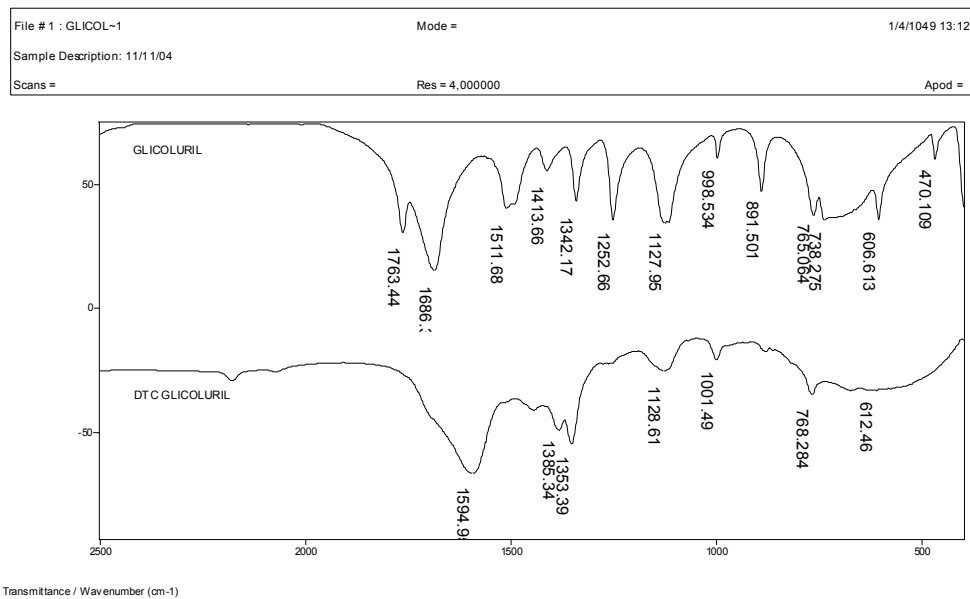


Figura 14 - Comparação dos espectros vibracionais do precursor, glicoluril e pré-ligante, DTC glicoluril.

O espectro eletrônico do glicoluril (figura 15) apresenta duas bandas: 194 nm e 397 nm, atribuídas, respectivamente, a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (grupo carbonila) e $n \rightarrow \pi^*$ (átomo de N). O espectro eletrônico do pré-ligante DTC glicoluril (figura 15) apresenta quatro bandas: 202 nm, 266 nm, 324 nm e 434 nm. A banda em 202 nm é atribuída a CS_2 originado da decomposição do ditiocarbamato³³. As bandas em 266 e 324 nm são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ e $\text{S}=\text{C}=\text{S}$. O composto é amarelo, o que está de acordo com a absorção em

³³ YANG, 1996

434 nm. A ordem de grandeza de ϵ dessa banda permite atribuí-la³⁴ como uma transição $n \rightarrow \pi^*$ de átomos de S.

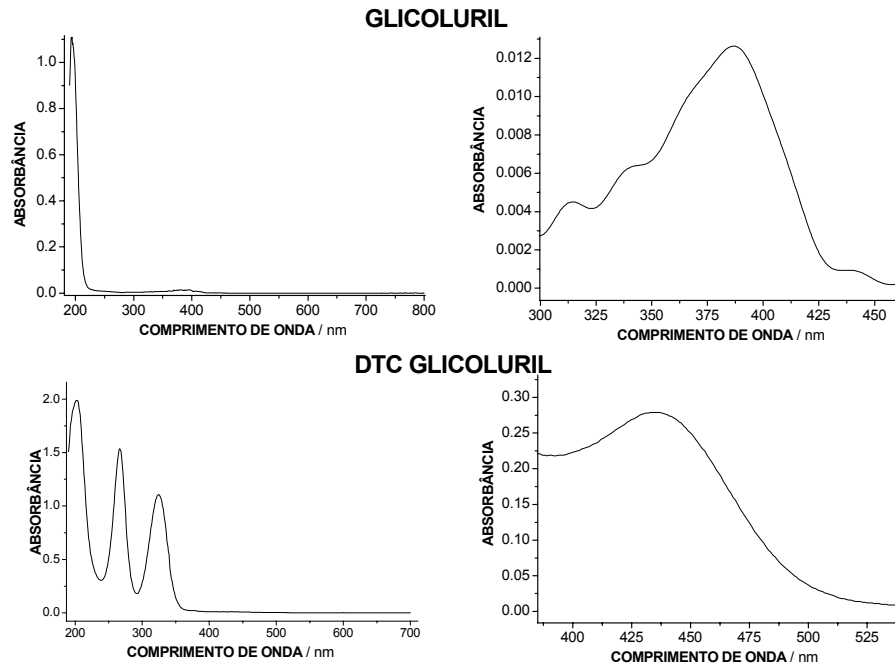


Figura 15 - Espectros eletrônicos do precursor glicoluril e do pré-ligante DTC glicoluril. Glicoluril coletado em fase sólida. Solvente do DTC glicoluril: água. Concentrações: $2 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

3.1.4 - DTC ÚRICO

O espectro vibracional do ácido úrico apresenta na região de $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ estiramento de grupos NH; na região de $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$ estiramento de grupos C=O; na região de 1500 a 1000 cm^{-1} predominam estiramentos de grupos CN e grupos NH; abaixo de 1000 cm^{-1} predominam vibrações dos anéis pirimidínico e imidazola.

No espectro vibracional do DTC úrico (figura 16) observam-se pequenas alterações nas bandas referentes aos grupos NH, o que era esperado do resultado da análise elementar na qual se observou apenas uma substituição do H amínico por um grupo ditiocarbamato. Alterações observadas foram o desaparecimento de bandas em 1588 e 1487 cm^{-1} atribuídas³⁵ às bandas δ

³⁴ SILVERSTEIN, 1998.

³⁵ MAJOUBE, 1993.

N-H. Bandas novas surgiram em 1612 e 1530 cm^{-1} , na região de absorção do grupo tioureída ($\text{C}=\text{N}$). A banda tioureída pode ser atribuída a uma dessas duas absorções, o que é um pouco ambíguo devido ao fato de haver muitas absorções de grupos carbonila e N-H nessa região e que podem ter sofrido deslocamento devido à presença dos grupos ditiocarbamatos. A banda larga em 1670 cm^{-1} de $\nu\text{ C}=\text{O}$ não sofre alteração. No espectro há também uma banda nova em 1742 cm^{-1} que, pela região, pode ser atribuída a $\nu\text{ C}=\text{O}$. O deslocamento ocorrido para que haja uma banda de $\nu\text{ C}=\text{O}$ em 1742 cm^{-1} pode ser considerada uma evidência da formação de um grupo ditiocarbamato na molécula. Qualquer grupo ditiocarbamato substituído na molécula do ácido úrico se encontra numa posição α em relação às carbonilas. O grupo ditiocarbamato é um grupo retirador de elétrons devido, principalmente, à forma tioureída (figura 9) que permite o surgimento de uma carga positiva no átomo de N. Grupos retiradores em posição α de carbonilas causam um aumento no caráter de ligação dupla da carbonila e daí ocorre o deslocamento para frequências maiores³⁶.

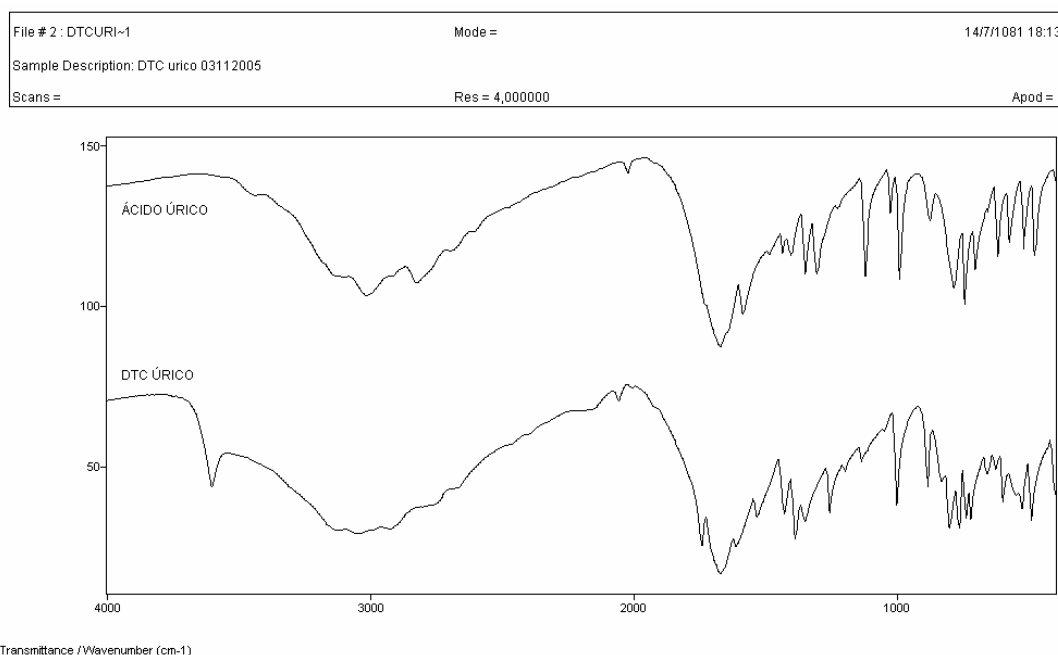


Figura 16 – Espectro vibracional do pré-ligante DTC Úrico.

A análise da região de 1000 cm^{-1} , referente à absorção de C-S do grupo ditiocarbamato, não pode ser analisada com precisão pois há várias absorções de C-N dos anéis do ácido úrico que

³⁶ BELLAMY, 1954.

dificultam uma atribuição sem ambigüidade. As absorções da região de 900 a 400 cm^{-1} no espectro do ácido úrico são referentes a vibrações dos anéis e todas sofreram deslocamentos no espectro do DTC úrico. Por fim observa-se uma banda fina em 3601 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento intermolecular de H-O de H_2O presente na estequiometria do composto.

No espectro eletrônico o pré-ligante DTC úrico possui três bandas: 209, 234 e 291 nm. As bandas em 234 e 291 nm são referentes ao precursor ácido úrico e são resultantes do sistema deslocalizado de elétrons do composto³⁷. A banda em 209 nm é atribuída a CS_2 oriundo da decomposição do ditiocarbamato³⁸. Outras bandas são esperadas para transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos N-C=S e S-C=S com máximos em ≈ 260 e 281 nm que não foram observadas devido a possível sobreposição com as transições do ácido úrico.

3.2 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS POR SÍNTESE TRADICIONAL

Os compostos de coordenação obtidos por síntese tradicional apresentaram teores dos elementos que não permitiram determinar a estequiometria dos compostos formados, assim como discutido no capítulo 2. O motivo é a formação de diversos oligômeros³⁹. Mesmo não sendo possível determinar esta estequiometria, as espectroscopias vibracionais e eletrônicas permitiram reconhecer nestes compostos a presença de grupos funcionais característicos de ditiocarbamatos e dos compostos de coordenação formados. Estes espectros são, porém, diferentes dos espectros dos compostos obtidos por síntese com moldagem por metal. Analisar e comparar os espectros obtidos por ambas as estratégias de síntese torna-se importante para avaliar como ambas influenciam na composição final dos produtos.

Outra característica importante dos compostos obtidos por esta estratégia é que a composição destes depende, na maioria, dos contra-íons presentes nos sais dos metais empregados na síntese. Para observar melhor esta dependência, apenas no espectro vibracional, sintetizou-se os compostos de Cu(II) a partir de dois sais: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os espectros eletrônicos foram coletados apenas para os compostos de Cu(II) obtidos a partir de nitrato.

³⁷ BERGMANN, 1995.

³⁸ YANG, 1996.

³⁹ JONES, 2002.

A atribuição e frequência dessas principais bandas para estes compostos de coordenação e pré-ligantes estão na tabela 8.

Tabela 7 - Valores de frequência e respectivas atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais dos pré-ligantes e compostos de coordenação de Cu(II) e Pb(II) obtidos por síntese tradicional.

COMPOSTO DE COORDENAÇÃO	ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS / cm ⁻¹				
	ν C \equiv N	ν C-S / ν C=S	ν C=O	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻
DTC PARABÂNICO	1447	1003	1640	-	-
Cu DTC PARABÂNICO (Sintetizado a partir de CuSO ₄ ·5H ₂ O)	1625	1028	1662	1092, 614	-
Cu DTC PARABÂNICO (Sintetizado a partir de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	1611	-	1677	-	1361, 813
Pb DTC PARABÂNICO	1587	1048	1587	-	1404, 840
DTC HIDANTOÍNA	1602	-	1702, 1670	-	-
Cu DTC HIDANTOÍNA (Sintetizado a partir de CuSO ₄ ·5H ₂ O)	1618	1112	1704	1111, 617	-
Cu DTC HIDANTOÍNA (Sintetizado a partir de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	1597	1096	1704	-	1340
Pb DTC HIDANTOÍNA	-	-	-	-	1388, 833
DTC GLICOLURIL	1595	≈970	1763, 1630	-	-
Cu DTC GLICOLURIL (Sintetizado a partir de CuSO ₄ ·5H ₂ O)	1610	1108	1736	1132, 597, 420	-
Cu DTC GLICOLURIL (Sintetizado a partir de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	1610	1087	-	-	1308, 1234
Pb DTC GLICOLURIL	1609	992	1736	-	1399, 840
DTC ÚRICO	≈1612, ≈1530	-	1742, 1670	-	-
Cu DTC ÚRICO (Sintetizado a partir de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	1644	1004	1688	-	1285
Pb DTC ÚRICO	1644	988	1732	-	1326

3.2.1 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC PARABÂNICO

Nos espectros vibracionais dos compostos de coordenação de Cu(II) (figura 17), obtidos a partir de sulfato e nitrato de Cu(II) observou-se, como esperado, diferenças nas bandas referentes aos íons nitrato e sulfato. No composto obtido a partir do nitrato há bandas⁴⁰ em 1361 e 813 cm^{-1} do íon nitrato atuando como contra-íon e no composto obtido a partir do sulfato há bandas em 1092 e 614 cm^{-1} do íon sulfato atuando como contra-íon. A banda tioureída é deslocada para 1611 cm^{-1} no composto obtido a partir de nitrato e 1625 cm^{-1} no composto obtido a partir do sulfato. Ambos os deslocamentos são evidências da coordenação pelo grupo ditiocarbamato. A banda de ν C=O também está deslocada para 1662 cm^{-1} no composto obtido a partir de sulfato e 1677 cm^{-1} no composto obtido a partir de nitrato. Estes deslocamentos para frequências menores são indícios, também, de coordenação pelo oxigênio. Bandas na região de 3500 cm^{-1} indicam a presença de água nesses compostos.

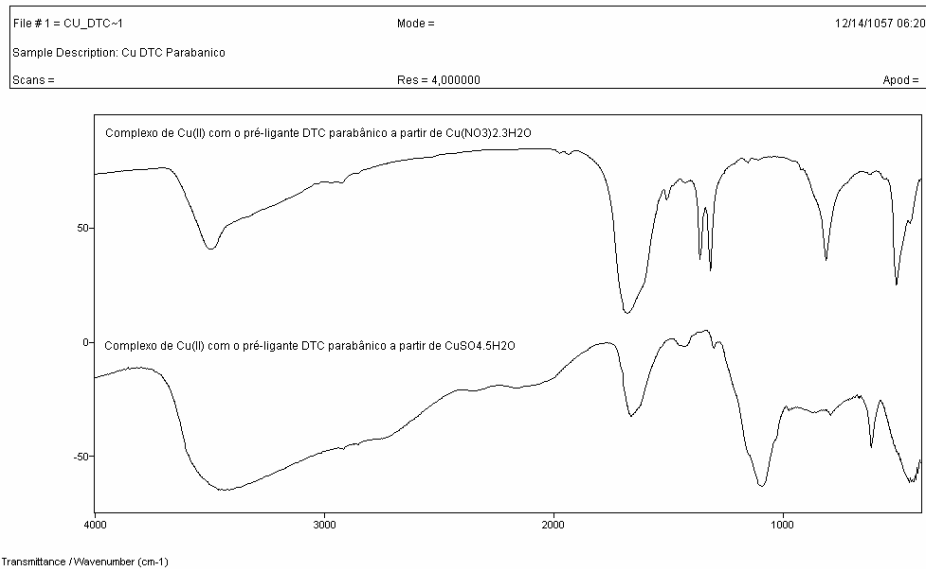


Figura 17 - Espectros vibracionais dos compostos de Cu(II) com o pré-ligante DTC parabânico obtidos a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

No espectro do composto de Pb(II) (figura 18) ela não é facilmente distinguível. Há uma banda larga centrada em 1587 cm^{-1} . Esta banda pode ser provavelmente o resultado da sobreposição

⁴⁰ BELLAMY, 1954.

da banda de ν C=O deslocada para frequências menores e da banda tioureída deslocada para frequências maiores. A banda de ν CS não pode ser atribuída sem ambigüidade.

Bandas de nitrato no composto de Pb(II), como contra-íon, estão em 1404 e 840 cm^{-1} . Uma banda larga no espectro desse composto, próxima a 3400 cm^{-1} , indica a presença de água em sua estrutura.

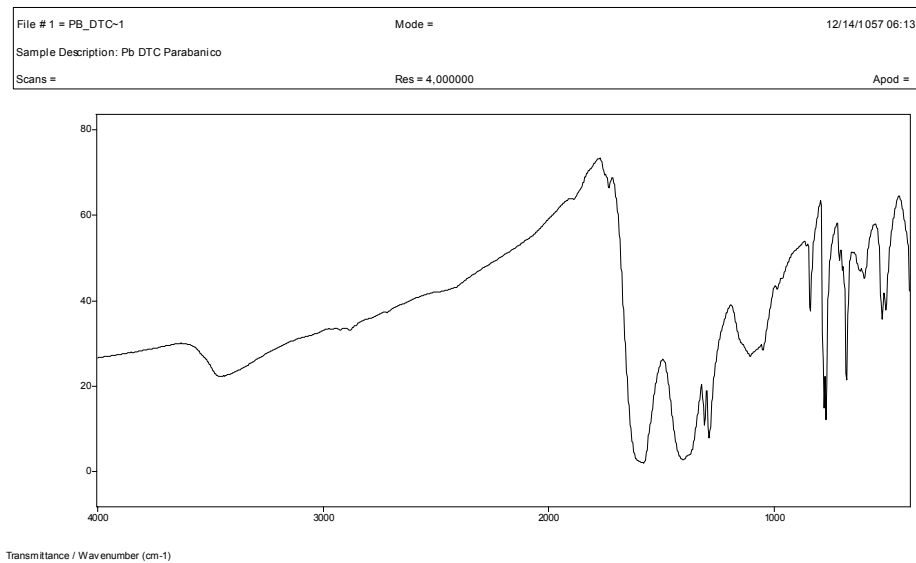


Figura 18 - Espectro vibracional do composto de Pb(II) com o pré-ligante DTC parabânico.

Os compostos obtidos são coloridos, sendo que o de Cu(II) a partir de nitrato é verde azulado e o de Pb(II) é marrom pálido. O composto de Pb(II) não possui bandas intensas na região do visível no espectro eletrônico (figura 19). Ocorre, porém, uma leve inclinação da linha base a partir de 600 nm. O composto de Cu(II), por sua vez, possui duas bandas no visível, uma centrada em 700 nm e outra mais larga que se inicia em 450 nm.

No espectro eletrônico os compostos possuem duas bandas no UV, uma centrada em torno de 210 nm e outra centrada em torno de 250 nm. A primeira banda está em 218 e 211 nm respectivamente para os compostos de Cu(II) e Pb(II). Esta banda pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos N-C=S e S-C=S. A banda centrada em torno de 250 nm está em 255 nm para o composto de Cu(II) e 246 nm para o composto de Pb(II). Devido a intensidade dessa banda estar na mesma ordem de grandeza das bandas intraligantes e pelo fato da mesma surgir no espectro dos compostos, pode-se atribuir à mesma uma transferência de carga.

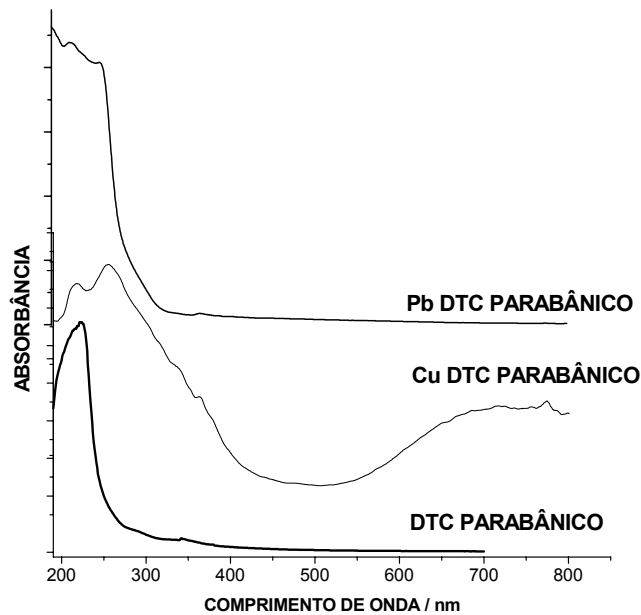


Figura 19 - Espectros eletrônicos do pré-ligante DTC parabânico e compostos de coordenação com Cu(II) e Pb(II). Solvente do DTC parabânico: água. Concentração: $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Demais compostos medidos em fase sólida.

3.2.2 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC HIDANTOÍNA

Como foi realizado para os compostos com o pré-ligante DTC parabânico, foi realizada a síntese de compostos de Cu(II) com o pré-ligante DTC hidantoína a partir de dois sais de Cu(II): nitrato e sulfato. Assim como ocorreu com o outro pré-ligante, dois diferentes compostos foram obtidos (figura 20) com as principais diferenças a presença das espécies NO_3^- e SO_4^{2-} em suas estruturas. No composto de Cu(II), obtido a partir de nitrato, observa-se uma banda de NO_3^- em 1340 cm^{-1} e nenhuma banda que indique a coordenação do Cu(II) pelo nitrato, desse modo o mesmo deve atuar como contra-íon no composto. No composto de Cu(II) obtido a partir de sulfato, bandas dessa espécie estão em 1111 e 617 cm^{-1} . A banda tioureída sofre um deslocamento para 1618 cm^{-1} no espectro do composto de Cu(II) obtido a partir de sulfato mas um deslocamento não é visualmente perceptível no composto obtido a partir de nitrato. Nesse último composto além de não ser perceptível qualquer deslocamento da banda tioureída, também não é possível ver a banda relativa ao estiramento fora de fase da carbonila, o que sugere que há uma sobreposição no espectro dos estiramentos tioureída e fora de fase da carbonila na banda centrada em 1598 cm^{-1} . Ambos os compostos apresentam uma banda larga centrada em 3427 cm^{-1} indicando a presença de moléculas de água na estrutura. Pode-se

sugerir que bandas de deformação de H₂O estejam sobrepostas às bandas de estiramento tioureída e de carbonila na região centrada em 1600 cm⁻¹.

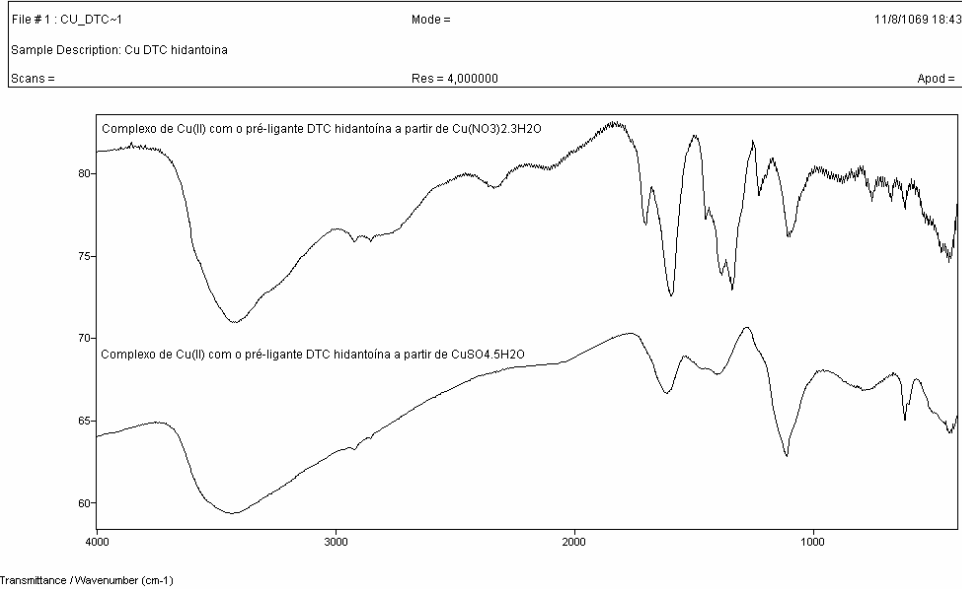


Figura 20 - Espectros vibracionais dos compostos de Cu(II) com o pré-ligante DTC hidantoína obtidos a partir de Cu(NO₃)₂·3H₂O e CuSO₄·5H₂O.

Para o composto de Pb(II) (figura 21) foram encontradas bandas referentes à espécie nitrato em 1388 e 833 cm⁻¹. Essas bandas são, nesse último composto, muito intensas e bem maiores que as bandas do ligante.

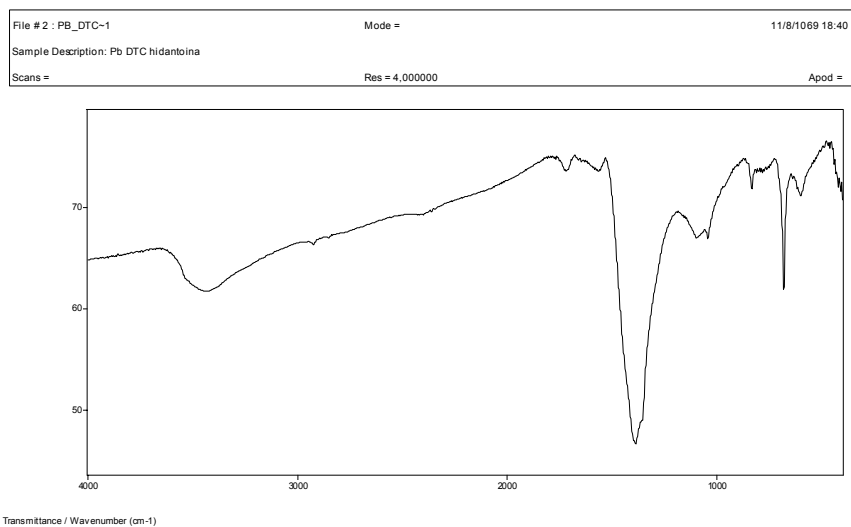


Figura 21 - Espectro vibracional do composto de Pb(II) com o pré-ligante DTC hidantoína.

Não foi possível fazer uma atribuição, para o composto de Pb(II), da banda tioureída pois a banda de maior intensidade na região dessa última está em 1563 cm^{-1} , o que seria uma diminuição da frequência, fenômeno não comum ou razoável na química dos ditiocarbamatos. Outro problema na atribuição surge da possibilidade de coordenação do Pb(II) pelos grupos carbonila (a diminuição de frequência dos grupos carbonilas é um fenômeno aceitável pois indica coordenação das espécies metálicas pelo oxigênio) e da sobreposição das bandas dos grupos carbonila e tioureída sem deixar de mencionar que há a possibilidade da sobreposição com a banda de deformação de H_2O na região de 1600 cm^{-1} , já que os espectros possuem bandas largas na região centrada em 3400 cm^{-1} .

Nos espectros eletrônicos dos compostos de coordenação (figura 22) há duas bandas, para cada composto, na região do ultravioleta, como foi observado para os compostos anteriores com os demais ligantes. A primeira está centrada em torno de 210 nm (214nm para Cu(II) e 210 nm para Pb(II)) e a segunda está centrada em torno de 250 nm (245 nm para Cu(II) e 248 nm para Pb(II)). Novamente estas bandas são evidências da coordenação pelos grupos ditiocarbamatos.

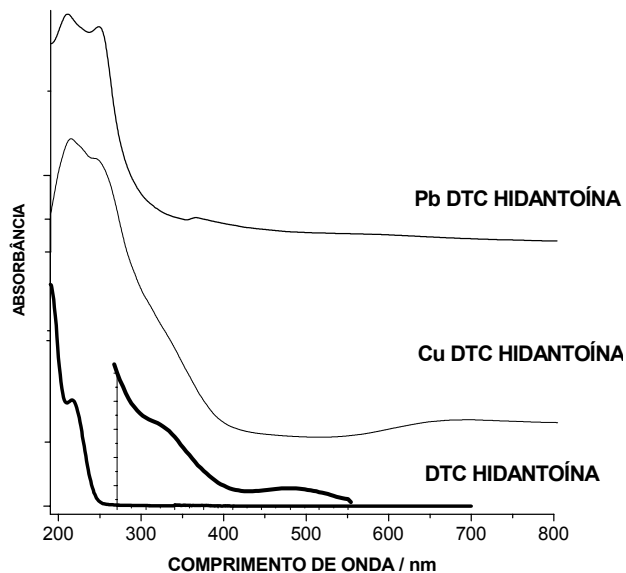


Figura 22 - Espectros eletrônicos do pré-ligante DTC hidantoína e compostos de coordenação com Cu(II) e Pb(II). Solvente do DTC hidantoína: água. Concentrações: $1 \times 10^{-4}\text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-2}\text{ molL}^{-1}$. Demais compostos medidos em fase sólida.

Os compostos de coordenação obtidos são coloridos. O composto de Cu(II) é verde, o que está coerente com a banda no visível centrada em 700 nm que, pela ordem de grandeza em relação às bandas intraligantes pode ser atribuída como uma transferência de carga. O composto de Pb(II) é cinza pálido. Para o último composto não há uma banda definida na região do visível porém observa-se o aumento lento da intensidade da curva a partir de 700 nm.

3.2.3 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC GLICOLURIL

Os espectros vibracionais (figura 23) dos compostos de Cu(II) obtidos a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentaram grandes diferenças (o que de certo modo já havia sido observado pelas diferenças de coloração dos compostos formados).

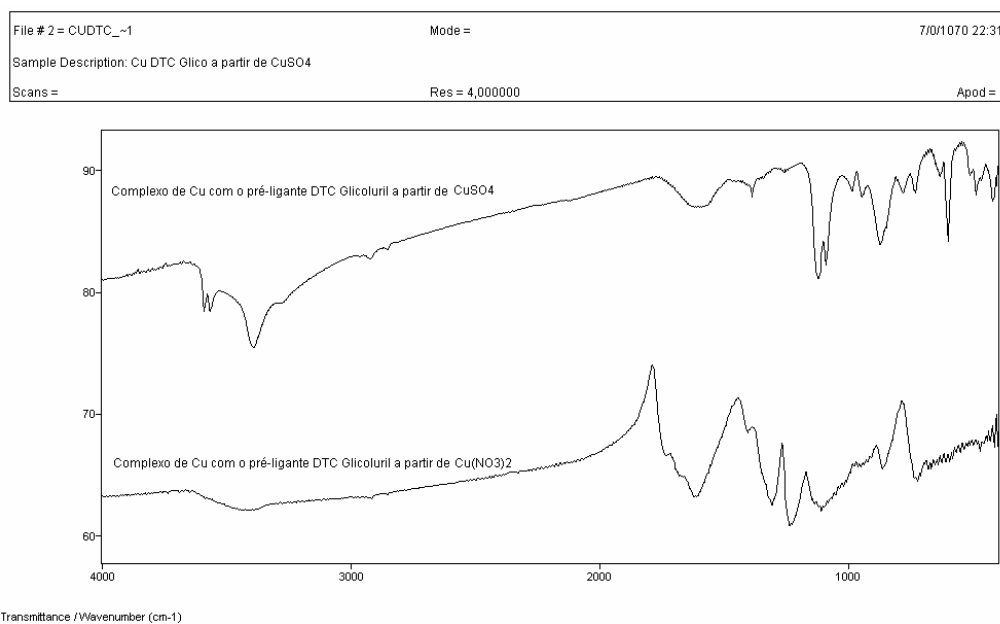


Figura 23 - Espectros vibracionais dos compostos de Cu(II) com o pré-ligante DTC glicoluril a partir de dois sais: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

As principais diferenças estão nas bandas referentes aos contra-íons, nitrato e sulfato. As bandas de nitrato, no composto obtido a partir do sal com este contra-íon, estão em 1308 e 1234 cm^{-1} o que pode ser atribuído, de acordo com a literatura⁴¹ com o NO_3^- coordenado ao metal. No composto obtido a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bandas relativas a sulfato, como íon livre, são esperadas nas regiões próximas a 1100 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . No espectro do composto temos

⁴¹ NAKAMOTO, 1989.

um duplete por volta de 1100 cm^{-1} (1122 e 1088 cm^{-1}). O espectro do pré-ligante possui uma banda em 1132 cm^{-1} . O aparecimento do duplete, no espectro do composto de coordenação, pode ser atribuído a vibrações de grupos sulfato. Outra banda confirmatória da presença de sulfato está em 597 cm^{-1} . Convém citar que, de acordo com a literatura⁴², a presença de mais duas bandas, próximas a 970 e 440 cm^{-1} são evidências da coordenação das espécies metálicas por grupos sulfatos. No espectro do composto obtido a banda próxima a 970 cm^{-1} é de atribuição ambígua devido à presença de bandas do pré-ligante. Há uma banda no composto em 420 cm^{-1} , não observada no espectro do pré-ligante, o que é um indício de que os grupos sulfatos participam da coordenação do metal.

Para todos os compostos de coordenação (figura 24) houve pequenos deslocamentos da banda tioureída (atribuída como a banda em 1595 cm^{-1}). Todos os deslocamentos foram para frequências maiores, o que é um indício da coordenação dos metais pelos grupos ditiocarbamatos. Para os compostos de Cu(II) esta banda está em 1610 cm^{-1} . Para o composto de Pb(II) esta banda está em 1609 cm^{-1} . A banda próxima a 1000 cm^{-1} de ν CS é de difícil atribuição pois o precursor do pré-ligante também possui bandas nesta região. Em relação ao composto de Pb(II) encontrou-se bandas muito intensas de nitrato em 1399 e 840 cm^{-1} .

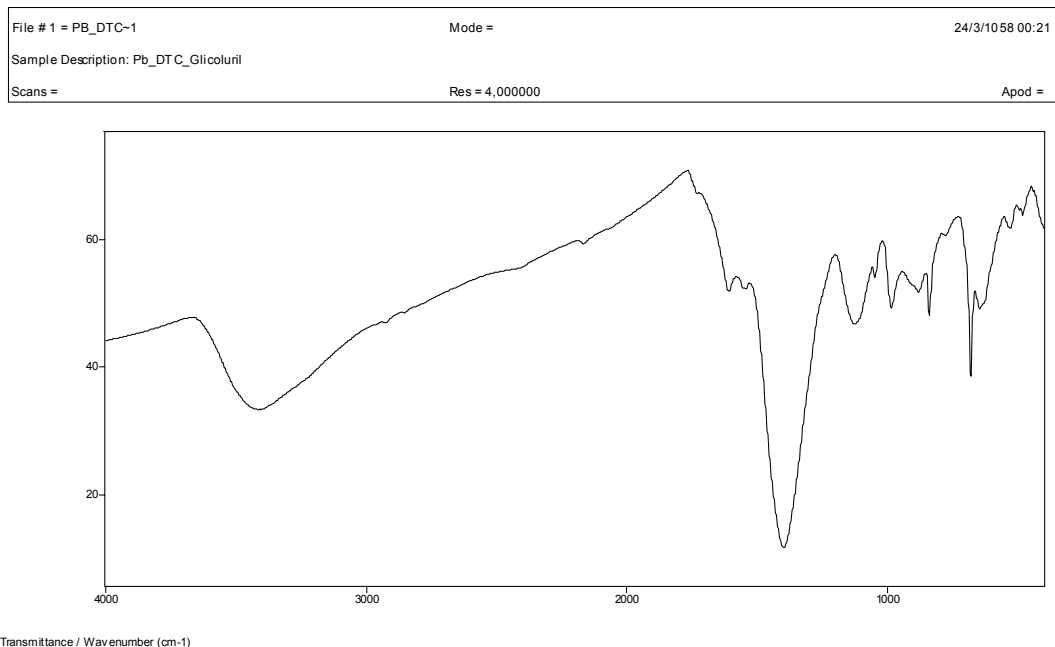


Figura 24- Espectro vibracional do composto de Pb(II) com o pré-ligante DTC glicoluril.

⁴² NAKAMOTO, 1989.

No espectro eletrônico dos compostos (figura 25) observam-se alterações na banda em 202 nm que está mais larga e deslocada. Para o composto de Cu(II) ela está em 218 nm e para o de Pb(II) em 213 nm. Para os dois compostos há uma banda em torno de 250 nm e a banda do pré-ligante em 324 nm está ausente. As alterações nas bandas intraligantes são um indício de que a coordenação está sendo feita pelos grupos ditiocarbamatos e também pelos grupos cromóforos do anel, neste caso as carbonilas, pois as novas bandas sofreram deslocamentos hipsocrômicos.

Todos os compostos obtidos são coloridos (variações de marrom). Para todos há uma banda no visível (esta banda é mais larga no composto de Pb(II)) centrada em 450 nm. O composto de Cu(II) possui ainda uma banda em 750 nm.

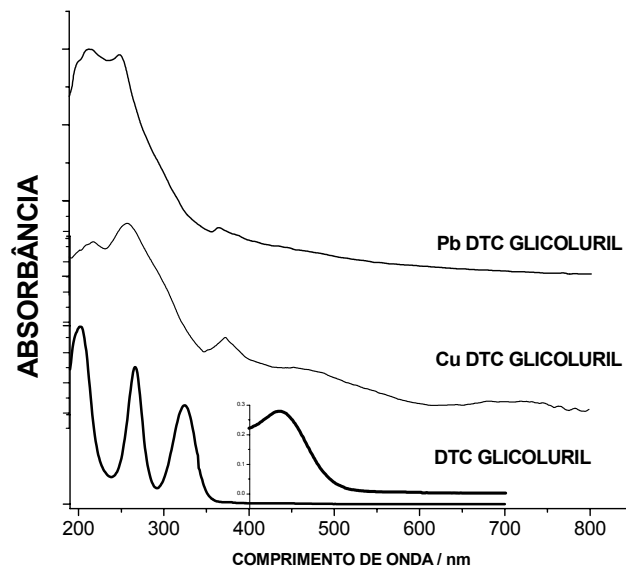


Figura 25 - Espectros eletrônicos do pré-ligante DTC glicoluril e compostos de coordenação obtidos com este pré-ligante dos metais Cu(II) e Pb(II). Solvente do DTC glico: água. Concentração: $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Demais compostos medidos em fase sólida.

3.2.4 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM DTC ÚRICO

Os compostos de coordenação de Cu(II) obtidos a partir de sulfato e nitrato com o pré-ligante DTC úrico não apresentaram grandes diferenças nos espectros vibracionais.

Houve deslocamentos de todas as bandas em relação ao espectro do pré-ligante para os compostos de Cu(II) e Pb(II) (figura 26). Como essas bandas estão associadas a vibrações de grupos carbonila e tioureída, espera-se que as mesmas estejam envolvidas na coordenação das espécies metálicas. Em especial no caso do composto de Cu(II) a banda de ν C=O em 1742 cm^{-1} está ausente, devido a deslocamento ou sobreposição. No caso do composto de Pb(II) a mesma banda parece ter sofrido um deslocamento para 1732 cm^{-1} . Duas proposições podem ser feitas: caso houve deslocamento das bandas (mais intenso para o composto de Cu(II)) pois o Cu possui massa atômica menor que o Pb(II), aproximadamente 1/3) isto é um indício de coordenação pelo oxigênio da carbonila, devido à diminuição da ordem de ligação da C=O; ou houve a sobreposição devido a deslocamentos das bandas referentes a ν C=O.

A banda fina na região de $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ referente à ν H-O intermolecular de moléculas de H_2O , presente no ligante, está ausente no espectro do composto de Cu(II). Neste há, porém, uma banda larga o que indica a presença de H_2O na estrutura como água de hidratação. A mesma banda larga não é observada no espectro do Pb(II). Há uma banda em 3414 cm^{-1} que pode ser atribuída ou a H_2O ou a estiramentos intermoleculares de NH.

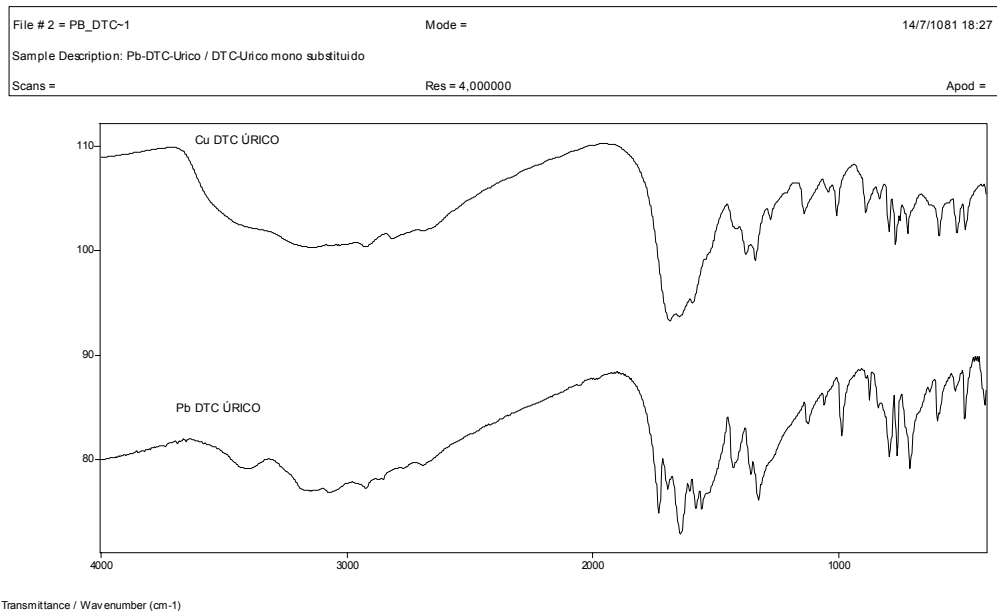


Figura 26 – Espectros vibracionais dos compostos de coordenação formados pelo ligante DTC Úrico com os metais Cu(II) e Pb(II).

Bandas referentes a nitratos ou sulfatos não puderam ser atribuídas sem ambigüidade nos espectros dos compostos de coordenação. Nitratos ou sulfatos podem pertencer à estrutura dos compostos de coordenação como contra-íons ou coordenando os metais, o que pode ser verificado por bandas específicas⁴³. No caso dos compostos com Cu(II) e Pb(II) foram observadas diferenças nas bandas na região de 1380-1350 cm^{-1} referentes ao estiramento de NO_3^- . No composto de Pb há uma banda em 1326 cm^{-1} atribuída ao NO_3^- atuando como contra-íon. O composto de Cu(II) é o único dos quatro compostos com uma banda em 1285 cm^{-1} , que é atribuída a NO_3^- atuando como quelante bidentado⁴⁴.

Os espectros eletrônicos do pré-ligante e composto de coordenação de Pb(II) apresentaram três bandas na região do ultravioleta e nenhuma no visível, o que está de acordo com a observação macroscópica desses compostos que são todos brancos. O composto de Pb(II) apresenta ainda um ombro em 350 nm. Como este ombro surge no espectro do composto e sua intensidade é comparável às transições do ligante, pode-se atribuir à mesma como uma transferência de carga. O composto de coordenação de Cu(II) apresentou quatro bandas, três no ultravioleta e uma centrada em 750 nm, o que também está de acordo com a observação macroscópica desse composto que possui a cor verde (figura 27). Pode-se atribuir esta banda como uma transferência de carga pois, mesmo ela tendo um valor médio de intensidade de relativamente um terço das absorções do ligante, ela está numa ordem de grandeza comparável a de transferências de carga.

⁴³ NAKAMOTO, 1989.

⁴⁴ NAKAMOTO, 1989.

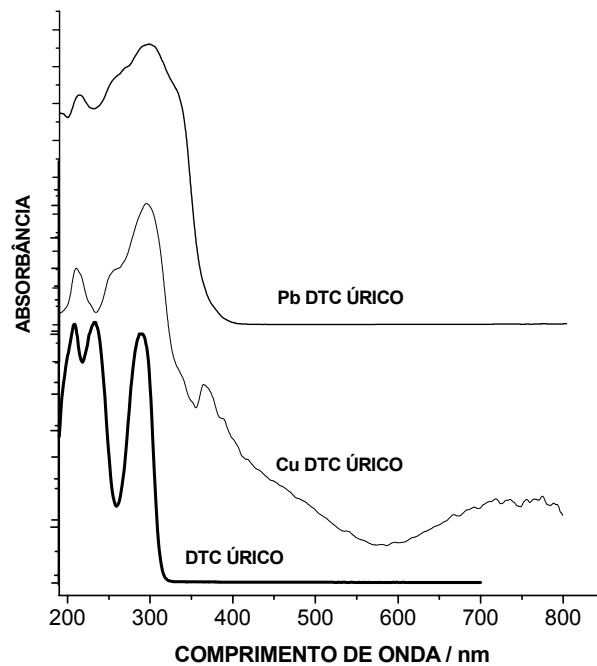


Figura 27 – Comparação dos espectros eletrônicos do pré-ligante DTC Úrico e compostos de coordenação com Cu(II) e Pb(II). Solvente do DTC Úrico: água. Concentração: $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Demais compostos medidos em fase sólida.

Nos espectros dos compostos de coordenação há uma banda com máximo próximo a 209 nm, porém esta é mais larga que no pré-ligante. Esta banda foi atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, dos grupos N-C=S e S-C=S, que sofre deslocamento hipsocrômico ao coordenar espécies metálicas e agora visível no espectro por não sofrer sobreposição. A banda em 291 nm do espectro do pré-ligante não sofreu nenhum deslocamento nos espectros dos compostos.

A banda com máximo em $\approx 234 \text{ nm}$, no espectro eletrônico do DTC Úrico não está presente no espectro dos compostos. A mesma pode ter sofrido um deslocamento hipsocrômico, estando sobreposta pela banda em $\approx 209 \text{ nm}$, ou sofreu um deslocamento batocrômico nos três compostos para $\approx 250 \text{ nm}$. Deslocamentos batocrômicos no espectro eletrônico do ácido úrico são associados ao aumento da energia de ressonância dos anéis que se dá pela ionização das espécies protonadas ou pela substituição dos hidrogênios por grupos que interfiram no sistema de deslocamento dos elétrons⁴⁵. A coordenação de metais pelos átomos de O ou N do anel podem interferir no deslocamento dos elétrons nos anéis causando o deslocamento

⁴⁵ BERGMANN, 1955.

batocrômico. De acordo com as observações feitas em relação ao espectro vibracional, pode-se atribuir este deslocamento batocrômico à coordenação dos metais pelo oxigênio das carbonilas.

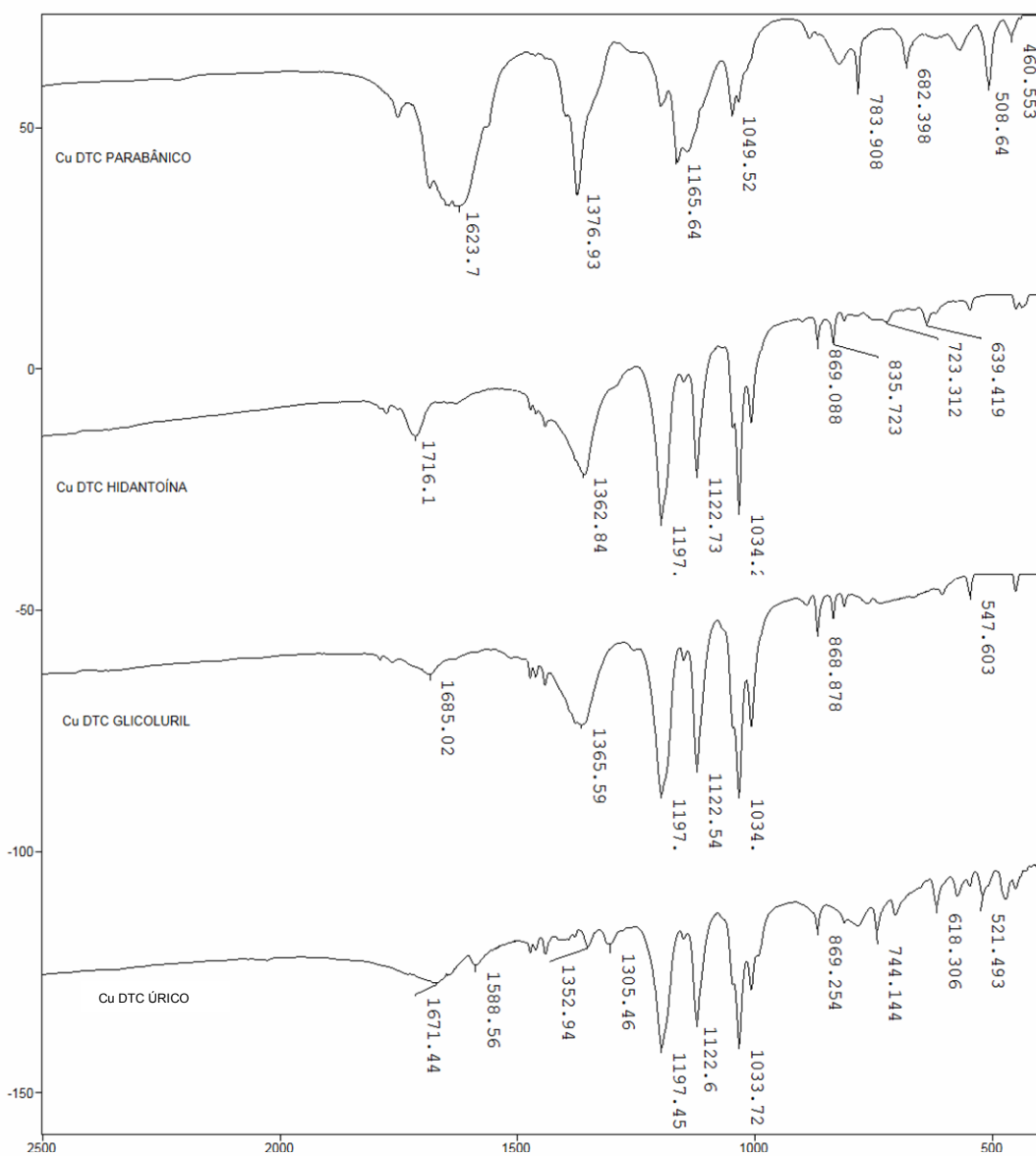
3.3 - COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS POR SÍNTESE COM MOLDAGEM POR METAL

3.3.1 - BANDAS DO GRUPO DITIOCARBAMATO

Os espectros de todos estes compostos (figuras 28 e 29) foram marcados por quatro bandas de alta intensidade que surgiram na região de 950 a 1300 cm^{-1} . As bandas são muito intensas de modo que as bandas dos precursores aparecem em baixa intensidade. Esta diferença de intensidade pode, em uma observação não criteriosa, julgar que todos os espectros são iguais. Ao mesmo tempo uma regularidade nos espectros vibracionais é um indício de formação de estruturas únicas ao contrário do que ocorreu na síntese tradicional. Nesta os espectros foram bem diferentes entre si, o que é mais uma evidência da formação de diversos oligômeros por esta estratégia.

Como discutido no início deste capítulo, uma das bandas procuradas no espectro de ditiocarbamatos, para interpretação, é a banda tioureída na região de 1450 a 1600 cm^{-1} . Com exceção dos compostos obtidos a partir do ácido parabânico, nenhum dos outros possui uma banda de grande intensidade nesta região. A não existência da banda tioureída ou sua presença abaixo de 1450 cm^{-1} são um indício de que o modo de coordenação seja monodentado⁴⁶. Como pode ser observado para todos os compostos (tabela 8), há um duplete (que faz parte das bandas intensas discutidas acima) em torno de 1000 cm^{-1} que indica dois tipos de ligação: C-S e C=S. Este duplete é mais uma evidência do modo de coordenação monodentado.

⁴⁶ NAKAMOTO, 1989.



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Figura 28 – Espectros vibracionais dos compostos de coordenação obtidos por síntese com moldagem por metal com Cu(II) e os precursores ácido parabânico, hidantoína, glicoluril e ácido úrico

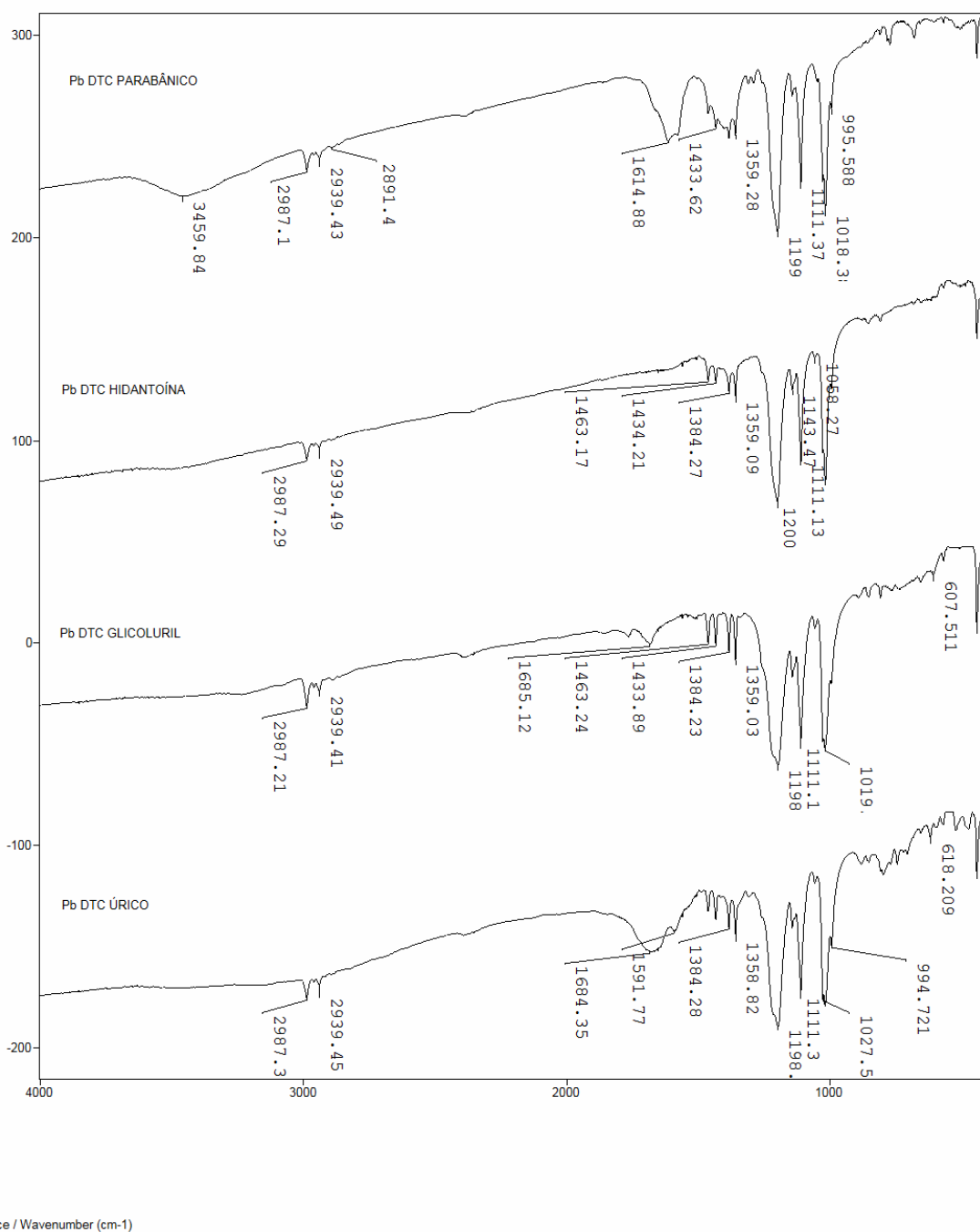


Figura 29 – Espectros vibracionais dos compostos de coordenação obtidos por síntese com moldagem por metal com Pb(II) e os precursores ácido parabânico, hidantoína, glicoluril e ácido úrico

Do conjunto de bandas mais intensas destes espectros, pode-se ainda atribuir como ν C-N a banda em torno de 1200 cm^{-1} . Esta é outra evidência do modo monodentado de coordenação. As formas canônicas Ib e Ic apresentadas na figura 9 são predominantes nestas estruturas.

Os compostos de coordenação obtidos a partir do ácido parabânico (figuras 28 e 29) apresentam uma banda intensa em torno de 1615 cm^{-1} . Ao mesmo tempo observa-se uma banda em torno de 1200 cm^{-1} e um duplete em torno de 1000 cm^{-1} . A banda em 1615 cm^{-1} pode ser atribuída a banda tioureída ($\nu\text{ C}=\text{N}$). A presença da banda tioureída e das bandas discutidas acima indicam a existência de dois modos de coordenação: mono e bidentado. Isto permite atribuir o modo de coordenação anisodentado a estes compostos.

A banda em torno de 1120 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu\text{ S-C-N}$ ⁴⁷.

É importante ainda discutir que há diferenças na posição das bandas de alta intensidade (região de 950 a 1300 cm^{-1}) quando se compara os espectros dos compostos de Cu(II) e Pb(II). As bandas em torno de 1000 e 1120 cm^{-1} estão mais deslocadas para baixas frequências do que as bandas dos compostos de Cu(II). A frequência da banda é inversamente proporcional a massa efetiva dos metais presentes na ligação⁴⁸ o que seria uma explicação para as bandas dos compostos de Pb(II) serem encontradas em valores menores.

A mudança na posição das bandas, quando se muda de metal, também fornece informações que permitem auxiliar na atribuição das bandas acima. A diferença encontrada está apenas nas bandas que envolvem vibrações com átomos de S envolvidos na coordenação dos metais: bandas em torno de 1000 e 1120 cm^{-1} . A banda atribuída a $\nu\text{ C-N}$, não diretamente ligada aos metais, em torno de 1200 cm^{-1} , não sofre alterações significativas.

3.3.2 - BANDAS DE CARBONILA

As bandas de carbonila não sofrem nenhuma alteração significativa nestes compostos, o que indica que as mesmas não participam da coordenação das espécies metálicas.

3.3.3 - BANDAS DE NITRATO

Bandas de íon nitrato como contra-íon puderam ser encontradas em torno de 1360 cm^{-1} em todos os compostos de Cu(II), com exceção do Cu DTC úrico onde bandas do precursor estão na mesma região destas. Nos compostos de Pb(II) não se encontrou nenhuma dessas bandas.

⁴⁷ BROWN, 1976.

⁴⁸ NAKAMOTO, 1989.

A atribuição e frequência dessas principais bandas estão na tabela 9.

Tabela 8 - Valores de frequência e respectivas atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais dos compostos de coordenação de Cu(II) e Pb(II) obtidos por síntese com moldagem por metal.

COMPOSTO DE COORDENAÇÃO	ATRIBUIÇÕES E FREQUÊNCIAS / cm ⁻¹				
	ν C≡N / ν C-N	ν S-C-N	ν C-S / ν C=S	ν C=O	ν NO ₃ ⁻
Cu DTC PARABÂNICO	1624, 1197	1149	1050, 1035	1753	1374
Cu DTC HIDANTOÍNA	1198	1121	1034, 1008	1776, 1714	1360
Cu DTC GLICOLURIL	1197	1124	1036, 1008	1688	1366
Cu DTC ÚRICO	1198	1123	1034, 1008	1672	-
Pb DTC PARABÂNICO	1611, 1201	1112	1018, 995	1752	-
Pb DTC HIDANTOÍNA	1202	1112	1018, 994	1776, 1714	-
Pb DTC GLICOLURIL	1197	1112	1019, 995	1684	-
Pb DTC ÚRICO	1199	1112	1018, 994	1680	-

3.3.5 - ESPECTROS ELETRÔNICOS

Os compostos de Cu(II) apresentaram espectros eletrônicos muito semelhantes (figura 30) com três bandas centradas em torno de: 216, 257 e 301. O espectro do Cu DTC parabânico apresentou ainda uma quarta banda em 734 nm. Esta banda está no visível e é uma transição d→d responsável pela cor verde do composto. Todos os demais compostos possuem a banda em 301 nm (prejudicada nos espectros pela mudança de lâmpada do equipamento de coleta em 400 nm) na região do visível. Esta banda é larga, terminando por volta de 550 nm na região do visível, e responsável pela cor amarela dos compostos e consiste em uma transferência de carga. Deve-se lembrar aqui que o Cu DTC parabânico foi o único dos compostos que apresentou, de acordo com os espectros vibracionais, modo de coordenação anisodentado.

Em relação aos compostos de Cu(II) obtidos por síntese tradicional, estes apresentam bandas em comprimentos de onda semelhantes e as atribuições feitas anteriormente se aplicam aqui também.

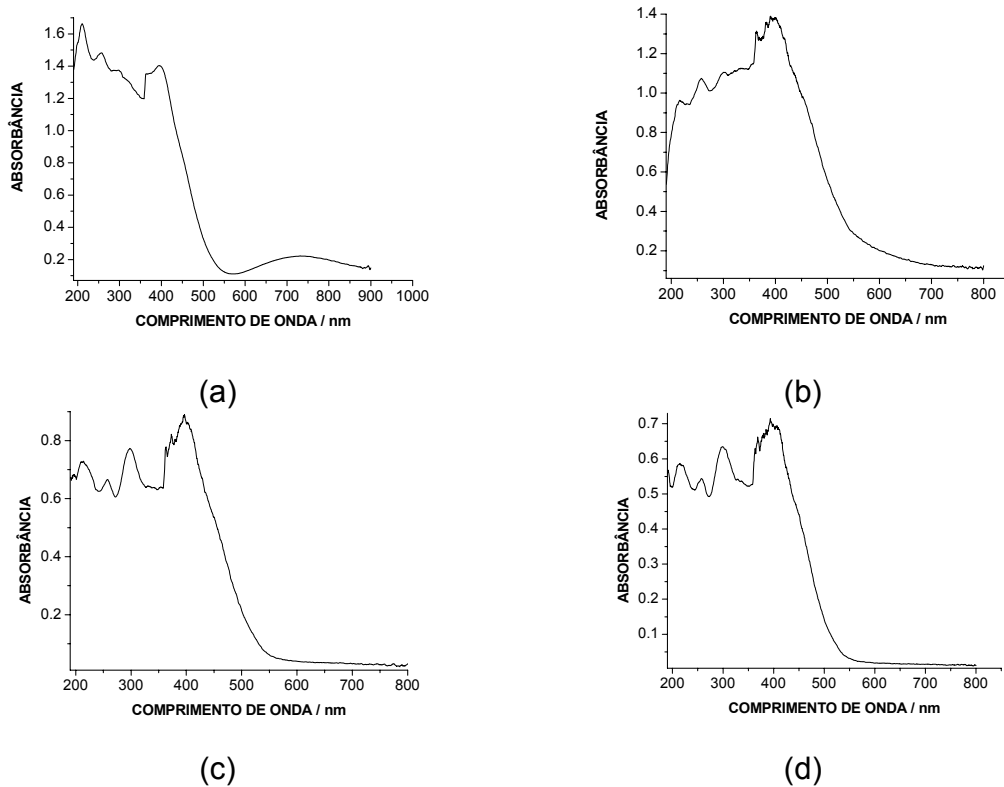


FIGURA 30- Espectros eletrônicos dos compostos de coordenação obtidos por síntese com moldagem por metal com Cu(II). Em (a) Cu DTC parabânico, (b) Cu DTC hidantoína, (c) Cu DTC glicoluril e (d) Cu DTC úrico. Espectros coletados em fase sólida.

Os compostos de Pb(II) apresentaram bandas (figura 31) em 219 e 299 nm e não possuem bandas no visível. O composto Pb DTC parabânico apresentou ainda uma banda larga que se estende no visível até 900 nm. Mesmo com esta larga banda no visível todos os compostos são cinza, variando um pouco a tonalidade. Como ocorreu para Cu(II), o composto Pb DTC parabânico apresentou modo de coordenação anisodentado o que é, provavelmente, o motivo da diferença no seu espectro eletrônico.

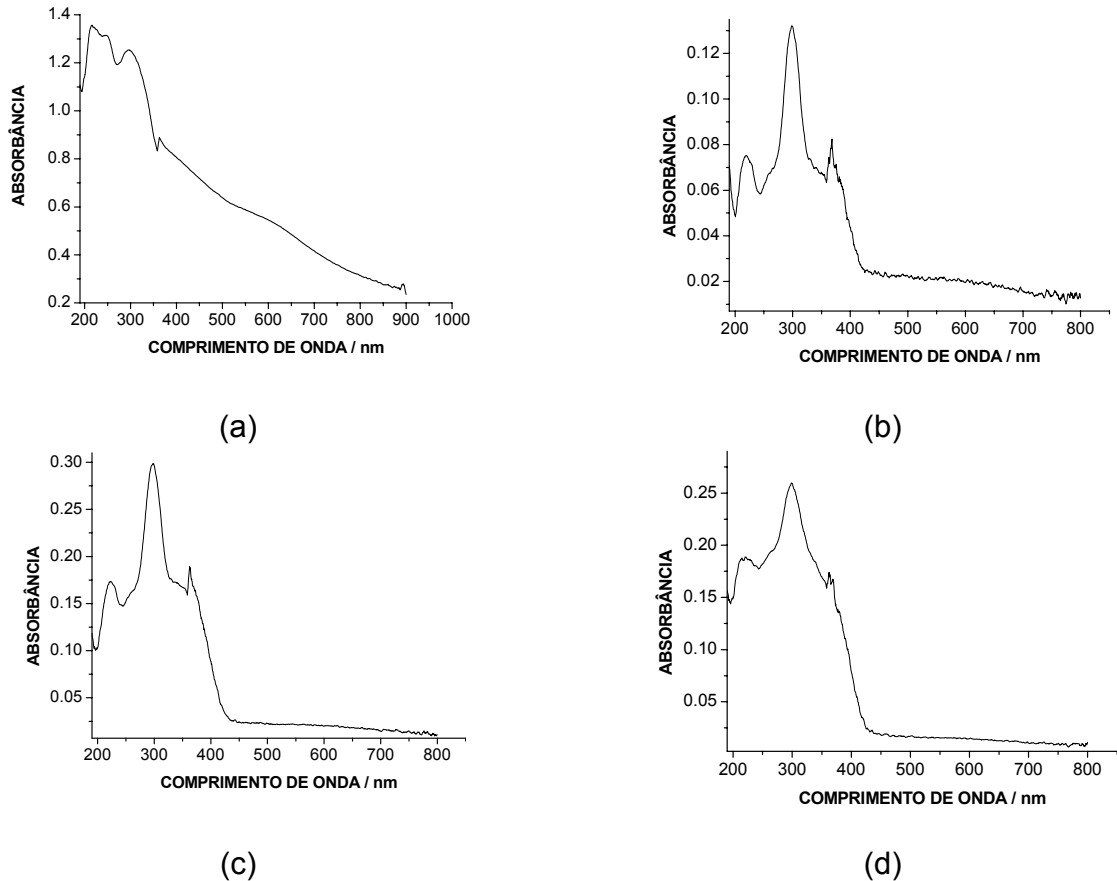


FIGURA 31- Espectros eletrônicos dos compostos de coordenação obtidos por síntese com moldagem por metal com Pb(II). Em (a) Pb DTC parabânico, (b) Pb DTC hidantoína, (c) Pb DTC glicoluril e (d) Pb DTC úrico. Espectros coletados em fase sólida.

Os espectros desses compostos foram diferentes dos espectros obtidos para os compostos sintetizados tradicionalmente. A banda em 219 nm é atribuída⁴⁹ a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos N-C=S e S-C=S e a banda em 299 nm a transferência de carga. O pico observado em torno de 400 nm deve ser desconsiderado pois se trata da região de mudança de lâmpada.

⁴⁹ YANG, 1996

CAPÍTULO 4– ESPECTROSCOPIA DE ¹H RMN

Os ensaios de RMN, ressonância magnética nuclear, foram realizados com o propósito de auxiliar na caracterização dos compostos. Foram realizados ensaios apenas para os compostos obtidos pela síntese com moldagem por metal. Os ensaios de ^1H RMN apresentaram dados importantes para esta caracterização haja visto que a formação dos compostos de coordenação consiste na substituição dos hidrogênios amínicos pelos grupos ditiocarbamatos e da coordenação dos metais por estes últimos. Observar a substituição ou não destes hidrogênios permite um maior conhecimento dos grupos químicos envolvidos nos compostos sintetizados.

Os espectros dos compostos de coordenação, com exceção do Pb DTC parabânico, foram coletados em DMSO deuterado. O espectro do Pb DTC parabânico foi coletado em CDCl_3 .

4.1 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO PARABÂNICO

O espectro de ^1H do ácido parabânico apresenta, em DMSO, um pico em 11,79 ppm referente aos hidrogênios amínicos. Este pico está ausente no espectro do Cu DTC parabânico (figura 32) e Pb DTC parabânico (figura 33). Nos espectros desses compostos só é possível visualizar picos referentes a impurezas nos solventes (2,52 ppm: DMSO e 3,38 ppm H_2O em DMSO deuterado; 7.30 ppm: CHCl_3 e 1.60 H_2O em CDCl_3).

Os resultados mostram, para o Cu DTC parabânico, concordância com a estequiometria proposta com a total substituição dos hidrogênios amínicos por grupos ditiocarbamatos. Para o Pb DTC parabânico não foi possível propor uma estequiometria, mas os resultados indicam que o que foi discutido para o composto de Cu(II) se aplica ao de Pb também.

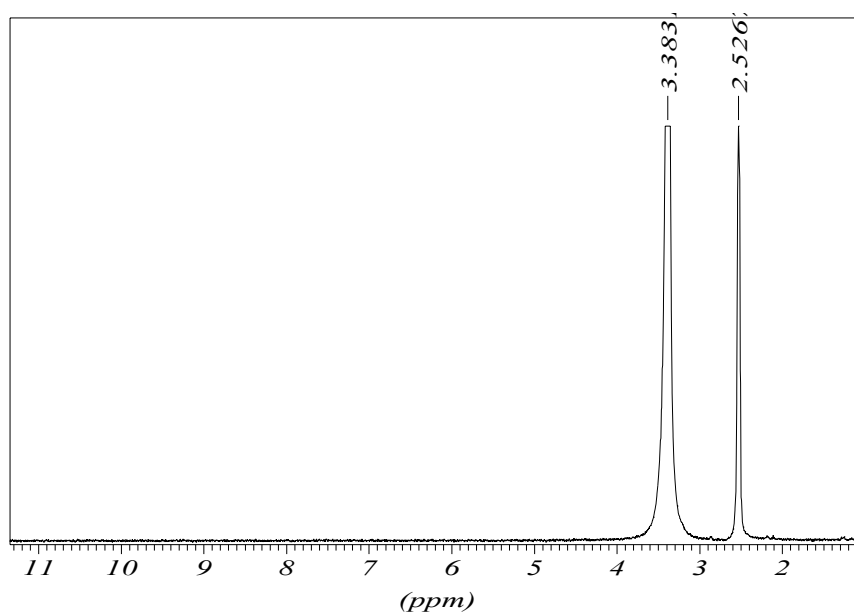


FIGURA 32 - Espectro de ^1H RMN do composto de Cu DTC parabânico.

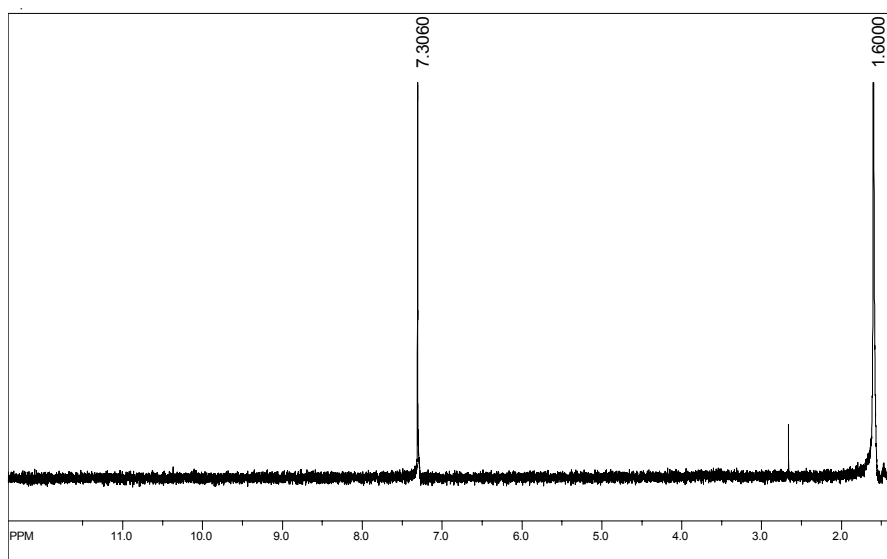


FIGURA 33 - Espectro de ^1H RMN do composto de Pb DTC parabânico.

4.2 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE HIDANTOÍNA

O espectro de ^1H da hidantoína apresenta, em DMSO, três picos: um em 10,6 ppm e outro em 7,71 ppm referentes aos hidrogênios amínicos e o terceiro em 3,86 ppm referente aos hidrogênios alifáticos. Nos espectros de ^1H dos compostos de Cu (figura 34) e Pb DTC hidantoína (figura 35) os picos referentes aos hidrogênios amínicos não estão presentes, o que sugere total substituição destes por grupos ditiocarbamatos nas sínteses. No espectro do composto de Pb pode-se observar, ainda, picos referentes a etanol: quarteto centrado em 4,51 ppm, tripleto centrado em 1,35 ppm. O pico referente ao hidrogênio de OH está sobreposto neste espectro pelo de DMSO não deuterado (2,50 ppm). O pico dos hidrogênios alifáticos estão sobrepostos, nos dois espectros, pelo pico de H de H_2O nos dois espectros.

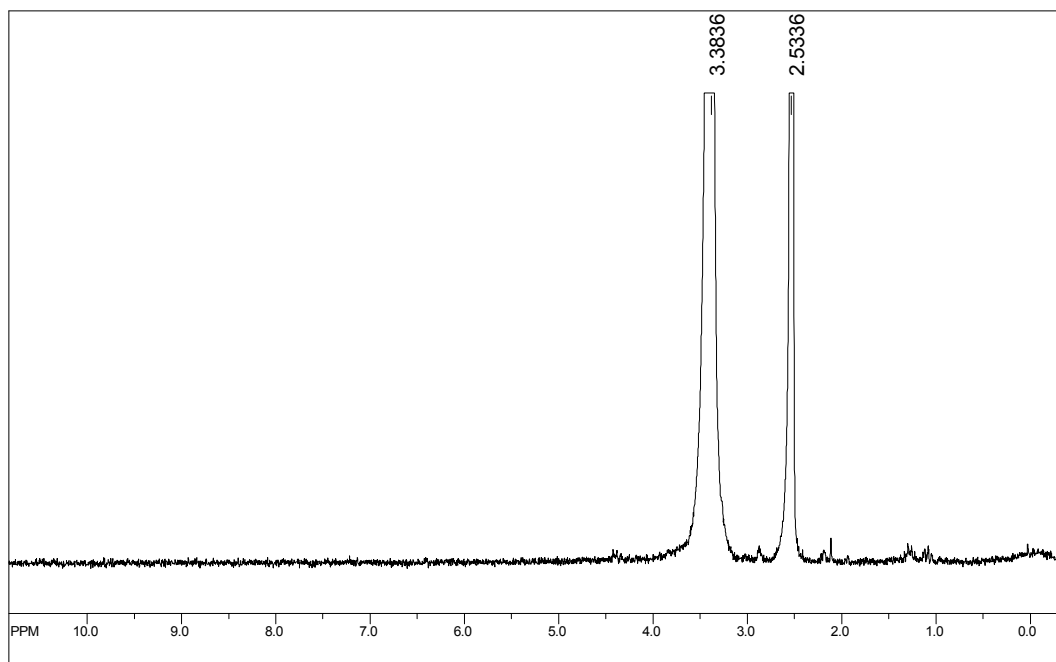


FIGURA 34 - Espectro de ^1H RMN do composto de Cu DTC hidantoína.

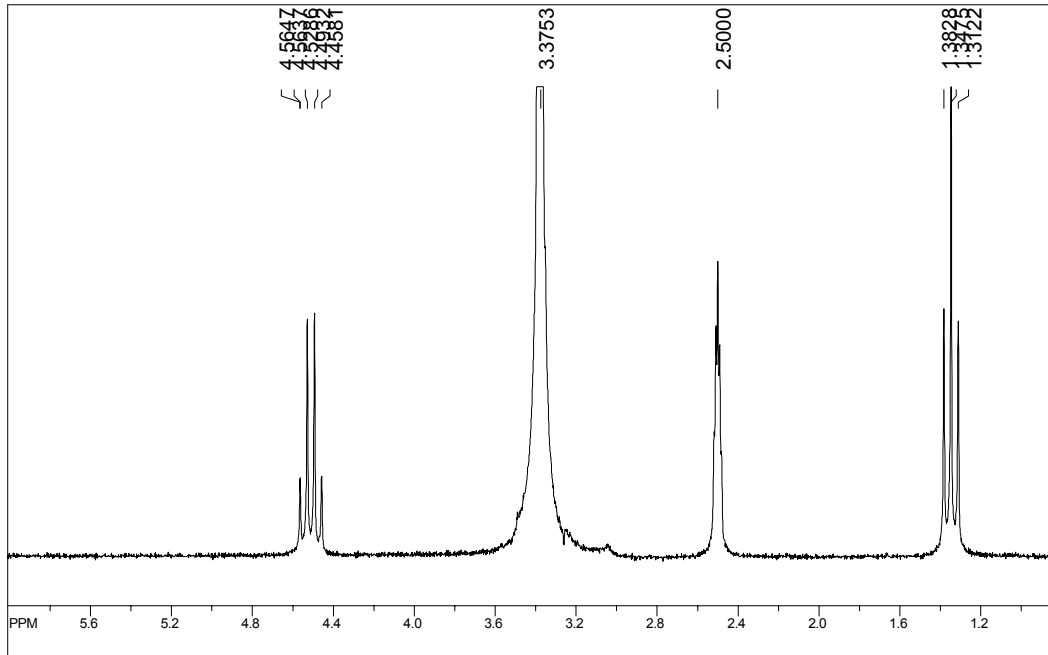


FIGURA 35 - Espectro de ^1H RMN do composto de Pb DTC hidantoína.

4.3 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE GLICOLURIL

O espectro de ^1H do glicoluril apresenta, em DMSO, dois picos: 5,38 ppm referente aos H ligados a C do anel e 7,17 ppm referente ao H amínico. Nos espectros dos compostos de Cu DTC glicoluril e Pb DTC glicoluril (figuras 36 e 37) estes picos ainda estão presentes, o que está de acordo com as estequiometrias propostas no capítulo 2 no qual os precursores tiveram três H amínicos substituídos havendo ainda um H amínico no composto de coordenação e os hidrogênios alifáticos.

No espectro do Pb DTC glicoluril ainda foi possível observar a presença de etanol na estrutura do composto. Deve-se lembrar que há uma grande quantidade de moléculas de etanol na estrutura proposta. Observa-se no espectro um quarteto centrado em 4,51 ppm, um tripleto centrado em 1,35 ppm e um singleto em 2,50 ppm referentes, respectivamente, a CH_2 , CH_3 e H de OH do etanol. O pico centrado em 3,30 ppm é referente a H_2O como impureza no solvente. O pico em 2,50 referente a DMSO não deuterado está sobreposto ao de OH do etanol.

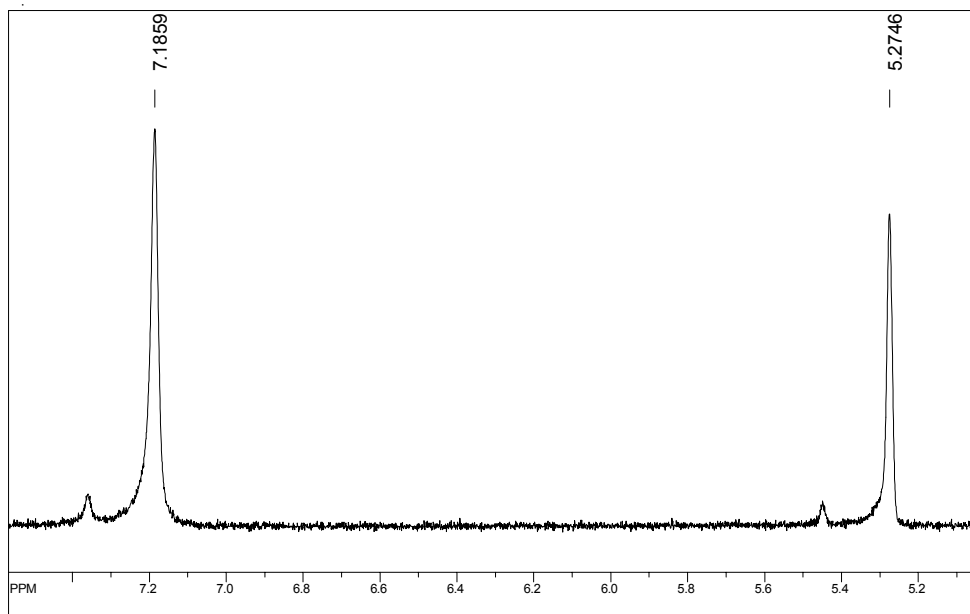


FIGURA 36- Espectro de ^1H RMN do composto de Cu DTC glicoluril.

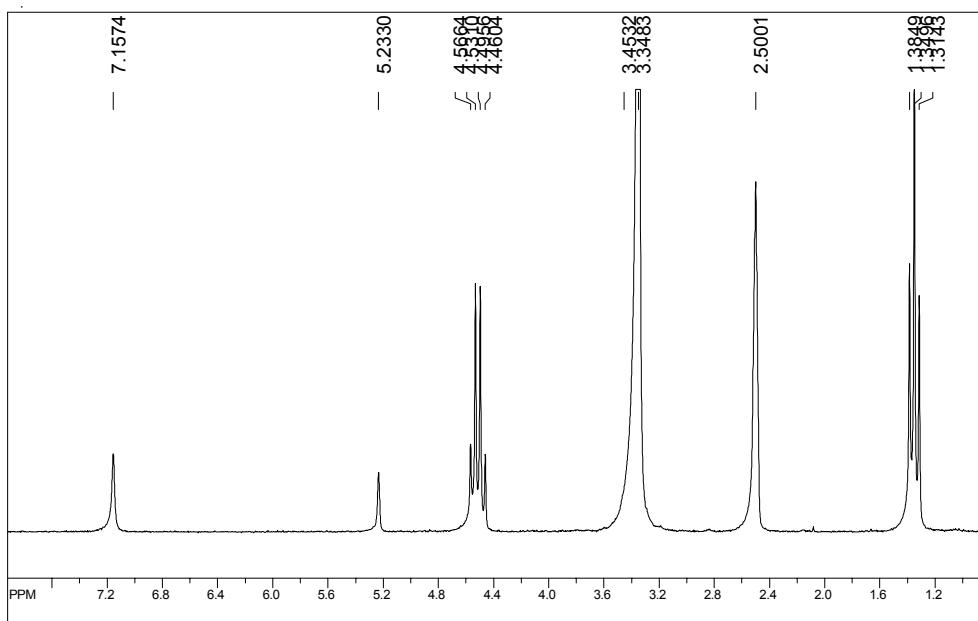


FIGURA 37 - Espectro de ^1H RMN do composto de Pb DTC glicoluril.

4.4 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO ÚRICO

O espectro de ^1H do ácido úrico apresenta apenas um multipletto em 4,79 ppm referente aos hidrogênios amínicos. Este pico está ausente no espectro do Cu DTC úrico (figura 38) e do Pb DTC úrico (figura 39) o que confirma a estequiometria proposta na qual todos os hidrogênios amínicos foram substituídos por grupos ditiocarbamatos na coordenação.

No espectro do Pb DTC úrico é possível observar, como no espectro do Pb DTC glicoluril, picos referentes a etanol: quarteto centrado em 4,55 ppm, tripleto centrado em 1,38 ppm. O pico referente a H do OH do etanol está provavelmente sobreposto com o pico de DMSO não deuterado (impureza) centrado em 2,52 ppm.

Os demais picos presentes nos espectros dos compostos são referentes a impurezas no solvente: H_2O centrado em 3,3 ppm e DMSO não deuterado em 2,5 ppm.

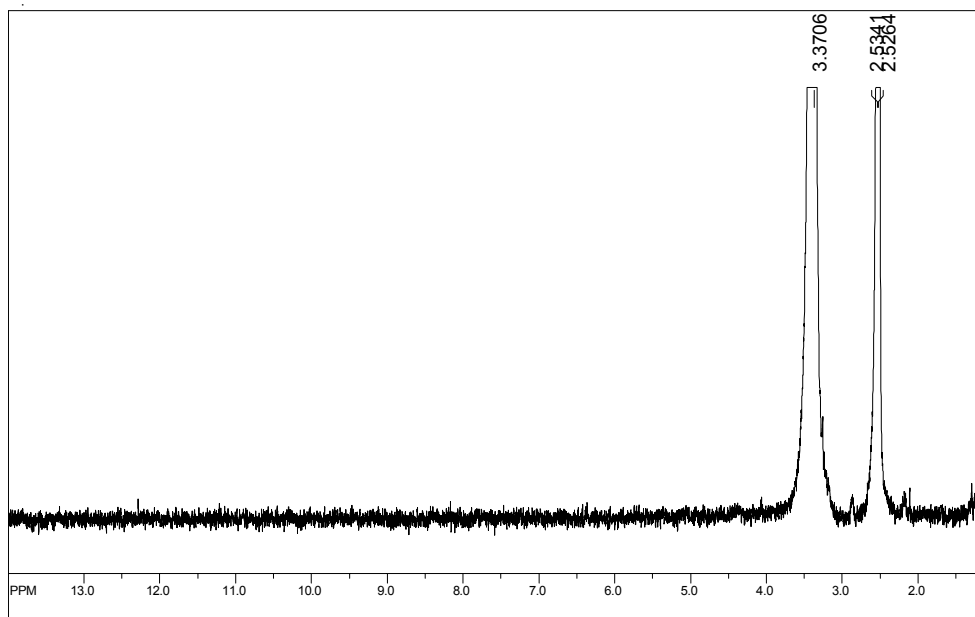


FIGURA 38 - Espectro de ^1H RMN do composto de Cu DTC úrico.

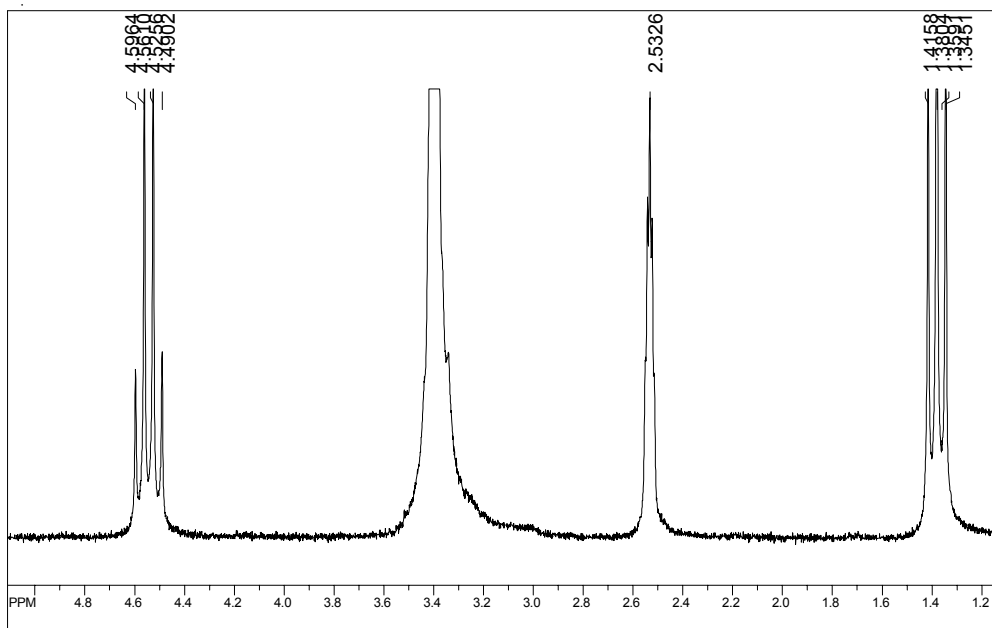


FIGURA 39 - Espectro de ^1H RMN do composto de Pb DTC úrico

***CAPÍTULO 5 – ESPECTROSCOPIA DE MASSAS DE
IONIZAÇÃO POR NEBULIZAÇÃO ELETRÔNICA
– ESI / MS***

A espectrometria de massas é uma técnica útil na caracterização de substâncias e foi utilizada como recurso adicional na caracterização dos compostos de coordenação sintetizados.

Entre as diversas técnicas de ionização e obtenção de espécies carregadas, utilizou-se a espectrometria de massas de ionização por nebulização eletrônica (em Inglês: electrospray, representada pela sigla ESI/MS⁵⁰). Esta técnica tem se mostrado adequada ao estudo de complexos metálicos e outros compostos de coordenação por ser uma técnica suave permitindo pouca ou nenhuma fragmentação das moléculas do analito⁵¹. Nesta técnica a ionização do analito é feita em um processo no qual se nebuliza uma solução do mesmo carregada eletricamente. Após esta nebulização o solvente é removido por um gás de arraste até que a densidade de carga no analito aumente até que o mesmo se ionize.

Foram coletados espectros ESI/MS unicamente para os compostos obtidos da síntese com moldagem por metal. Estes espectros foram coletados no modo positivo, ou seja, apenas cátions e ou cátions radicais foram identificados nos espectros. A solução utilizada foi de 1:1 H₂O e CH₃OH.

De um modo geral observa-se em todos os espectros que houve fragmentações das moléculas dos analitos gerando diversos picos. Mesmo havendo fragmentação pode-se confirmar as estruturas propostas no capítulo 2. Foi importante também pois compostos que não tiveram suas estequiometrias determinadas puderam ser caracterizados pelos fragmentos obtidos (Pb DTC parabânico e hidantoína). A interpretação foi facilitada pelas distribuições isotópicas dos metais presentes: Cu e Pb. Para o Cu tem-se as seguintes distribuições isotópicas: ⁶³Cu (69,17 %), ⁶⁵Cu (30,83 %), ²⁰⁶Pb (24,1 %), ²⁰⁷Pb (22,1 %), ²⁰⁸Pb (52,4 %). Picos próximos entre si e representativos dessas distribuições isotópicas foram interpretados como referentes a fragmentos com os metais coordenados. Os demais picos foram interpretados como fragmentos dos precursores. Observou-se, também que os fragmentos representavam produtos de hidrólise⁵² dos compostos. Esta hidrólise ocorreu principalmente com os grupos ditiocarbamatos. Muitos fragmentos foram obtidos com moléculas dos solventes. Um fato importante a ser discutido é a presença em todos os espectros de um pico base com m/z 288

⁵⁰ Até o momento em que esta tese era escrita, o termo ESI/MS – Electrospray Ionization Mass Spectrometry, sigla em Inglês, era o mais utilizado. Por este motivo ele será utilizado neste texto ao invés de uma sigla em Português.

⁵¹ HENDERSON, 2005.

⁵² HENDERSON, 2005.

não identificado que pode ser atribuído como um fragmento em comum a todos os compostos ou devido ao solvente ou ainda uma impureza.

5.1 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE ÁCIDO PARABÂNICO

Para o composto de Cu (Figura 40) há um pico com m/z 702 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_3\text{S}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Para o composto de Pb DTC glicoluril (Figura 42) há dois picos atribuídos em m/z 472 e 777 referentes ao cátion $[\text{PbC}_5\text{HN}_2\text{O}_3\text{S}_4]^+$ e cátion radical $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. As figuras 41 e 43 possuem representações destes fragmentos.

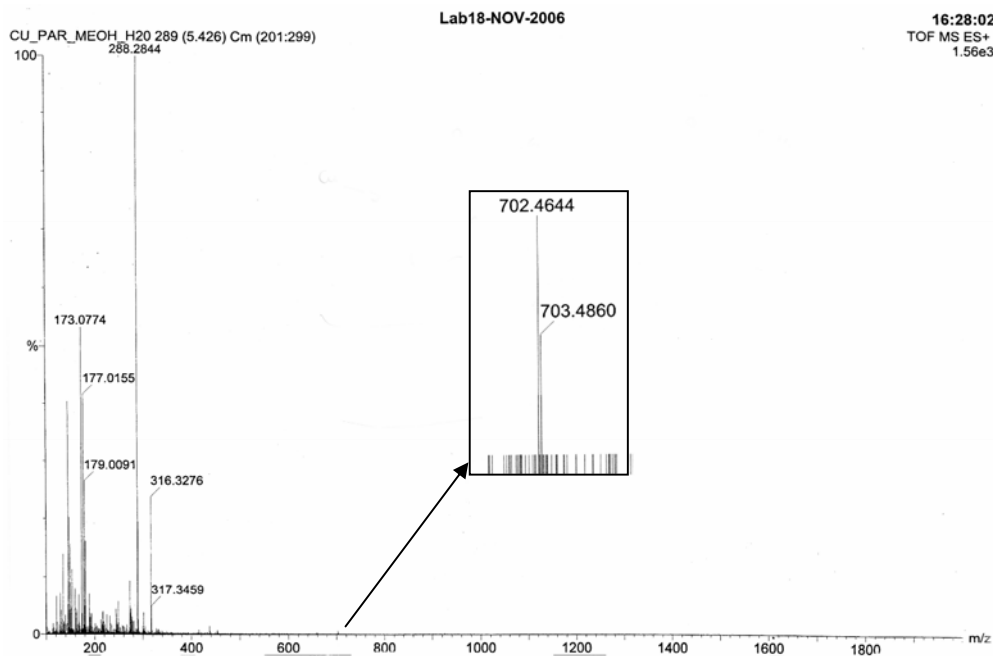


Figura 40 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Cu DTC parabânico em solução 1:1 metanol - água.

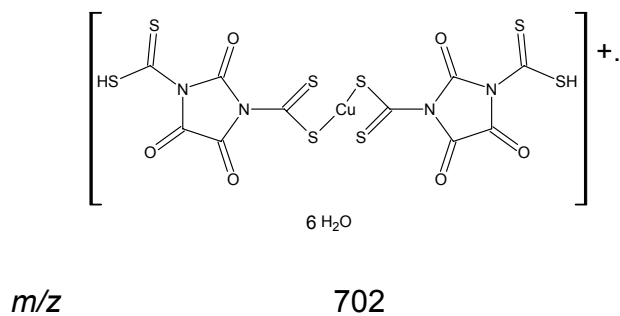


FIGURA 41 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Cu DTC parabânico.

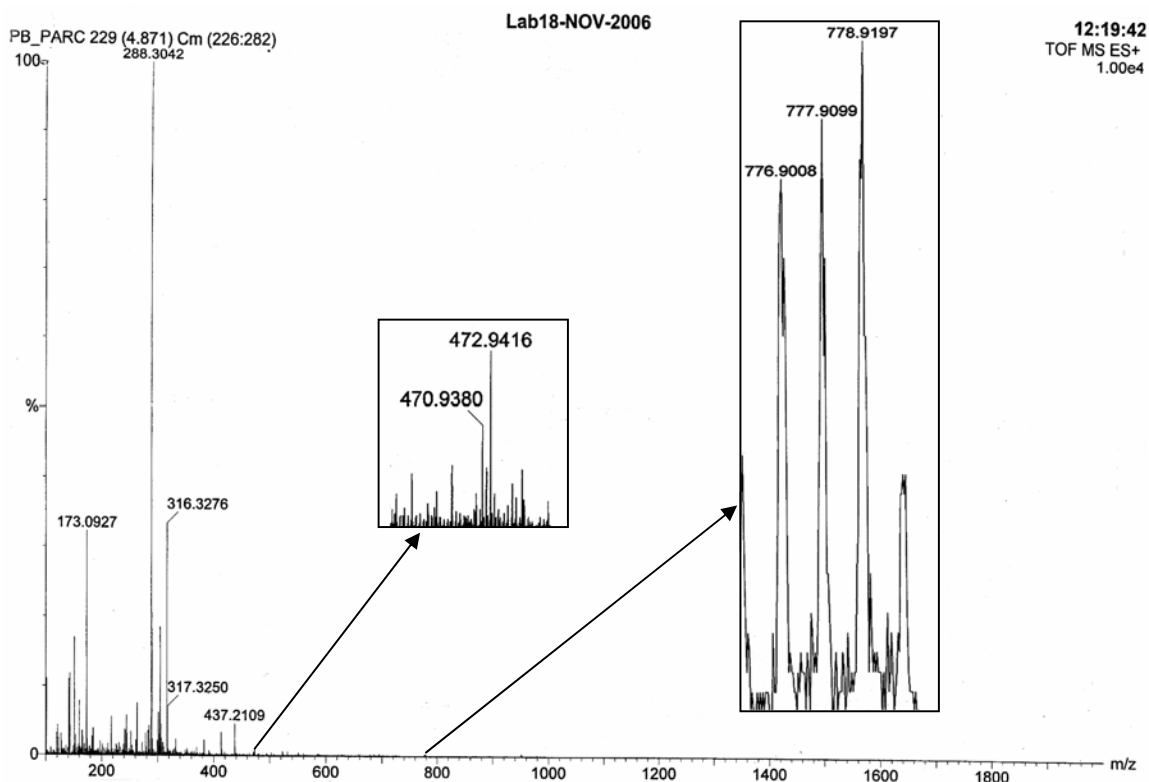


Figura 42 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Pb DTC parabânico em solução 1:1 metanol - água.

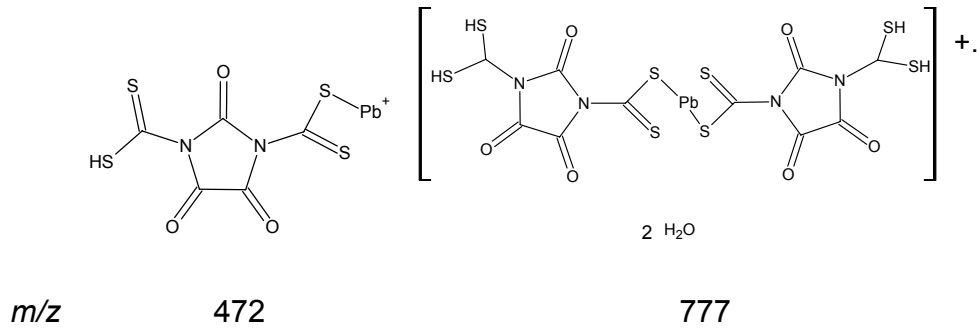


FIGURA 43 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Pb DTC parabânico.

5.2 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE HIDANTOÍNA

Para o composto de Cu (Figura 44) há um pico com m/z 950 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Para o composto de Pb DTC glicoluril (Figura 46) há dois picos atribuídos em m/z 777 e 1227 referentes aos cátions radicais $[(\text{PbC}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ e $[\text{Pb}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4)(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. A figura 45 e 47 possui representações destes fragmentos.

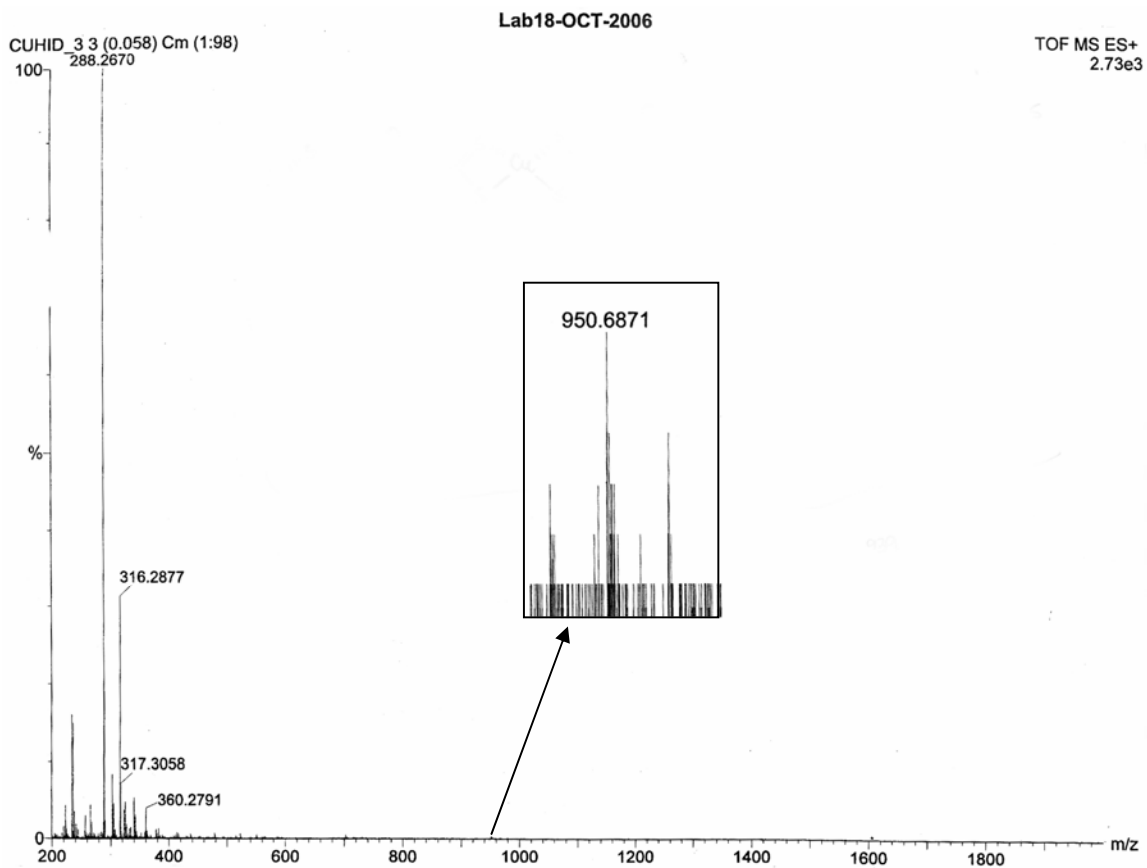


Figura 44 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Cu DTC hidantoína em solução 1:1 metanol - água.

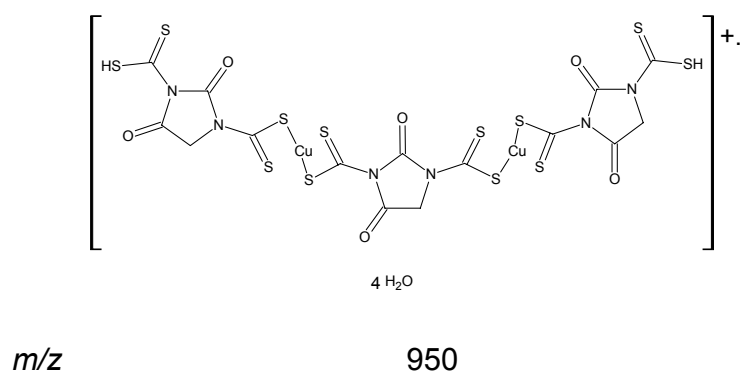


FIGURA 45 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Cu DTC hidantoína.

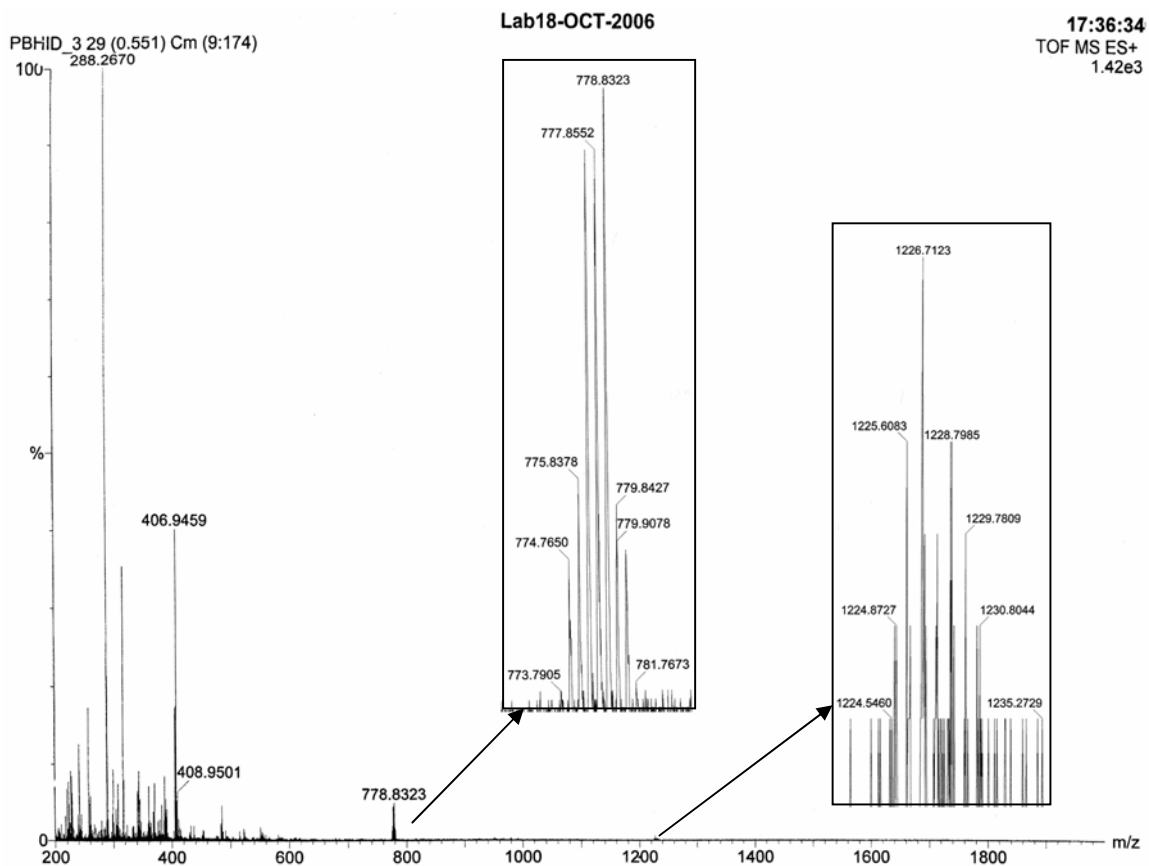


Figura 46 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Pb DTC hidantoína em solução 1:1 metanol - água.

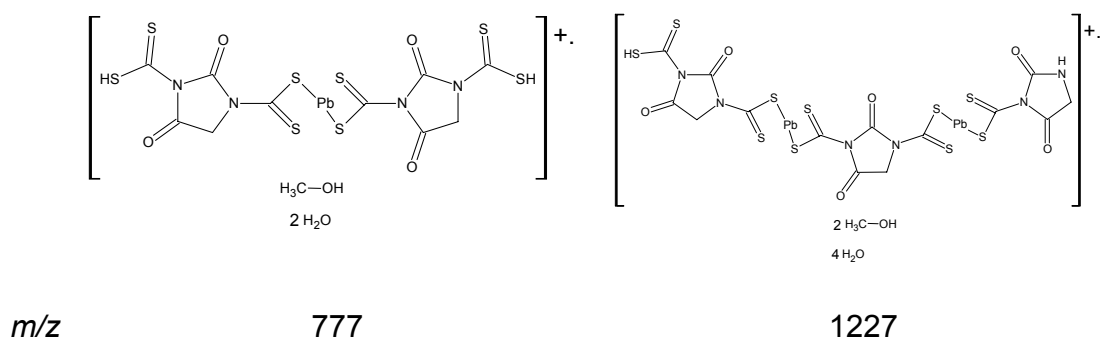


FIGURA 47 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de *m/z* no espectro de ESI/MS para o composto de Pb DTC hidantoína.

5.3 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DE GLICOLURIL

Para o composto de Cu (Figura 48) há um pico com m/z 868 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_6)_2]^+$ e um pico com m/z 950 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_6)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Para o composto de Pb DTC glicoluril (Figura 50) há dois picos atribuídos em m/z 777 e 1227 referentes aos cátions radicais $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e $[\text{Pb}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. A figura 49 e 51 possui representações destes fragmentos.

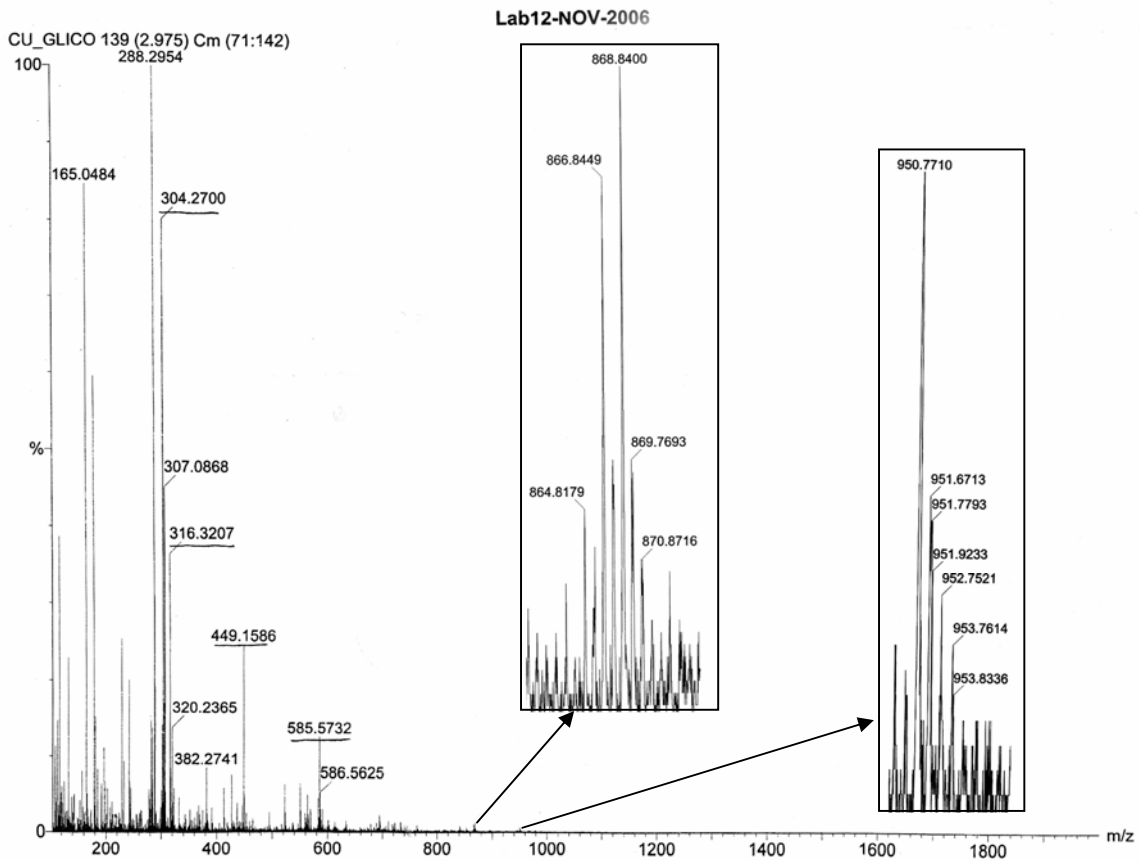


Figura 48 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Cu DTC glicoluril em solução 1:1 metanol - água.

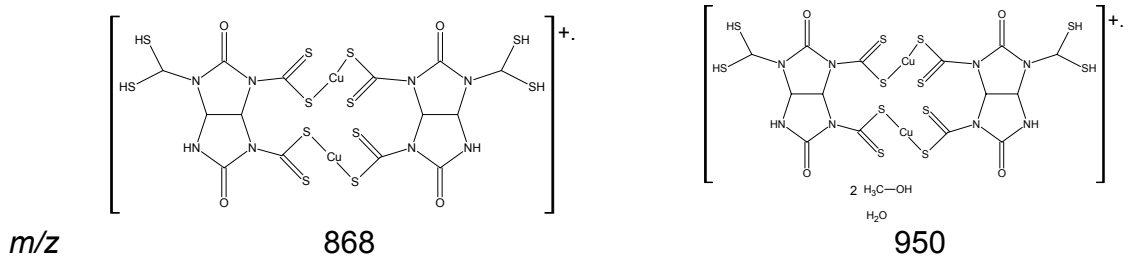


FIGURA 49 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Cu DTC glicoluril.

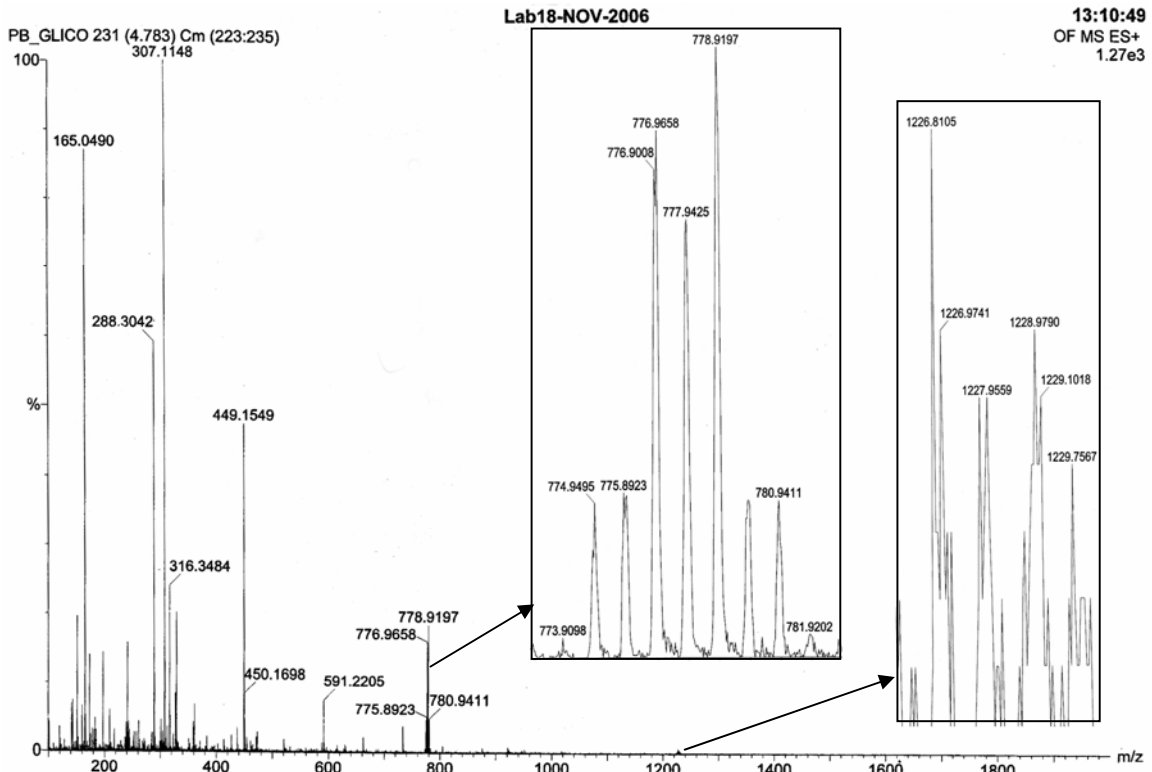


Figura 50 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Pb DTC glicoluril em solução 1:1 metanol - água.

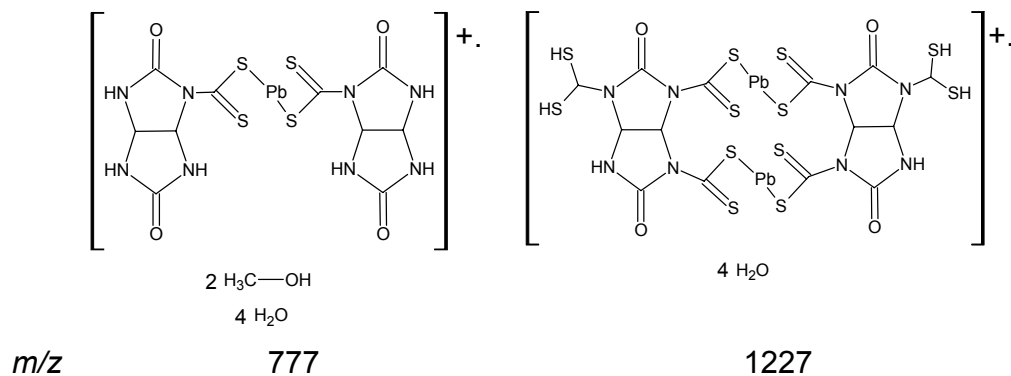


FIGURA 51 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de *m/z* no espectro de ESI/MS para o composto de Pb DTC glicoluril.

5.4 - COMPOSTOS OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO ÚRICO

Para o composto de Cu (Figura 52) há um pico com *m/z* 550 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2)_2]^+$, um pico com *m/z* 950 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_6)(\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_6)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ e um pico com *m/z* 978 atribuído ao cátion radical $[\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_6)(\text{C}_7\text{HN}_4\text{O}_3\text{S}_6)]^+$. Para o composto de Pb DTC glicoluril (Figura 54) há três picos atribuídos em *m/z* 628, 748 e 1225 referentes aos cátions $[\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ e $[\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_8)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ e ao cátion radical $[\text{Pb}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. A figura 53 e 55 possui representações destes fragmentos.

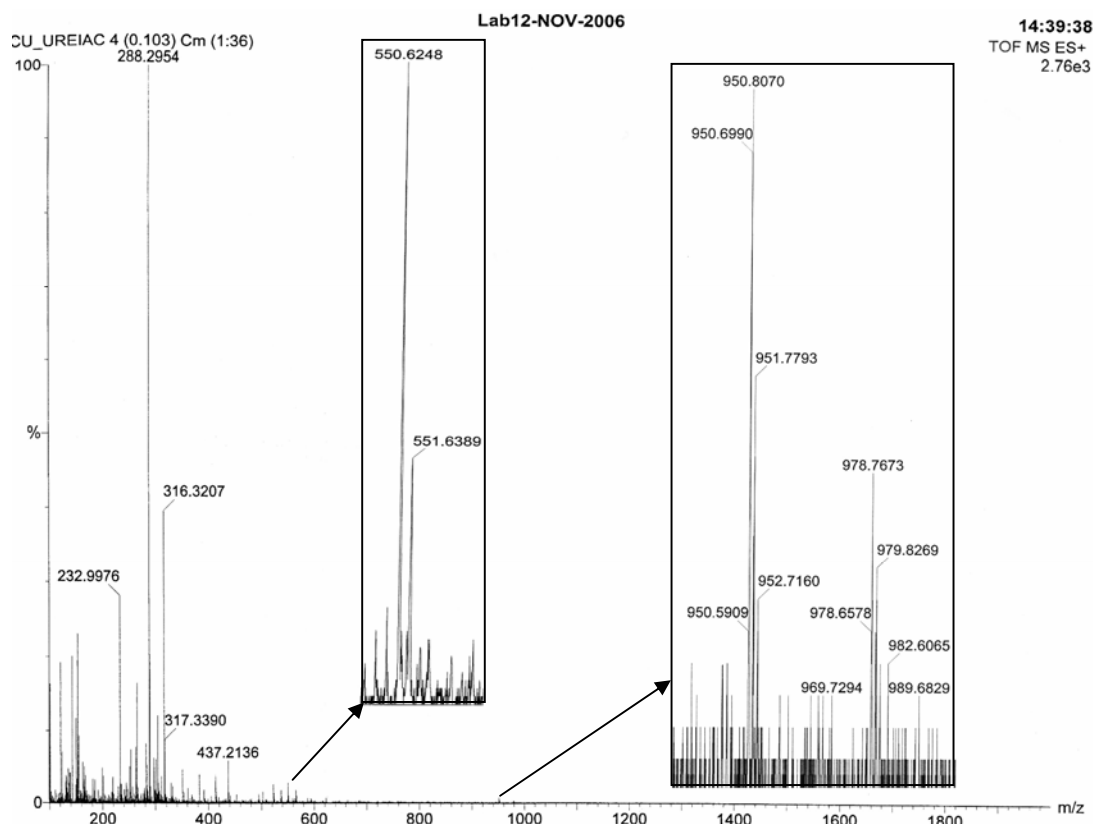


Figura 52 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Cu DTC úrico em solução 1:1 metanol - água.

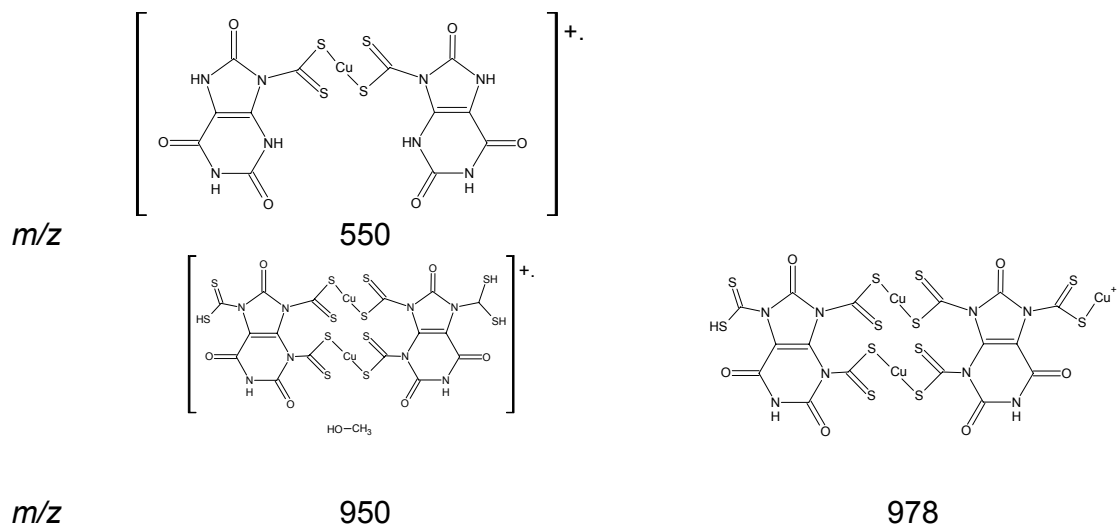


FIGURA 53 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Cu DTC úrico.

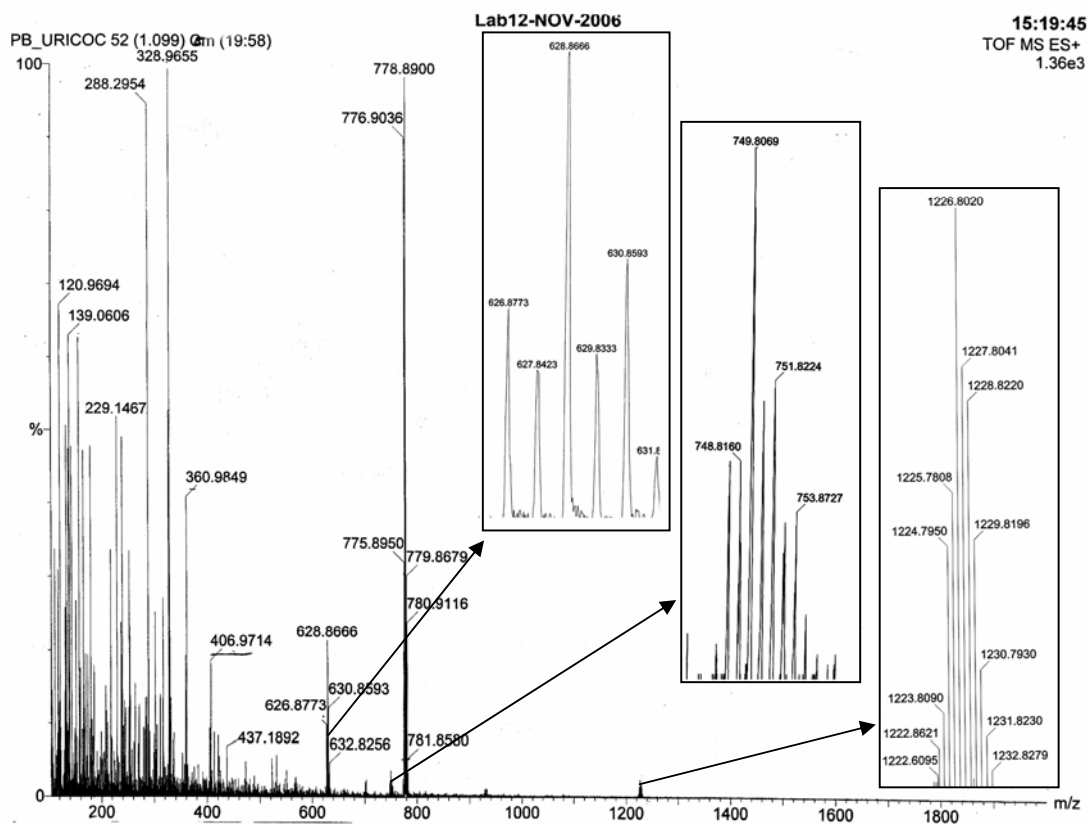


Figura 54 - Espectro ESI/MS no modo positivo do composto de coordenação Pb DTC úrico em solução 1:1 metanol - água.

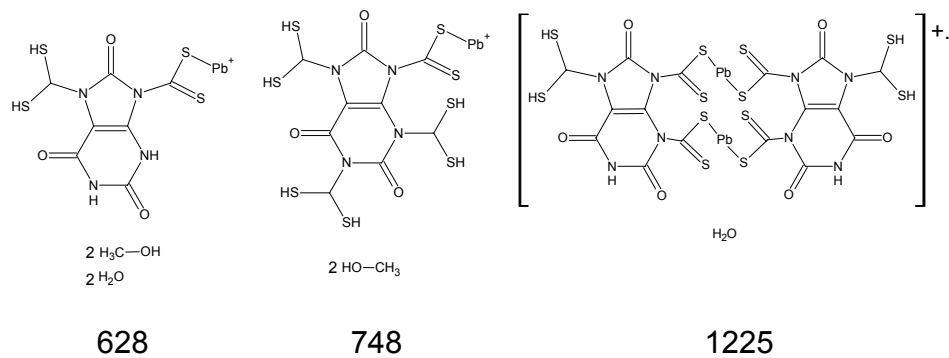


FIGURA 55 - Fragmentos obtidos e respectivos valores de m/z no espectro de ESI/MS para o composto de Pb DTC úrico.

CAPÍTULO 6 – ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi empregada com o intuito de conhecer a estabilidade térmica dos compostos assim como seu comportamento sob aquecimento. É importante lembrar que estes compostos se mostraram instáveis em temperatura ambiente, como discutido no capítulo 2. Sob refrigeração, cerca de 10° C, os mesmos se mostraram estáveis por um longo período. Ensaios foram realizados apenas para os compostos de Cu(II) obtidos pela síntese com moldagem por metal. Os compostos de Pb não foram estudados devido à formação de gases tóxicos oriundos da decomposição destes.

Antes de se coletar curvas TG, DTG e DTA, realizaram-se ensaios para observar o comportamento desses compostos sob aquecimento pois, de acordo com a literatura⁵³, ditiocarbamatos sublimam sob aquecimento. Para confirmar que este comportamento ocorre com os compostos de coordenação sintetizados, estes foram aquecidos em uma cápsula de porcelana coberta por um vidro de relógio. Este experimento permitiu se observar a sublimação e re-sublimação de todos os compostos.

As curvas TG, DTG e DTA foram coletadas em ar sintético em um fluxo de 100 mL min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Todas as curvas TG analisadas apresentaram um comportamento semelhante e foram divididas em três regiões para todos os compostos de coordenação.

A primeira região, em torno de 20 a 250 °C, corresponde à maior perda de massa, variando esta de 26 a 44 %. Nesta faixa de temperatura espera-se a perda de moléculas do solvente presentes na estrutura. Como todos os compostos sublimam, ocorre aí também este fenômeno. Esta situação dificulta a determinação por esta técnica do número de moléculas presentes nos compostos. Isto justifica, também, o fato de todos os valores obtidos apresentarem teores de perda maiores que os teores de moléculas do solvente nos compostos como proposto no capítulo 2.

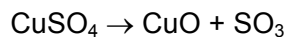
A segunda região, em torno de 250 a 450 °C, corresponde a segunda maior perda de massa, variando esta de 11 a 26 %. Esta perda de massa está associada na DTA com um forte pico exotérmico que se encontra em 283,63; 332,40; 347,10 e 428,70 °C respectivamente para os compostos de Cu DTC parabânico, hidantoína, glicoluril e úrico. Um forte pico exotérmico, associado à perda de massa, pode ser atribuído a um caráter explosivo do composto. Como foi discutido no capítulo 1 todos os compostos de coordenação de Cu(II) obtidos por síntese com

⁵³ SHARMA, 1986

moldagem por metal apresentaram íons nitrato em suas estequiometrias e este íon atribui aos compostos a propriedade de serem explosivos⁵⁴.

Outros picos exotérmicos podem ser observados nesta região, com exceção da curva DTA do composto Cu DTC hidantoína. Os picos exotérmicos em 235,89; 400,00 e 293,32 °C aparecem respectivamente nos compostos de Cu DTC parabânico, glicoluril e úrico. Como estes picos se situam em temperaturas nas quais ocorrem perdas de massas os mesmos podem ser atribuídos a reações de oxidação, com provável formação de óxidos gasosos dos elementos presentes no composto de coordenação: C, H, N e S.

A terceira região, acima de 400 °C, é caracterizada por um trecho de estabilidade, térmica sem eventos de perda de massa, seguido por uma perda de massa. O trecho de estabilidade térmica pode ser atribuído à presença de CuSO₄, produzido pela oxidação de Cu₂S formado na decomposição térmica de ditiocarbamatos⁵⁵. A perda de massa nesse trecho é atribuída à decomposição do CuSO₄ representada pela equação abaixo deixando um resíduo de CuO.



As curvas TG, DTG e DTA obtidas estão nas figuras 56, 57, 58 e 59.

⁵⁴ SINGH, 2005.

⁵⁵ SHARMA, 1986.

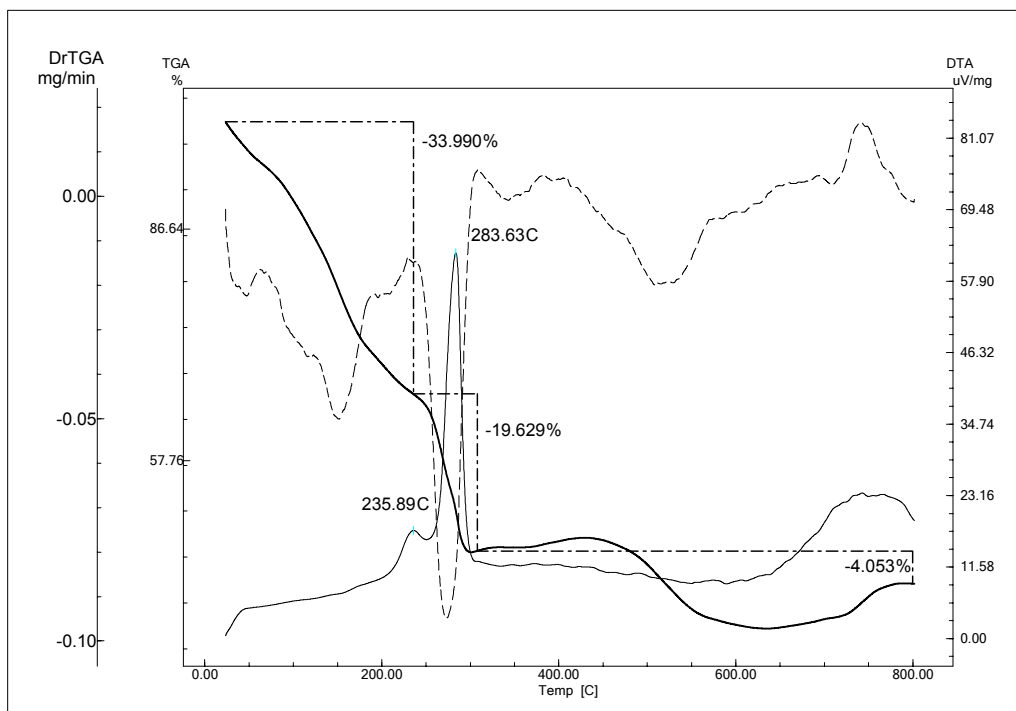


Figura 56 - Curvas TG, DTG e DTA para o composto Cu DTC parabânico. (Atmosfera : ar / Fluxo : 100mL/min / Taxa de aquecimento : 100°C/min)

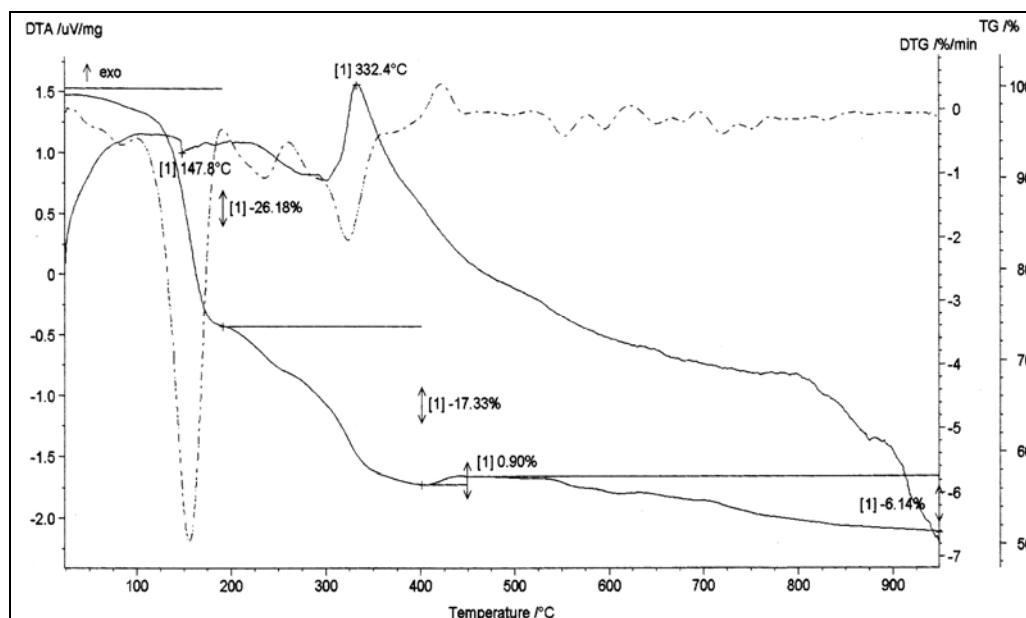


Figura 57 - Curvas TG, DTG e DTA para o composto Cu DTC hidantoína. (Atmosfera : ar / Fluxo : 100mL/min / Taxa de aquecimento : 100°C/min)

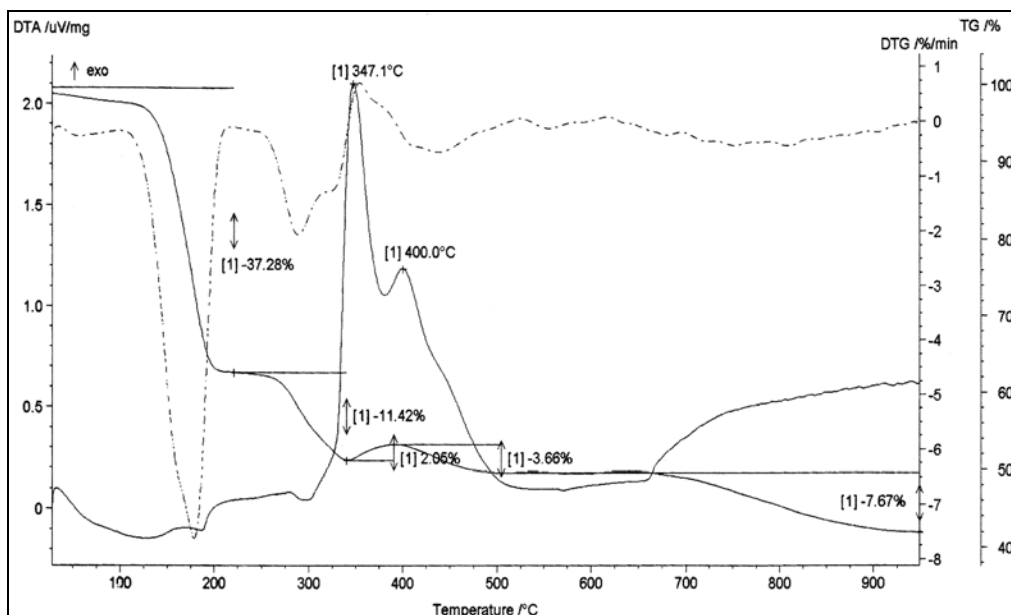


Figura 58 - Curvas TG, DTG e DTA para o composto Cu DTC glicoluril. (Atmosfera : ar / Fluxo : 100mL/min / Taxa de aquecimento : 100°C/min)

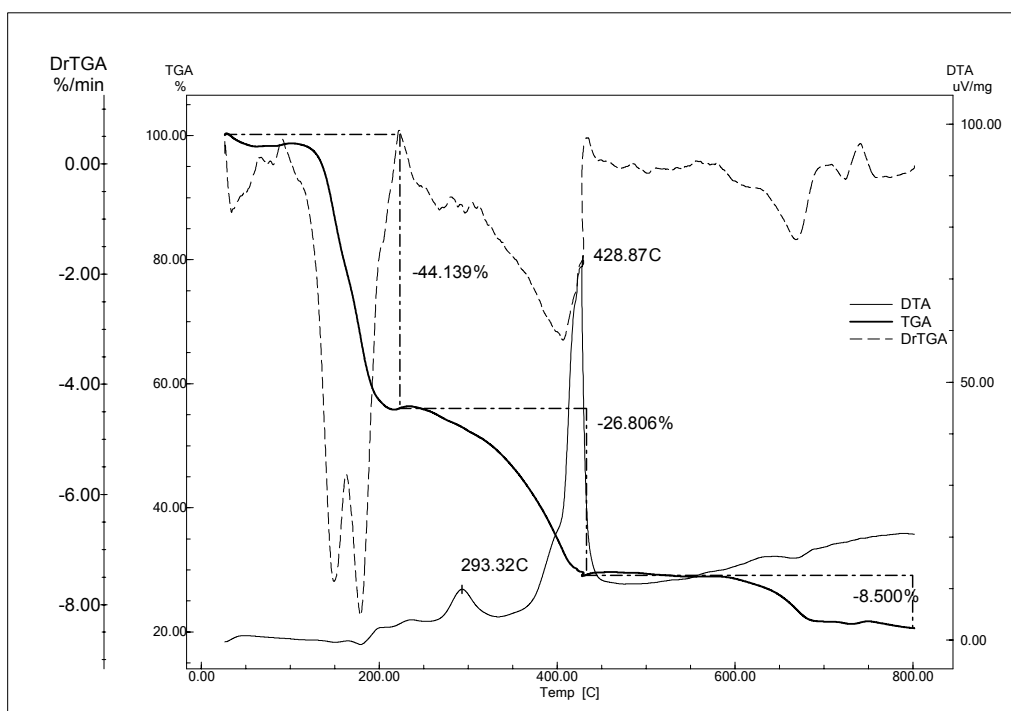


Figura 59 - Curvas TG, DTG e DTA para o composto Cu DTC úrico. (Atmosfera : ar / Fluxo : 100mL/min / Taxa de aquecimento : 100°C/min)

***INTRODUÇÃO DA SEGUNDA PARTE:
ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO
BRONZE***

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA SEGUNDA PARTE

Na primeira parte desta tese, foram sintetizados e caracterizados os compostos usados neste trabalho: os pré-ligantes e compostos de coordenação obtidos destes com os metais Cu e Pb, os principais metais presentes na liga metálica bronze TM 23. Este estudo teve como objetivo desenvolver metodologia para a síntese e caracterização destes compostos. A segunda parte deste trabalho visa estudar a aplicação desses compostos como inibidores de corrosão metálica, em específico a corrosão do bronze em meio de HNO_3 e NaCl. Como já discutido na introdução geral desta tese, os ditiocarbamatos podem ser escolhidos como inibidores de corrosão metálica pela sua alta capacidade de coordenar espécies metálicas através de átomos de enxofre presentes em seu grupo funcional. Esta propriedade lhes permite formar filmes sobre as superfícies metálicas que bloqueiam os sítios de corrosão.

Os estudos a serem apresentados nesta segunda parte consistem em ensaios de corrosão laboratoriais. Estes ensaios são realizados em condições bem controladas de meio agressivo, com corpos de prova⁵⁶ e avaliam a eficiência dos compostos como inibidores de corrosão. Eles não são, porém, definitivos para indicar o uso de um composto na inibição de corrosão de um metal específico. Para isto deve-se analisá-los junto com dados de ensaios de campo nos quais condições reais do meio corrosivo (diversas variáveis presentes num certo campo de aplicação) são empregadas. Os ensaios laboratoriais são fundamentais para indicar qual material deve ser aplicado em uma condição específica real. Desse modo, os dados e conclusões aqui feitas têm como objetivo servir como fonte de informações para os interessados em aplicar os compostos sintetizados em um determinado campo.

Os ensaios realizados visaram estudar três aspectos desses materiais: a eficiência de inibição; o processo de formação dos filmes inibidores e seu modo de inibição e os produtos formados na reação dos pré-ligantes (materiais inibidores) com a placa de bronze TM 23 e com seus produtos de corrosão.

⁵⁶ GENTIL, 2003.

***CAPÍTULO 7 – CÁLCULOS QUÍMICOS
QUÂNTICOS PARA O ESTUDO DA EFICIÊNCIA
DE INIBIÇÃO DE CORROSÃO***

O estudo teórico das propriedades de compostos para uso como inibidores de corrosão metálica é uma ferramenta interessante utilizada para se avaliar a eficiência de um inibidor através da correlação de dados experimentais com a estrutura.

Os dados obtidos de um estudo teórico devem, porém, ser interpretados qualitativamente. Isto se deve à complexidade dos processos envolvidos na corrosão, entre estes a composição da superfície metálica e as moléculas de solventes⁵⁷. Deve-se lembrar que na introdução da segunda parte dessa tese discutiu-se que há, basicamente, dois tipos de ensaios para se avaliar a eficiência de um inibidor de corrosão: ensaios de laboratório e ensaios de campo. Os ensaios de campo possuem diversas variáveis e são os ensaios definitivos para avaliar a aplicabilidade de um inibidor em um meio corrosivo. Como nenhuma dessas variáveis é considerada nos cálculos teóricos, assim como também diversas variáveis dos ensaios de laboratório, interpretaremos os dados obtidos do ponto de vista qualitativo. Os resultados aqui obtidos serão analisados independentemente neste capítulo e, após a discussão dos resultados obtidos dos ensaios gravimétricos, os dados experimentais serão analisados com os dados teóricos.

As propriedades moleculares consideradas relevantes para uma molécula atuar como inibidor são a geometria molecular, o momento de dipolo, as energias dos orbitais HOMO (Highest-energy Occupied Molecular Orbital – Orbital ocupado de maior energia), LUMO (Lowest-energy Molecular Orbital – Orbital não-ocupado de menor energia), a diferença entre estes orbitais (HOMO-LUMO) e as regiões de maior densidade eletrônica dos orbitais HOMO⁵⁸.

7.1 - GEOMETRIAS OTIMIZADAS DAS MOLÉCULAS

Na figura 60 pode-se observar as geometrias otimizadas para os pré-ligantes sintetizados. Em todas as moléculas obtidas os átomos de enxofre não estão no mesmo plano que os demais átomos. No caso do DTC glicoluril, os pares de átomos de enxofre estão em quatro planos distintos. Nos demais pré-ligantes os átomos de enxofre se encontram em planos perpendiculares ao plano do anel da molécula. A figura 61 apresenta os orbitais HOMO das moléculas e as distribuições populacionais das cargas de Mulliken.

⁵⁷ ÖGRETIR, 1999.

⁵⁸ MARTINEZ, 2003.

A geometria das moléculas, a disposição dos orbitais HOMO e a distribuição populacional das cargas de Mulliken indicam que o sítio ativo de coordenação está nos grupos ditiocarbamatos. A posição preferencial das moléculas pode, então, ser sugerida, em relação ao plano dos anéis e o plano do metal, como perpendicular com um ângulo de contato de 90°. Esta posição favorece a coordenação dos átomos de metal na superfície pelos átomos de S dos grupos ditiocarbamatos.

7.2 - ENERGIA DOS ORBITAIS HOMO E LUMO E MOMENTOS DE DIPOLO

A energia dos orbitais HOMO, LUMO e a diferença de energia entre estes consistem em dados importantes para se avaliar a eficiência de um inibidor. O motivo dessa importância pode ser entendido através da teoria do orbital de fronteira que é utilizada para explicar a correlação entre os parâmetros citados e a eficiência de inibição dos compostos. A eficiência de um 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. Os elétrons são cedidos pelo inibidor através de seu orbital HOMO e recebidos no orbital LUMO. Este processo ocorre mais espontaneamente quanto menor for a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO⁵⁹. A pequena diferença de energia entre os orbitais de fronteira como parâmetro para determinar a eficiência de um inibidor também pode ser abordada pela teoria dos ácidos e bases macios e duros. Através dessa teoria o pré-ligante atua como uma base macia se a diferença de energia entre os orbitais LUMO-HOMO for baixa⁶⁰. Os metais neutros presentes na liga de bronze TM 23 estudados neste trabalho se comportam como ácidos macios⁵⁸ o que favorecerá a interação com bases macias.

Com estes conceitos discutidos, pode-se prever a eficiência de um inibidor (qualitativamente, como discutido no início deste capítulo) calculando-se as energias dos orbitais de fronteira. Nas tabelas 10 e 11 pode-se observar os valores dos orbitais de fronteira para os pré-ligantes sintetizados e seus precursores.

⁵⁹ FANG, 2002.

⁶⁰ HASANOV, 2007.

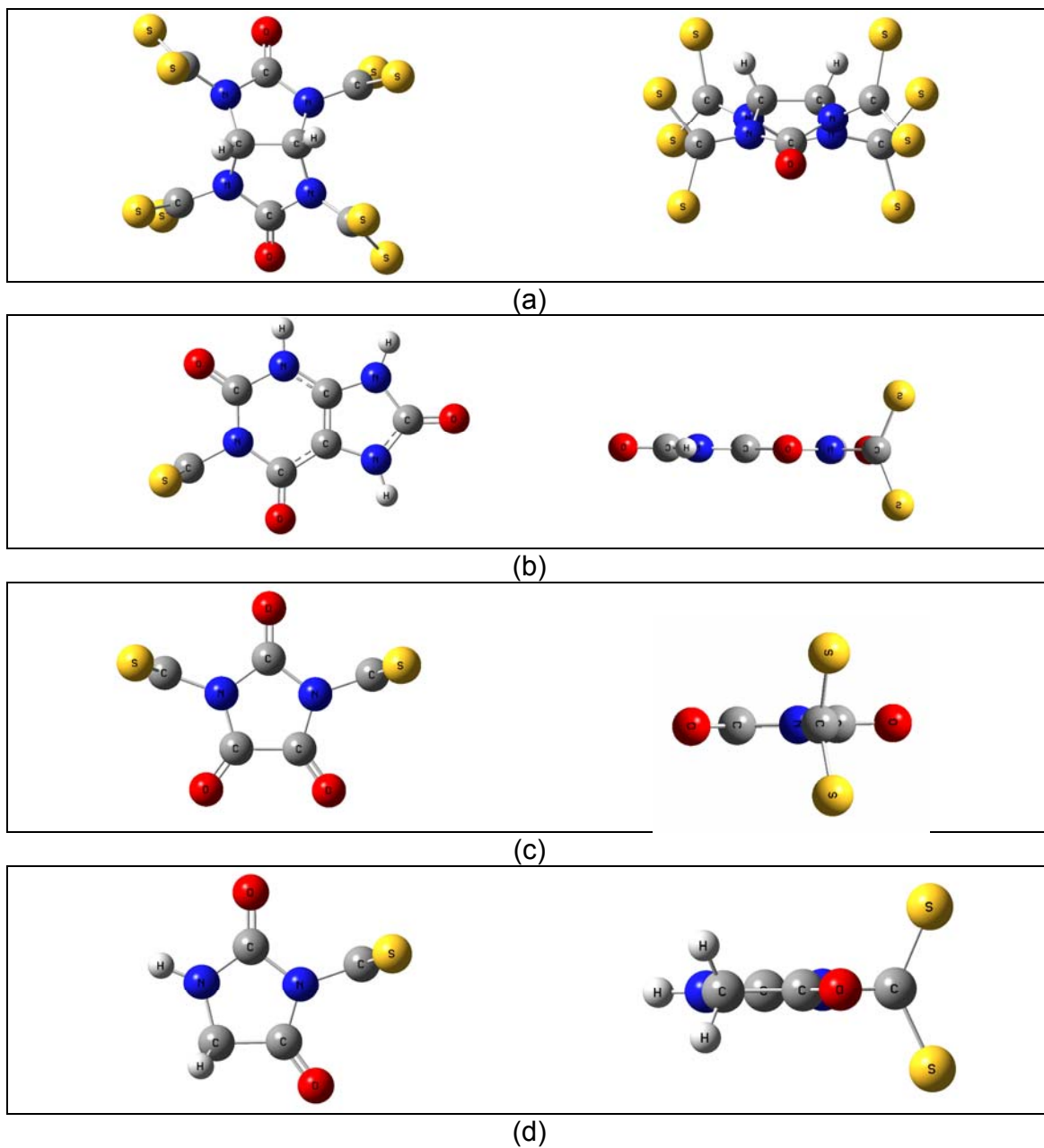


FIGURA 60 - Estruturas otimizadas calculadas dos pré-ligantes sintetizados: DTC glicoluril (a), DTC úrico (b), DTC parabânico (c) e DTC hidantoina (d). São apresentadas duas visões dos planos das moléculas.

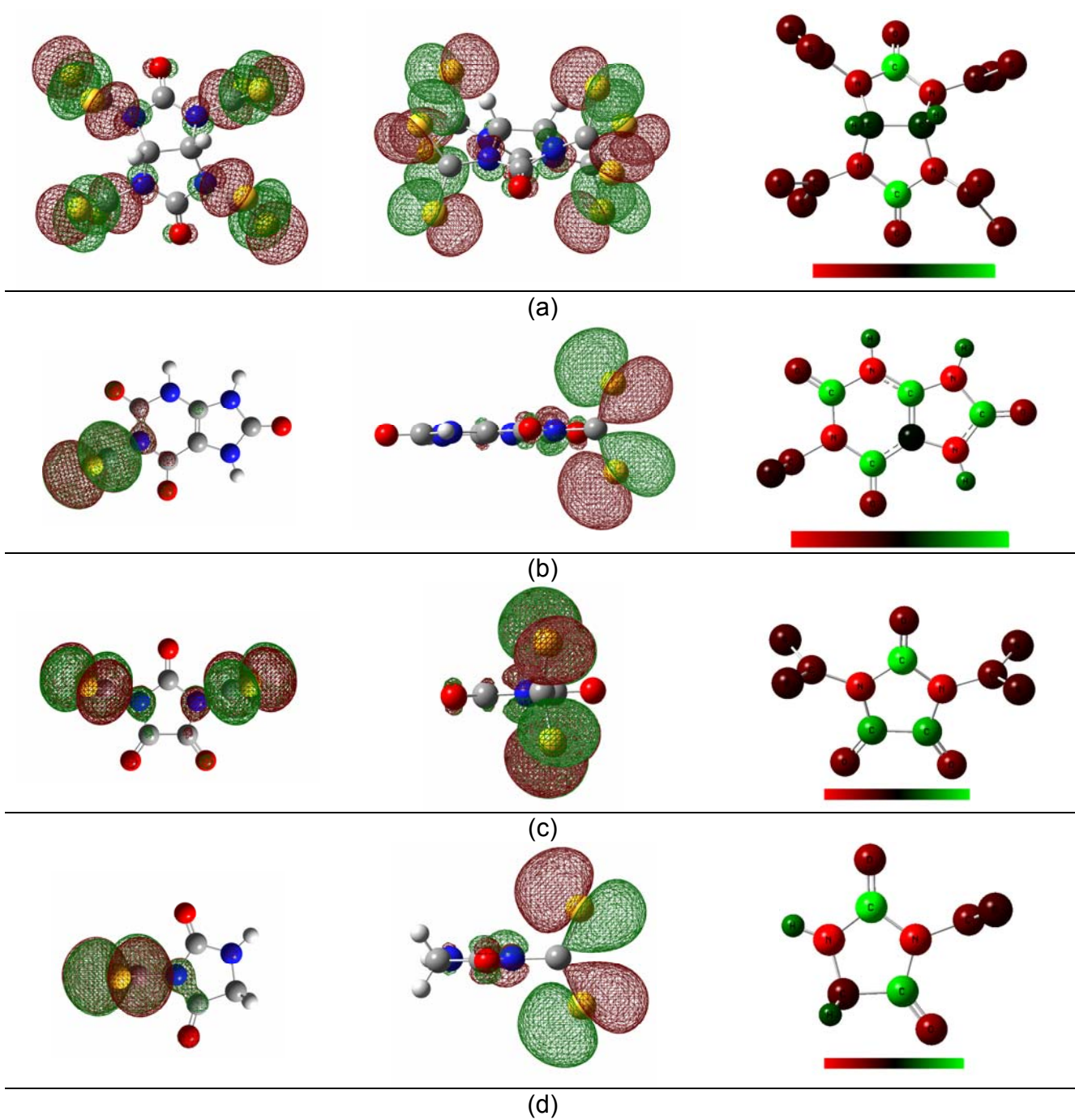


FIGURA 61 - Orbitais HOMO dos pré-ligantes sintetizados (duas visões dos planos) e distribuição das populações das cargas de Mulliken (vermelho: valores negativos, verde: valores positivos) . Em (a) DTC glicoluril, (b) DTC úrico, (c) DTC parabânico e (d) DTC hidantoína.

Tabela 9 - Valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO, diferença de energia entre estes, momentos de dipolo e energia total obtidas através dos cálculos quânticos químicos das moléculas precursoras dos pré-ligantes.

SUBSTÂNCIA	μ (D)	Faixa de Carga	$E_{\text{HOMO}} / \text{HARTREE}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{HARTREE}$	$E_{\text{LUMO-HOMO}} / \text{HARTREE}$	Energia Total / a.u.
Glicoluril	0,0030	-0,645 a 0,645	-0,269	0,000	0,269	-525,45
Ácido Úrico	3,2829	-0,793 a 0,793	-0,234	-0,055	0,179	-637,64
Ácido Parabânico	2,3290	-0,723 a 0,723	-0,301	-0,120	0,181	-450,70
Hidantoína	2,8756	-0,713 a 0,713	-0,280	-0,036	0,244	-376,69

Tabela 10 - Valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO, diferença de energia entre estes, momentos de dipolo e energia total obtidas através dos cálculos quânticos químicos das moléculas dos pré-ligantes.

SUBSTÂNCIA	μ (D)	Faixa de Carga	$E_{\text{HOMO}} / \text{HARTREE}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{HARTREE}$	$E_{\text{LUMO-HOMO}} / \text{HARTREE}$	Energia Total / a.u.
DTC Glico	1,6288	-0,787 a 0,787	0,204	0,322	0,118	-3860,85
DTC Úrico	12,7450	-0,800 a 0,800	-0,057	0,065	0,122	-1471,58
DTC Parabânico	1,5568	-0,812 a 0,812	0,022	0,123	0,101	-2.118,55
DTC Hidantoína	10,2115	-0,752 a 0,752	-0,051	0,081	0,132	-1210,64

Pode-se observar, pelos valores nas tabelas, que a diferença de energia LUMO-HOMO é menor nos pré-ligantes sintetizados do que nos compostos precursores, o que prediz que os primeiros serão mais eficientes como inibidores de corrosão do que os precursores. Outro dado importante a ser observado é a ordem crescente da diferença de energia entre os orbitais LUMO-HOMO entre os pré-ligantes. Esta ordem é a seguinte:

DTC parabânico (0,101) < DTC glicoluril (0,118) < DTC úrico (0,122) < DTC hidantoína (0,132)

A teoria⁶¹ prevê que esta seja a ordem inversa de eficiência de inibição, ou seja, o pré-ligante DTC hidantoina apresentará experimentalmente a menor eficiência e o DTC parabânico a maior eficiência. Conforme será visto posteriormente, estes dados teóricos foram confirmados com dados experimentais.

Os momentos de dipolo de Debye também podem ser utilizados para prever a eficiência de um inibidor. Neste estudo, porém, não se encontrou uma relação direta entre a eficiência de inibição e o momento de dipolo calculado como a relação observada para a diferença de energia LUMO-HOMO. Uma discussão mais detalhada desta propriedade e sua relação com a eficiência de inibição será feita após a apresentação dos dados experimentais dos ensaios gravimétricos.

⁶¹ FANG, 2002.

*CAPÍTULO 8 – ENSAIOS DE CORROSÃO
ARTIFICIAL*

8.1 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL E GRAVIMÉTRICO

Os ensaios gravimétricos consistem em se fazer medidas da perda de massa ocorrida em ensaios de corrosão artificial. Nestes ensaios as peças metálicas são submetidas a ambientes corrosivos diversos. Através dos dados obtidos pode-se medir a taxa de corrosão que é uma grandeza que relaciona a perda de massa, a área exposta e o tempo de exposição⁶².

A taxa de corrosão pode ser obtida através da seguinte equação:

$$(10) \quad v = \frac{KW}{At\rho}$$

Onde K é uma constante empírica ($3,45 \times 10^6$), W a perda de massa em mg, A é a área exposta em cm^2 , t é o tempo de exposição em horas e ρ é a densidade do metal em g/cm^3 . Através dessas grandezas a taxa de corrosão é expressa em milésimos de polegadas ao ano, mpy, de acordo com a norma ASTM – G1-81.

A taxa de corrosão de um metal depende do meio no qual este está imerso e do tipo de revestimento que o mesmo possui. A presença de um inibidor irá diminuir esta taxa. A variação da taxa de corrosão é denominada eficiência de inibição⁶³, E.I., e pode ser obtida através da seguinte equação:

$$(11) \quad \text{E.I.} = \frac{v_0 - v}{v_0}$$

Onde v_0 é a taxa de corrosão do metal em um determinado meio agressivo sem inibição e v é a taxa de corrosão do metal neste meio agressivo com inibição. O valor percentual de E.I. pode ser obtido multiplicando-se os valores obtidos pela equação acima por 100.

As taxas de corrosão foram medidas para duas situações diferentes: pré-ligantes inibidores em solução (desse modo pode-se conhecer a eficiência de inibição dos pré-ligantes em função da sua concentração em um meio agressivo e obter dados, também, para serem usados para a

⁶² GENTIL, 2003

⁶³ OGUZIE, 2007.

obtenção de isotermas de adsorção) e bronze TM 23 revestido com filmes obtidos da reação com os pré-ligantes (desse modo pode-se conhecer a eficiência dos filmes formados da reação dos pré-ligantes com o bronze após um considerável período de tempo).

Os ensaios de corrosão artificial realizados para o bronze TM 23 revestido com filmes obtidos da reação com os pré-ligantes como inibidores foram os ensaios de imersão total e câmara de névoa salina. A névoa salina foi escolhida por ser um meio muito agressivo para o bronze devido à presença de cloreto que leva a um conjunto de reações autocatalíticas que acabam por transformar o mesmo em sais básicos deste ânion⁶⁴. Os meios ácidos oxidantes, HNO₃ e H₂SO₄ a 0,05 molL⁻¹ foram escolhidos pelo fato do cobre sofrer reações de oxidação em meio de ácidos oxidantes. As condições experimentais estão descritas no item 1.3.12.1. Os produtos obtidos e a superfície do bronze após estes ensaios foram caracterizados por MEV, EDS, DRX e IRRAS. O MEV foi importante para se avaliar visualmente a deterioração das peças nos ensaios corrosivos como também avaliar se o processo de corrosão era uniforme, situação na qual os ensaios gravimétricos são válidos⁶⁵. O EDS foi utilizado para se dosar os elementos nas superfícies das placas de bronze e caracterizar os produtos formados. O uso de DRX e IRRAS dependeu da quantidade de produtos formados. Em ensaios nos quais a quantidade de produtos formados era o suficiente para um ensaio de DRX utilizou-se esta técnica. Na situação inversa utilizou-se IRRAS.

Os ensaios de corrosão artificial realizados para os pré-ligantes inibidores em solução foram os ensaios de imersão total. Dois meios agressivos foram escolhidos: NaCl 5 % e HNO₃ 0,1 molL⁻¹. O meio com NaCl a 5 % possui aqui a mesma função da névoa salina descrita acima. O meio ácido oxidante de HNO₃ possui a mesma função descrita acima para as soluções ácidas. As condições experimentais estão descritas no item 1.3.12.2.

8.1.1 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL COM BRONZE REVESTIDO COM FILMES OBTIDOS DA REAÇÃO DESTE COM OS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES.

8.1.1.1 - ENSAIOS COM BRONZE TM 23 ANTES DOS ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL

Na figura 62 pode-se ver uma imagem de MEV da superfície de uma placa de bronze TM 23.

⁶⁴ SCOTT

⁶⁵ GENTIL, 2003.

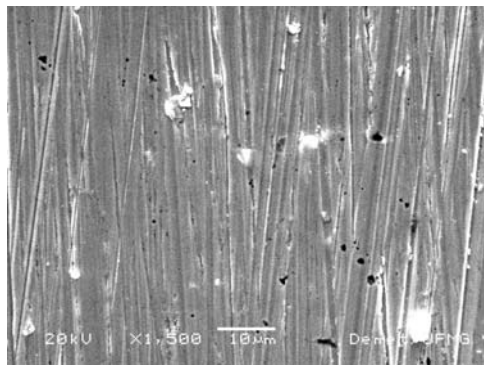


FIGURA 62 - Imagem de MEV da superfície do bronze TM 23.

A análise semi-quantitativa de composição usando-se EDS apresentou os seguintes teores para os metais presentes na liga: Cu (84,90 %), Zn (9,69 %), Sn (4,02 %) e Pb (1,43 %). Estes teores não correspondem aos teores reais da liga pois há um enriquecimento de chumbo na superfície. Isto pode ser observado na imagem da superfície da placa. Esta superfície não é homogênea e há regiões pontuais brancas nesta imagem. A análise de EDS destas regiões apresentou alto teor de Pb (59,17 %). O chumbo é praticamente imiscível, no estado sólido, no cobre⁶⁶ aparecendo então em pontos isolados na liga metálica.

8.1.1.2 - ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

8.1.1.2.1 - BRONZE TM 23 SEM FILMES INIBIDORES

No ensaio em câmara de névoa salina do bronze TM 23 observou-se macroscopicamente a formação de um grande volume de um pó verde de forma bem homogênea sobre toda a superfície (figura 63).

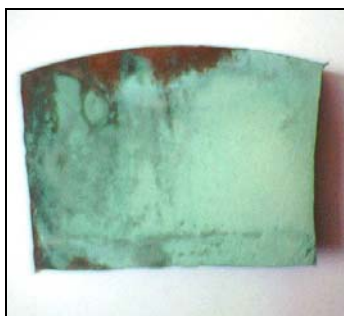


Figura 63- Aspecto visual da placa de bronze TM 23 após ensaio em câmara de névoa salina - 1000 h.

⁶⁶ SMALLMAN, 1999

A análise semi-quantitativa de composição usando-se EDS apresentou como elementos majoritários, nas medidas gerais da superfície (valores médios das medidas realizadas), Cu (61,09%), Cl (19,62%), Pb (10,87%) e O (4,89%). Os elementos minoritários foram Zn (2,78%) e Sn (0,45%).

As análises usando-se MEV mostraram dois hábitos predominantes: aglomerado e acicular (figura 64). O aglomerado foi analisado por EDS apresentando teores semelhantes dos elementos presentes na análise geral da superfície, o que propõe que o mesmo seja um cloreto de cobre. Confirmação dessa hipótese será feita ao se analisar o difratograma desses produtos. De acordo com estudo anterior⁶⁷, o hábito acicular é o cloreto básico de chumbo, $Pb(OH)Cl$ (laurionita), o que pode ser confirmado pela análise de EDS que apresentou um teor maior de Cl (30,13%) na região onde predomina este hábito. Este teor vai além do valor adequado para a estequiometria da paratacamita, sendo que o cloro em excesso deve pertencer a $Pb(OH)Cl$.

O difratograma (figura 65) obtido dos produtos obtidos apresentou um padrão de distâncias que permite atribuir sem ambigüidade a presença do cloreto básico de cobre(II) chamado paratacamita ($CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$). Os teores de Cu e Cl na paratacamita são, respectivamente, 59,49 e 16,63%, valores bem próximos dos obtidos pelo ensaio de EDS (61,09 e 19,02%), o que nos permite atribuir ao hábito de aglomerado a constituição da paratacamita. Outros picos não foram percebidos, principalmente picos de $Pb(OH)Cl$ cujo hábito sido observado no MEV. O fato deles não aparecerem deve ser devido ao fato da paratacamita estar em maior quantidade e ter mascarado a presença de outros componentes.

⁶⁷ FIGUEIREDO JR. 2004.

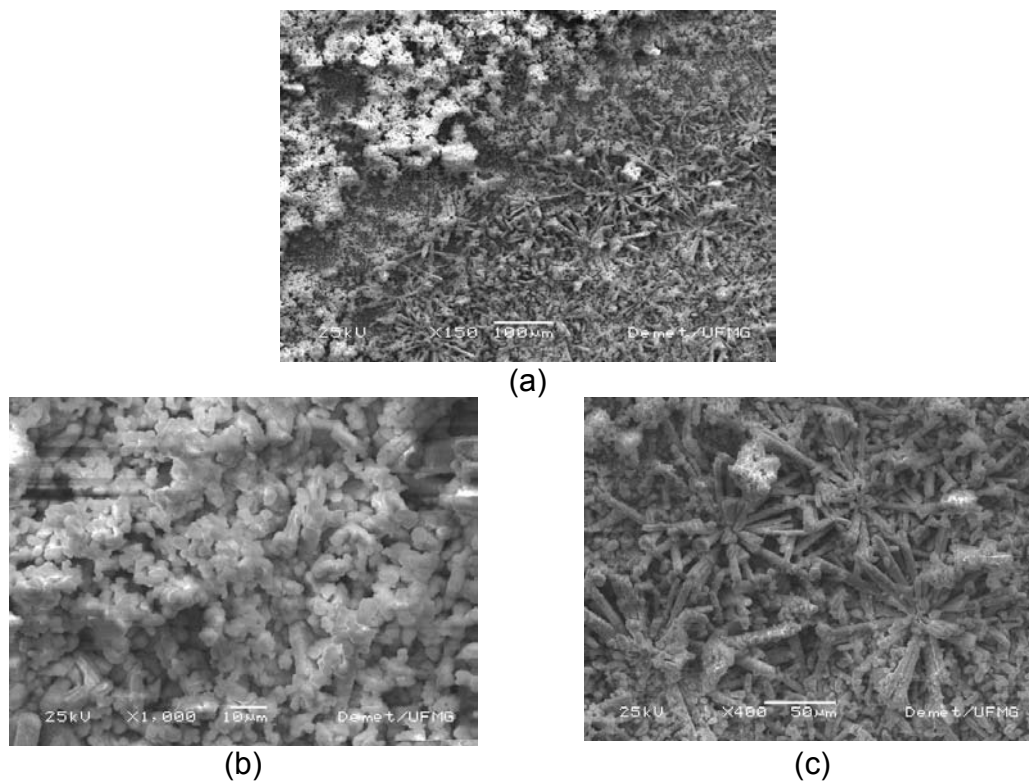


Figura 64 - Imagens de MEV obtidas da superfície da placa de bronze TM 23 após ensaio em câmara de névoa salina - 1000 h. Em (a) (150x) : presença de dois hábitos: aglomerado e acicular. Em (b) (1000x) detalhe do hábito aglomerado. Em (c) (400x) detalhe do hábito acicular.

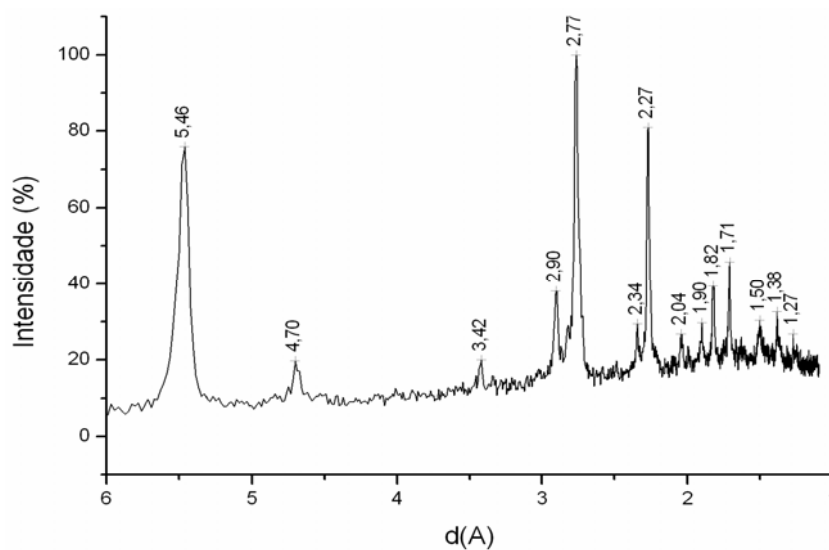


Figura 65 - Difratoograma dos produtos obtidos do ensaio em câmara de névoa salina para o bronze TM 23. Os picos são do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (paratacamita).

8.1.1.2.2 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC GLICOLURIL

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio em câmara de névoa salina estão na figura 66. Pode-se observar que a corrosão foi uniforme sobre a superfície. A análise geral de EDS apresentou um aumento do teor de Pb (6,32 %) e uma diminuição dos teores dos outros metais: Cu (62,36 %), Sn (0,62 %) e Zn (3,07 %). Há novos elementos presentes, O (8,99 %) e Cl (18,64 %) sugerindo a formação de sais de cloretos e óxidos. O difratograma de Raios-X (figura 67) dos produtos formados apresentou um padrão composto de picos. Pode-se identificar neste espectro a paratacamita, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, (5,46; 2,80; 2,26 e 1,72), botalaquita, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, (2,48) e diaboletá, $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$, (3,23; 5,56; 2,26).

O hábito brotoidal identificado apresentou composição semelhante à da análise geral.

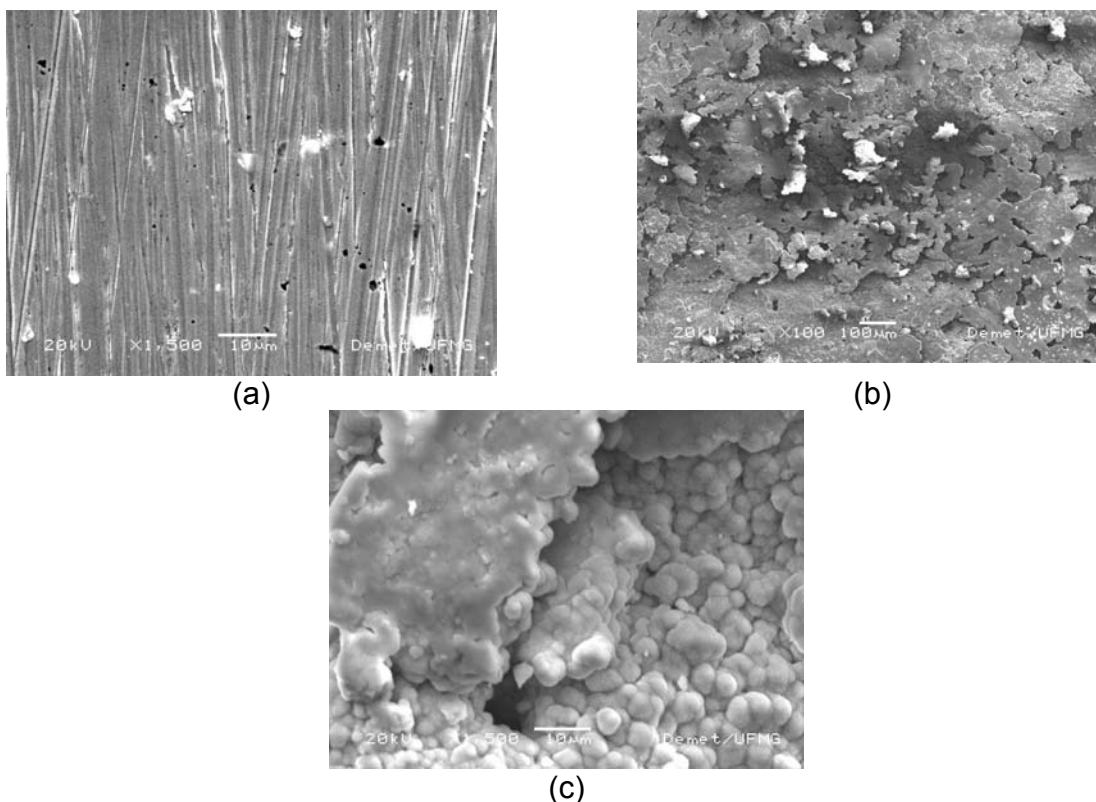


FIGURA 66 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme obtido da reação com DTC glicoluril no ensaio em câmara de névoa salina. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe do hábito brotoidal, aumento de 1500X.

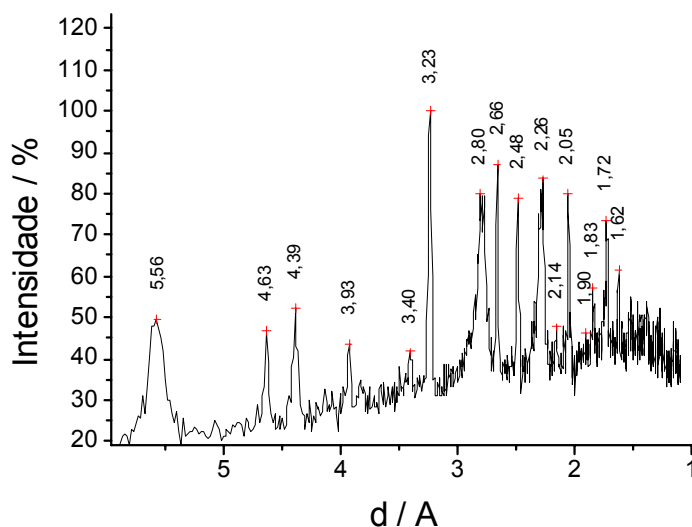


Figura 67 - Difratograma dos produtos obtidos do ensaio em câmara de névoa salina para o bronze TM 23 revestido com o filme obtido da reação com DTC glicoluril.

8.1.1.2.3 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC ÚRICO

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio em câmara de névoa salina estão na figura 68. O comportamento desta placa foi bem semelhante ao discutido para o DTC glicoluril, ocorrendo uma corrosão uniforme com aumento do teor de Pb (14,83 %) e diminuição dos teores de Cu (57,15 %), Zn (3,35 %) e Sn (0,37 %). Os teores de Cl e O foram, respectivamente, 17,45 e 6,86 %. Os produtos identificados por DRX (figura 69) foram os mesmos identificados para a placa anterior: paratacamita (5,58; 2,79; 2,28 e 1,72), botalaquita (2,48) e diableíta (3,24; 5,58; 2,28).

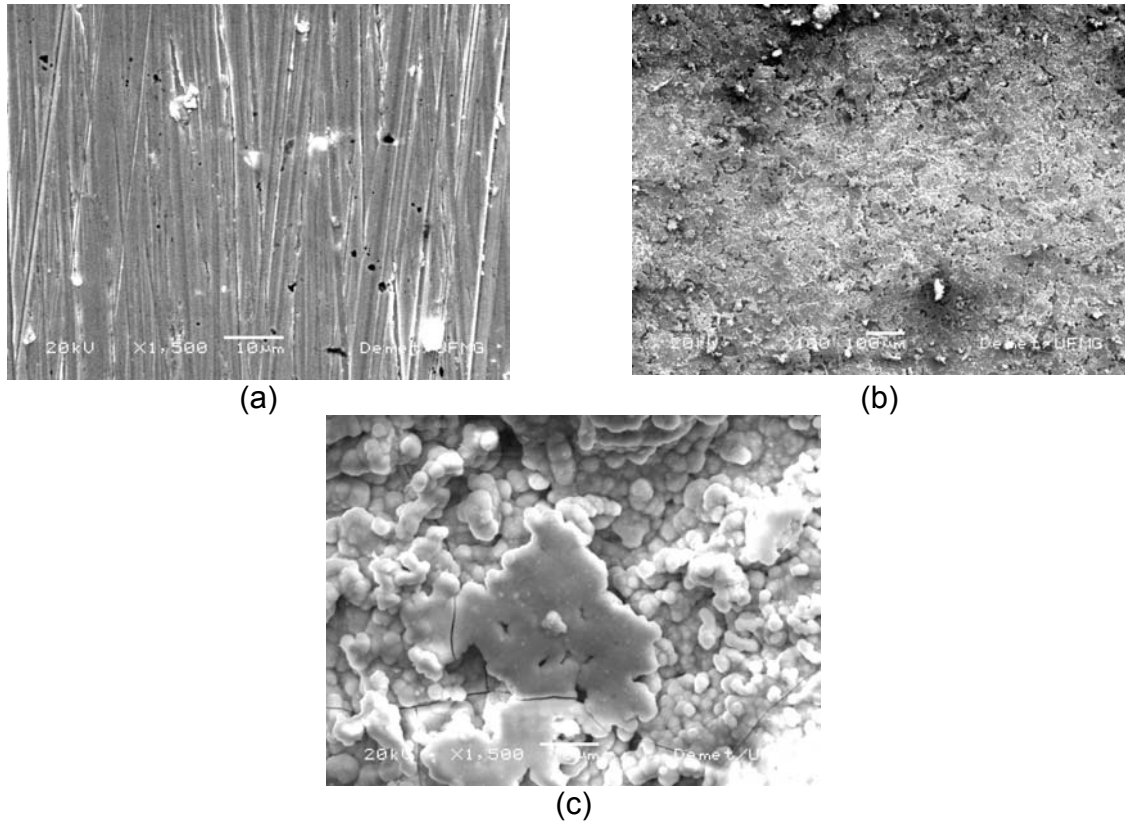


FIGURA 68 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme obtido da reação com DTC úrico no ensaio em câmara de névoa salina. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe do hábito brotoidal, aumento de 1500X.

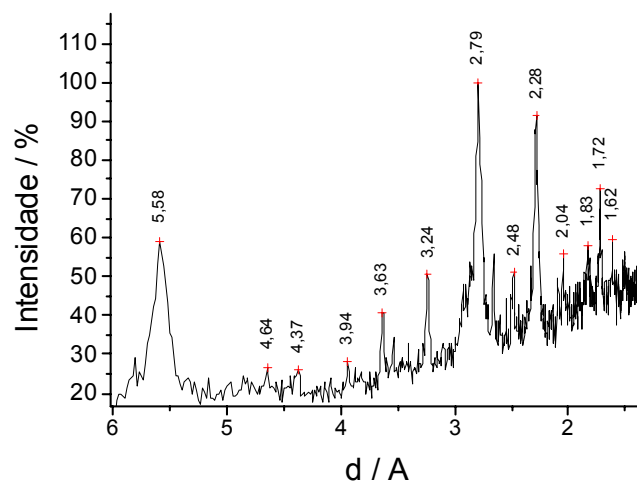


Figura 69 - Difratoograma dos produtos obtidos do ensaio em câmara de névoa salina para o bronze TM 23 revestido com o filme obtido da reação com DTC úrico.

8.1.1.2.4 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC PARABÂNICO

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio em câmara de névoa salina estão na figura 70. O comportamento desta placa foi bem semelhante aos anteriores, ocorrendo uma corrosão uniforme com aumento do teor de Pb (14,35 %) e diminuição dos teores de Cu (53,87 %), Zn (4,14 %) e Sn (0,47 %). Os teores de Cl e O foram, respectivamente, 18,94 e 8,24 %. Os produtos identificados por DRX (Figura 71) foram os mesmos identificados para a placa anterior: paratacamita (5,56; 2,79; 2,26 e 1,72), botalaquita (2,48) e diaboleíta (3,24; 5,56; 2,26).

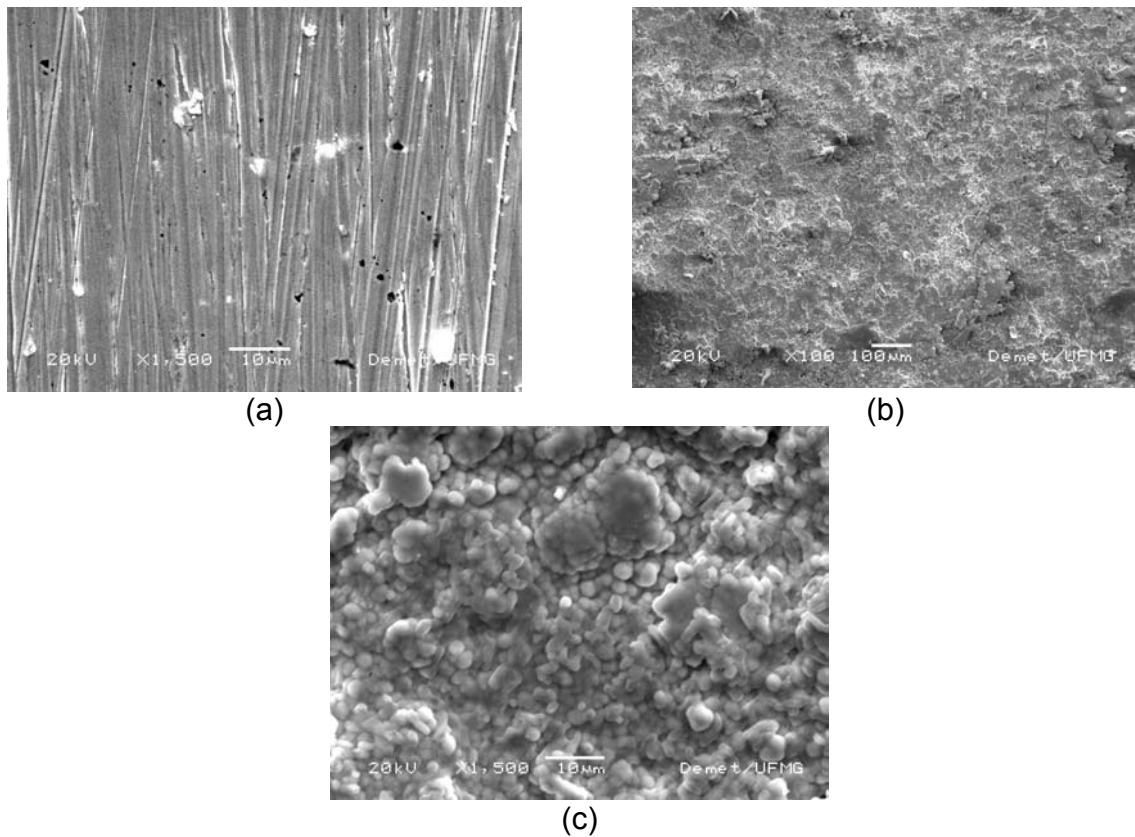


FIGURA 70 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme obtido da reação com DTC parabânico no ensaio em câmara de névoa salina. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe do hábito brotoidal, aumento de 1500X.

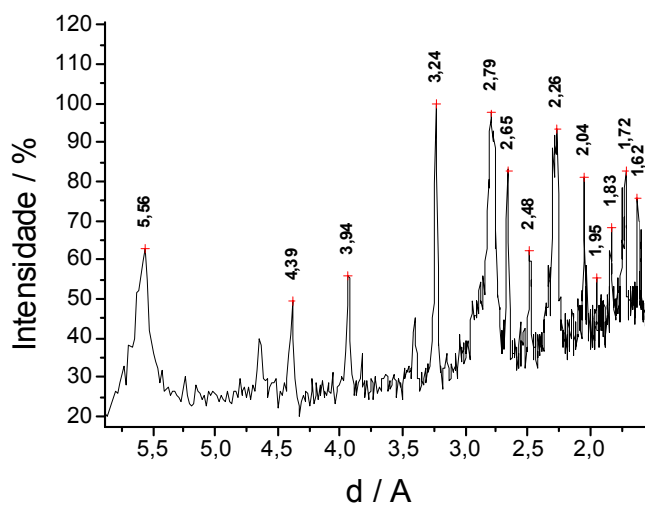


Figura 71 - Difratograma dos produtos obtidos do ensaio em câmara de névoa salina para o bronze TM 23 revestido com o filme obtido da reação com DTC parabânico.

8.1.1.2.5 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC HIDANTOÍNA

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio em câmara de névoa salina estão na figura 72. O comportamento desta placa foi bem semelhante aos anteriores, ocorrendo uma corrosão uniforme com aumento do teor de Pb (6,75 %) e diminuição dos teores de Cu (61,70 %), Zn (3,92 %) e Sn (0,63 %). Os teores de Cl e O foram, respectivamente, 17,80 e 9,12 %. Os produtos identificados por DRX (figura 73) foram os mesmos identificados para a placa anterior: paratacamita (5,56; 2,79; 2,28 e 1,71), botalaquita (2,48) e diaboileíta (3,23; 5,56; 2,28).

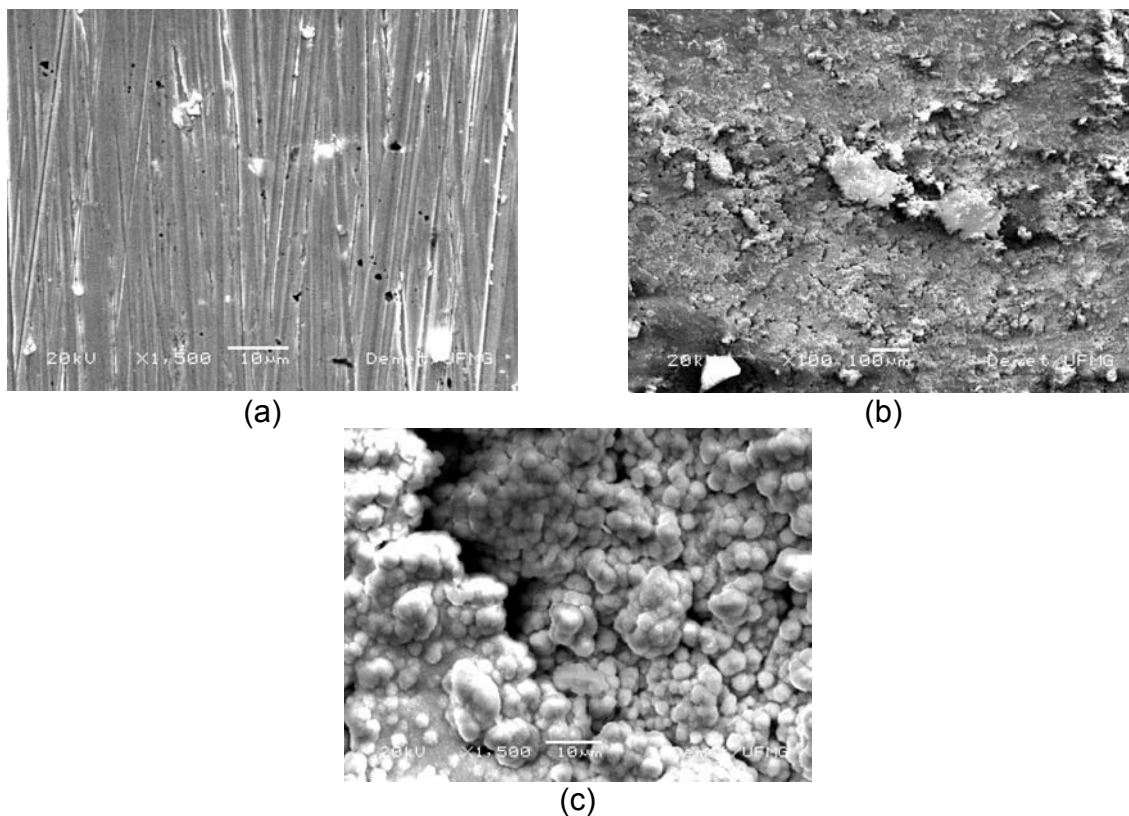


FIGURA 72 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme obtido da reação com DTC hidantoína no ensaio em câmara de névoa salina. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe do hábito brotoidal, aumento de 1500X.

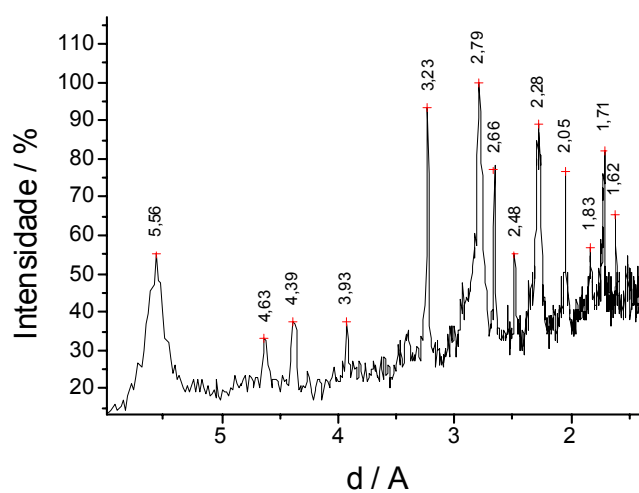


Figura 73 - Difratoograma dos produtos obtidos do ensaio em câmara de névoa salina para o bronze TM 23 revestido com o filme obtido da reação com DTC hidantoína.

8.1.1.3 - ENSAIOS DE IMERSÃO TOTAL

8.1.1.3.1- BRONZE SEM FILMES INIBIDORES

MEIO CORROSIVO: H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio de imersão em H_2SO_4 estão na figura 74. Pode-se observar ao comparar a placa de bronze antes e após o ataque que o mesmo é generalizado. A análise geral de EDS apresenta um maior teor de Pb (13,63%), Sn (22,76%) e Zn (5,70%) após a imersão, além do aparecimento de S (1,12%) e O (7,65%). O aumento do teor dos elementos Pb, Sn e Zn em relação ao Cu (49,13% após o ensaio) pode ser atribuído à maior corrosão deste e sua perda da liga. O aparecimento de S e O é devido à formação de óxidos e sulfatos sendo que o segundo é comprovado pelo espectro vibracional (figura 75) obtido pela técnica de IRRAS. As bandas referentes a sulfato são as bandas em 1121 e 652 cm^{-1} . Há ainda bandas referentes à água de hidratação em 3458 e 1649 cm^{-1} . As demais bandas podem ser atribuídas ao filme deteriorado.

Dois hábitos aparecem em maior quantidade: brotoidal e lamelar. No hábito brotoidal a quantidade dos elementos varia pouco em relação à análise geral da liga metálica, sem corrosão, discutida anteriormente. Já no hábito lamelar observa-se uma diminuição do teor de cobre (44,81%) em relação aos outros metais que aumentam seus teores: Pb (9,85%), Sn (30,83%) e Zn (5,89%). Neste hábito ocorre também a presença significativa de oxigênio (7,65%) e S (0,97%). De acordo com os dados pode-se atribuir a presença de sulfatos no hábito lamelar e no hábito brotoidal está presente a liga metálica não corroída.

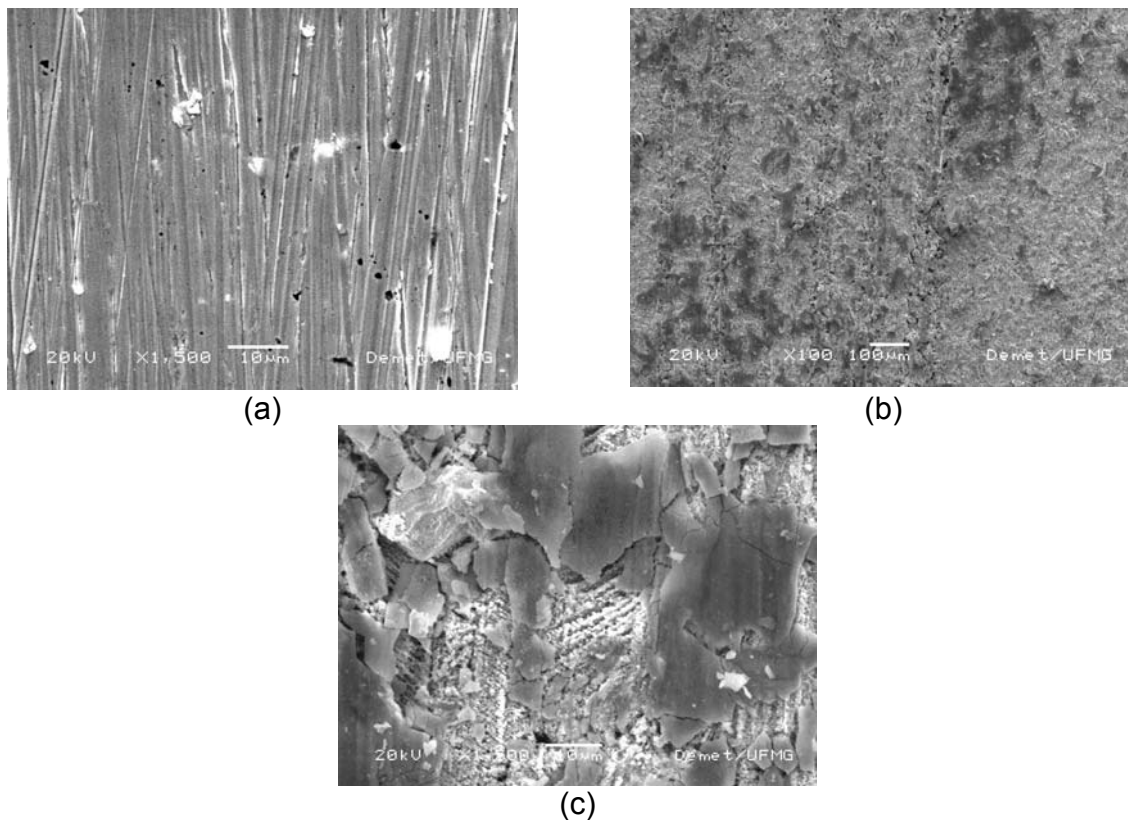


FIGURA 74 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 no ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe dos hábitos brotoidal e lamelar, aumento de 1500X.

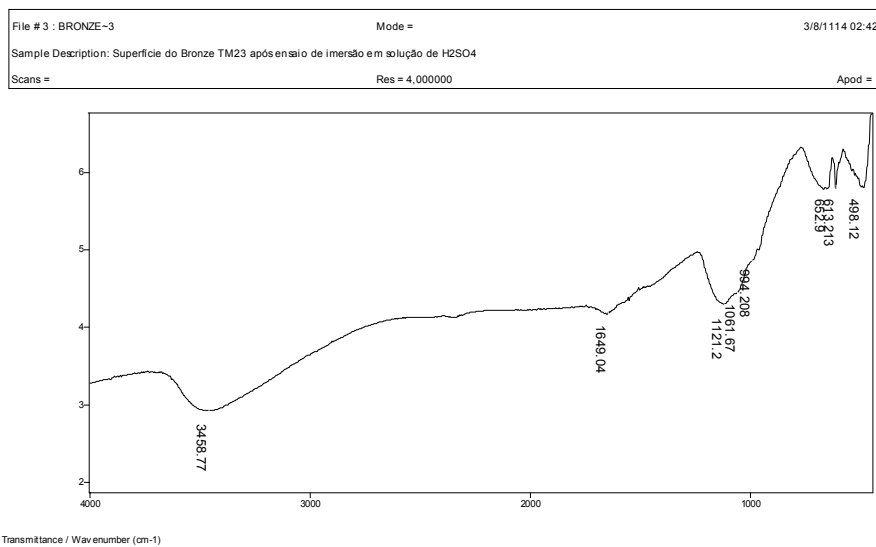


FIGURA 75 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 após ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

MEIO CORROSIVO: HNO_3 0,05 molL⁻¹

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze após ensaio de imersão em HNO_3 estão na figura 76. Observa-se que o ataque neste meio é generalizado. A análise geral de EDS apresentou um teor de Cu menor que o da liga (35,19%) e teores maiores dos outros metais: Pb(6,86%), Sn (40,15%) e Zn (5,82%). O oxigênio surge nesta liga com um teor de 11,97%. A diminuição do teor de Cu e o aumento dos teores dos outros metais podem ser atribuídos à remoção do Cu da liga pela corrosão. O aparecimento do oxigênio pode ser atribuído à formação de óxidos e nitratos. O espectro vibracional da superfície (figura 77) apresenta bandas em 1335 e 811 cm^{-1} de nitrato. Há ainda bandas referentes à água de hidratação em 3482 e 1632 cm^{-1} . As demais bandas podem ser atribuídas ao filme deteriorado.

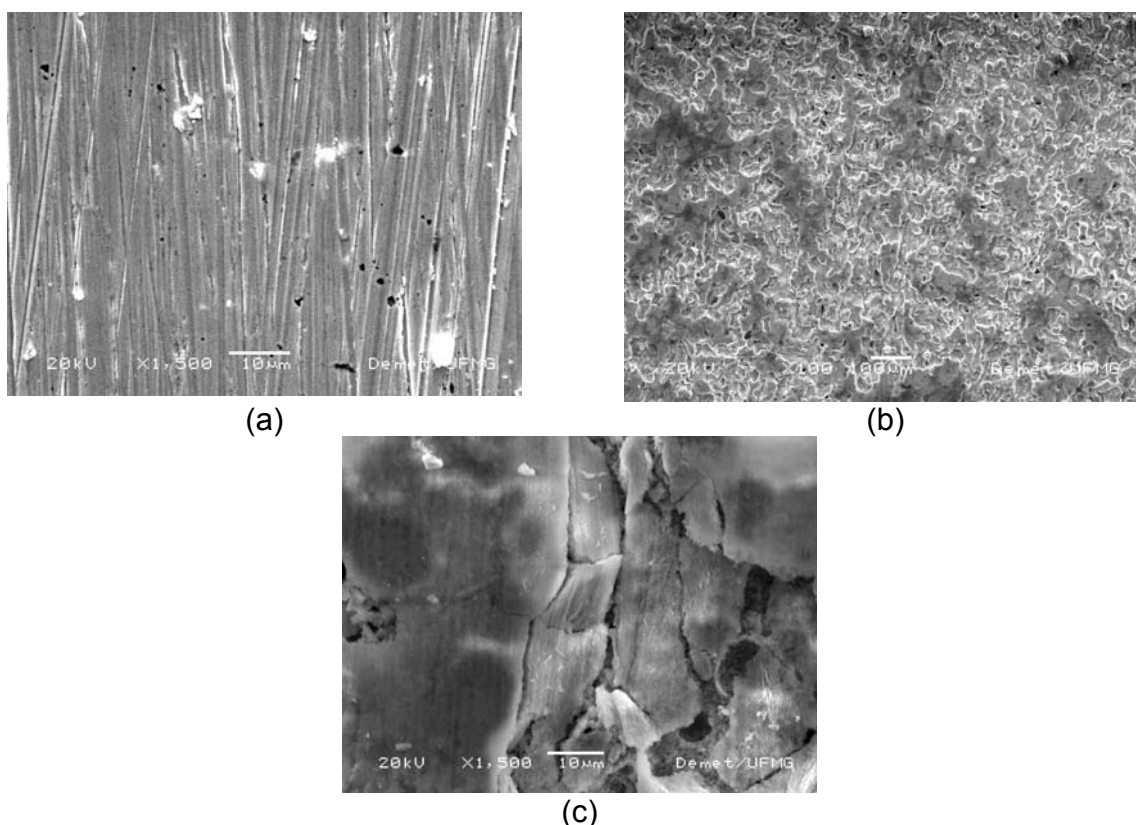


FIGURA 76 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 no ensaio de imersão em HNO_3 0,05 molL⁻¹. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 1500X.

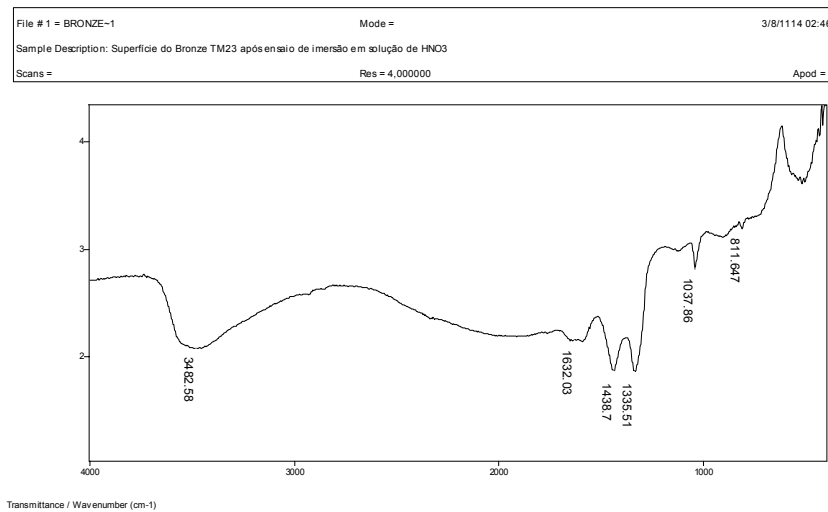


FIGURA 77 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 após ensaio de imersão em HNO₃ 0,05 molL⁻¹.

8.1.1.3.2 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC GLICOLURIL

MEIO CORROSIVO: H₂SO₄ 0,05 molL⁻¹

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze com o filme obtido de DTC glicoluril antes e após o ensaio de imersão em H₂SO₄ estão na figura 78.

Antes do ensaio os teores dos metais encontram-se próximos aos obtidos para a liga metálica: Cu (81,06%), Pb (3,38%), Sn (5,11%) e Zn (9,49%). Há ainda a presença dos elementos N (0,51%), O (0,13%) e S (0,31%). Estes últimos surgem devido ao filme obtido de DTC glicoluril.

Observa-se, na figura 78b que após as 720 h de ensaio ocorre um ataque generalizado. Há variação nos teores dos metais da liga, como nos ensaios apenas com o metal, com uma diminuição dos teores de Cu (30,43%) e Zn (2,66%) e aumento dos teores dos demais elementos: Pb (18,84%) e Sn (33,45%). Estes dados representam a perda de elementos com a corrosão. Os teores de oxigênio e enxofre aumentam, 11,26 e 3,35% respectivamente, indicando a formação de óxidos e sulfatos. A presença de sulfatos pode ser confirmada pelas bandas em 1080 e 609 cm⁻¹ no espectro vibracional (Figura 79). Neste espectro há a presença, também, de bandas em 1177 e 1132 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao filme deteriorado. Há ainda bandas referentes à água de hidratação em 3427 e 1615 cm⁻¹. Na figura 78c há um

detalhe de uma região da placa com o filme e uma área de maior desgaste. Pode-se observar que o filme possui rachaduras que permitem o contato do meio agressivo com o substrato.

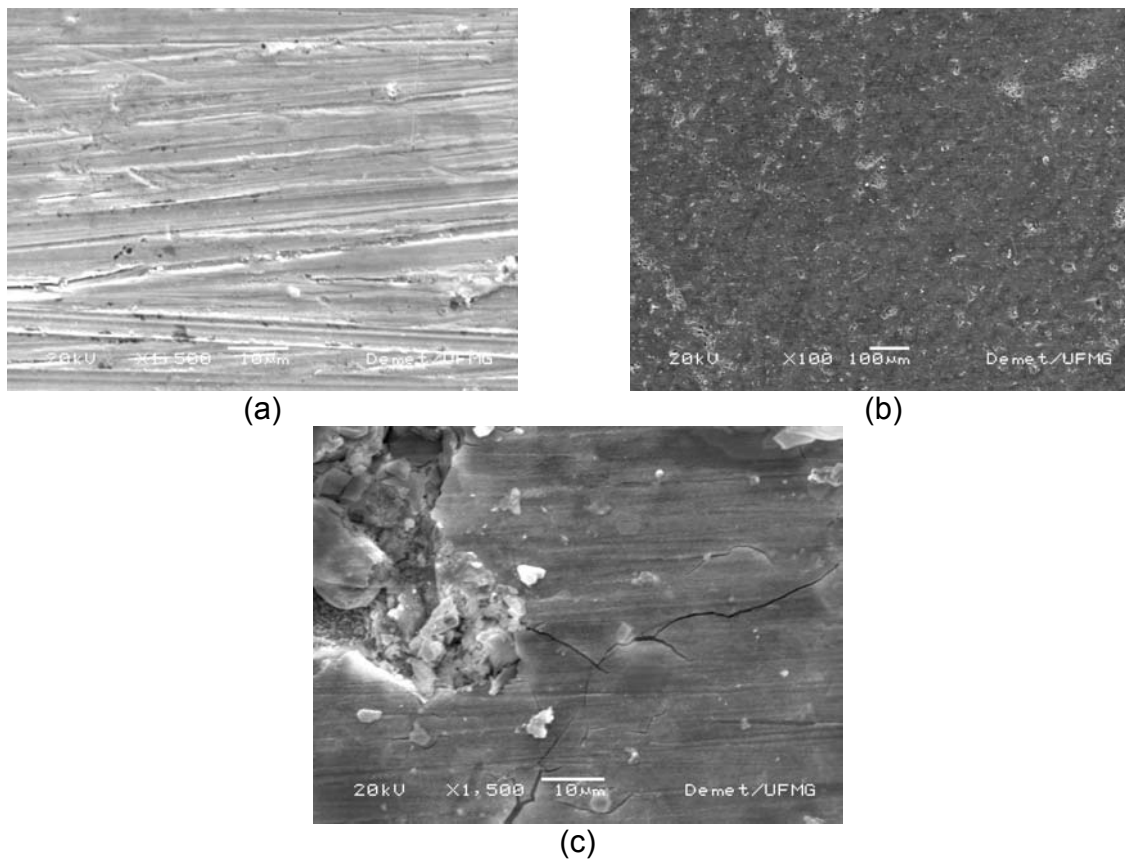


FIGURA 78 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC glicoluril no ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 1500X.

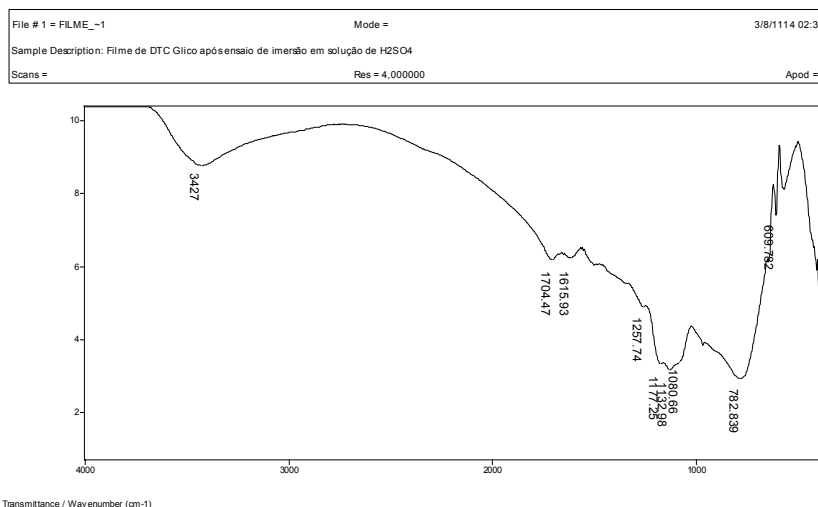


FIGURA 79 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC glicoluril após ensaio de imersão em H_2SO_4 0,05 molL⁻¹.

MEIO CORROSIVO: HNO_3 0,05 molL⁻¹

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze com o filme obtido de DTC glicoluril antes e após o ensaio de imersão em HNO_3 estão na figura 80.

Observa-se, na figura 80b que após as 720 h de ensaio ocorre um ataque generalizado. Como discutido para a corrosão artificial em H_2SO_4 , os teores dos metais mudam após o ensaio havendo uma diminuição dos teores de Cu (70,69 %) e Zn (4,86 %) e aumento dos teores de Pb (4,38 %) e Sn (12,46 %). O resultado indica a remoção dos metais pelo processo corrosivo. Ocorre um aumento significativo do teor de O (6,98 %) e o teor de S permanece praticamente inalterado (0,63%). O espectro vibracional (figura 81) apresenta bandas de nitrato em 1342 e 811 cm⁻¹. Estes resultados junto com os obtidos por EDS sugerem a formação de óxidos e nitratos na superfície. Há mais bandas no espectro vibracional que podem ser atribuídas ao filme deteriorado e bandas referentes à água de hidratação em 3427 e 1640 cm⁻¹.

Na figura 80c pode-se observar, em um aumento maior, uma área de maior desgaste na qual se observa um hábito fibroso. Os teores de oxigênio e zinco são maiores neste hábito: 21,26 e 43,41 % respectivamente. Ocorre também diminuição dos teores dos outros metais: Cu (30,25 %), Pb (1,74 %) e Sn (3,33 %). Os resultados sugerem formação de produtos de corrosão.

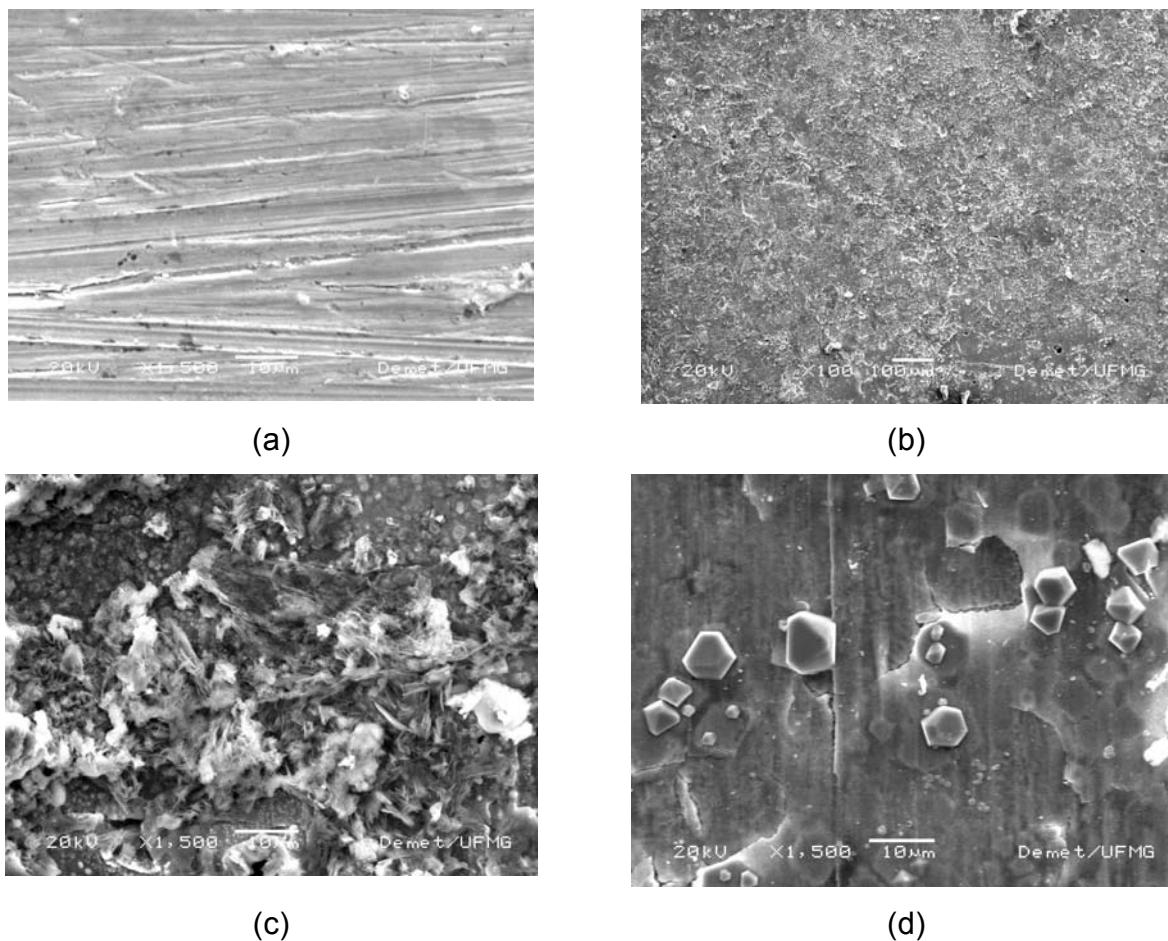


FIGURA 80 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC glicoluril no ensaio de imersão em HNO_3 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio. (c) detalhe da placa, aumento de 1500X, das áreas de perda e em (d) detalhes de cristais piramidais formados.

Na figura 80d pode-se observar cristais piramidais que possuem, pela análise de EDS, os elementos Cu e O como majoritários: 93,57 e 4,98 % respectivamente. Os resultados indicam que os cristais piramidais são formados por Cu_2O devido à razão entre as proporções dos elementos.

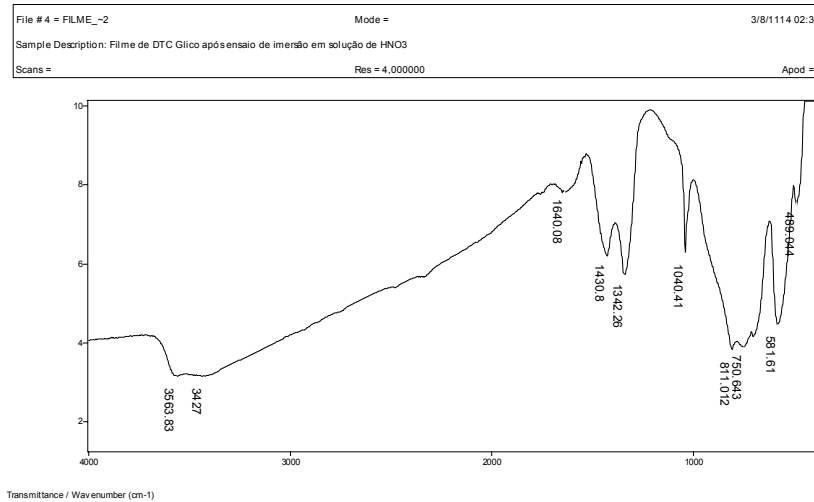


FIGURA 81 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC glicoluril após ensaio de imersão em HNO_3 0,05 molL⁻¹.

8.1.1.3.3 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC ÚRICO

MEIO CORROSIVO: H_2SO_4 0,05 molL⁻¹

As imagens de MEV obtidas para a placa de bronze com o filme obtido de DTC úrico antes e após o ensaio de imersão em H_2SO_4 estão na figura 82.

Pode-se observar na figura 82a que o filme formado pela reação com DTC úrico apresenta defeitos, devido às falhas do filme, nas áreas brancas isoladas formadas majoritariamente por chumbo (teor de 52,28 % de Pb). Estes defeitos permitem a entrada do meio agressivo e redução da eficiência do inibidor.

Após o ensaio, figura 82b, observa-se na análise geral e nas áreas de perda uma diminuição dos teores de Cu e Zn (70,41 e 4,71 % respectivamente) e um aumento dos teores de Pb (11,67 %) e Sn (7,32 %). Os teores de oxigênio e enxofre são significativos: 6,10 e 1,34 % respectivamente. Os resultados indicam a remoção de metais pelo processo corrosivo e formação de sulfatos e óxidos. Bandas em 1112 e 608 cm⁻¹ no espectro vibracional (figura 83) confirmam a presença de sulfatos. As demais bandas podem ser atribuídas ao filme deteriorado.

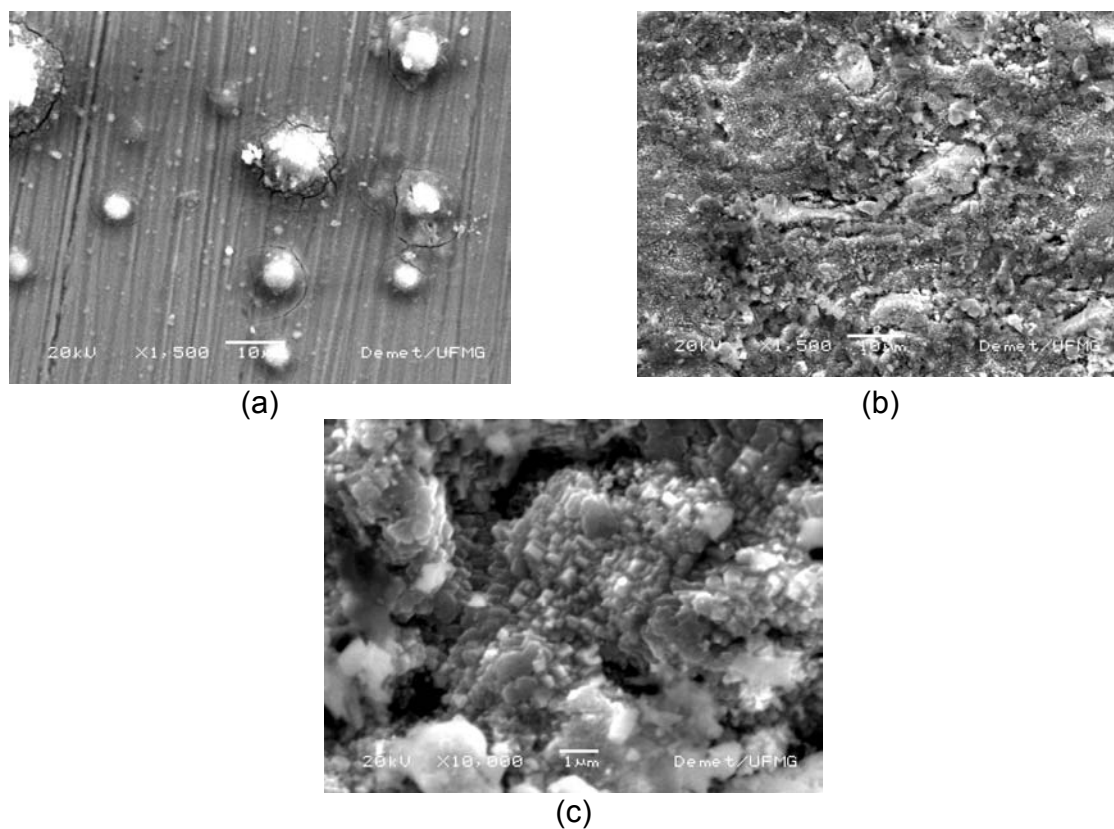


FIGURA 82 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC úrico no ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 1500X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 10.000X, da área de maior desgaste.

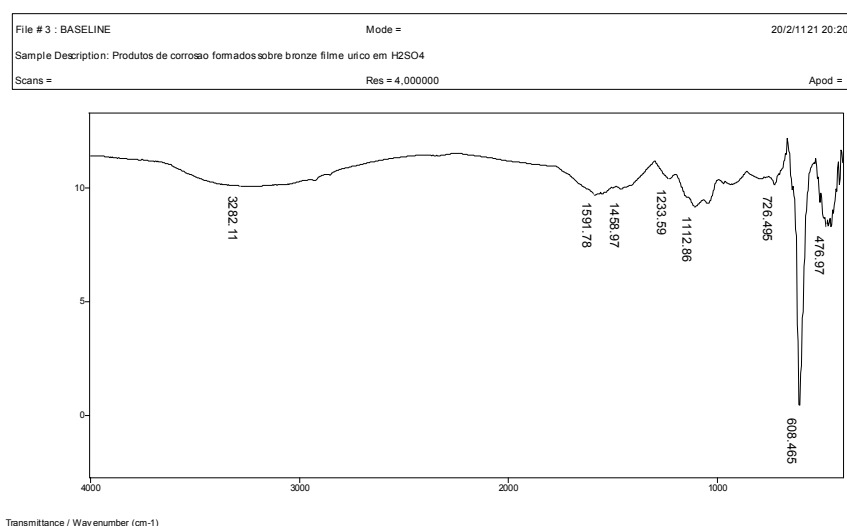


FIGURA 83 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC úrico após ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

MEIO CORROSIVO: HNO_3 0,05 molL⁻¹

Após o teste de imersão em meio de HNO_3 0,05 molL⁻¹ o ensaio de EDS mostrou um menor teor de Cu (34,20 %) e aumento dos teores dos outros metais: Zn (10,51 %), Pb (6,25 %) e Sn (36,03 %). Pode-se observar, na figura 84b, que o ataque é generalizado e na figura 84c que o filme está presente em boa parte da superfície porém, devido às falhas do filme que surgem, além de áreas de perda (figura 84d), há uma corrosão e perda de material sob o filme. O teor de oxigênio é alto, 13,01 %, indicando a formação de óxidos. O espectro vibracional (figura 85) apresenta bandas de nitrato em 1350 e 863 cm⁻¹. Há ainda bandas de água de hidratação em 3555 e 1688 cm⁻¹ e as demais bandas podem ser atribuídas ao filme deteriorado.

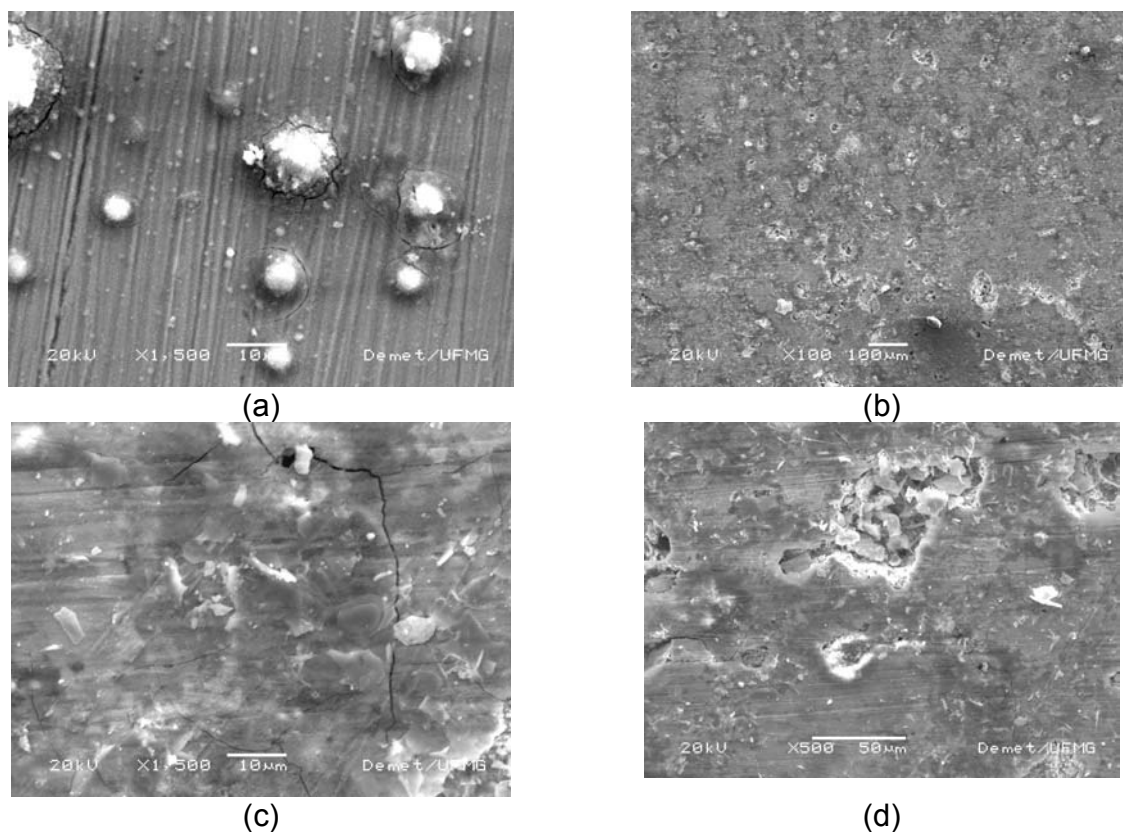


FIGURA 84 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC úrico no ensaio de imersão em HNO_3 0,05 molL⁻¹. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio, em (c) detalhe da placa, aumento de 1500X, mostrando defeitos no filme e corrosão subjacente e em (d) detalhe de área de maior desgaste.

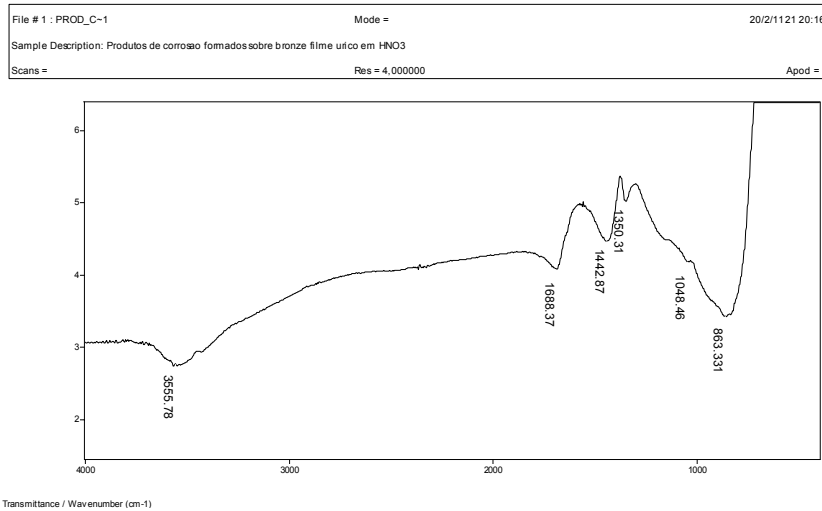


FIGURA 85 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC úrico após ensaio de imersão em HNO₃ 0,05 molL⁻¹.

8.1.1.3.4 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC PARABÂNICO

MEIO CORROSIVO: H₂SO₄ 0,05 molL⁻¹

Após o ensaio de imersão em H₂SO₄ 0,05 molL⁻¹ a análise de EDS apresentou menores teores de Cu (69,20 %) e Zn (3,92 %) e maiores teores de Pb (14,35 %) e Sn (7,28%). Como já discutido, a diferença nos teores indica a remoção dos elementos pelo processo corrosivo. O teor de oxigênio é significativo: 5,24 %. Na figura 86a pode-se observar que há defeitos no filme, na figura 86b pode-se observar que o ataque é generalizado além de que as perdas são mais acentuadas nas vizinhanças do acúmulo de Pb (Figura 86c). Ao se analisar a área de maior desgaste (Figura 86d) o elemento chumbo é majoritário com um teor de 50,92 % e os demais metais apresentam baixos teores: Cu (17,41 %), Zn (3,46 %) e Sn (11,69 %). Os teores de S (3,92 %) e O (12,60 %) indicam a presença de sulfatos e óxidos. A presença de sulfatos pode ser confirmada pelas bandas em 1116 e 613 cm⁻¹ no espectro vibracional. As demais bandas no espectro vibracional (figura 87) são referentes à água de hidratação (3418 e 1619 cm⁻¹) ao filme deteriorado.

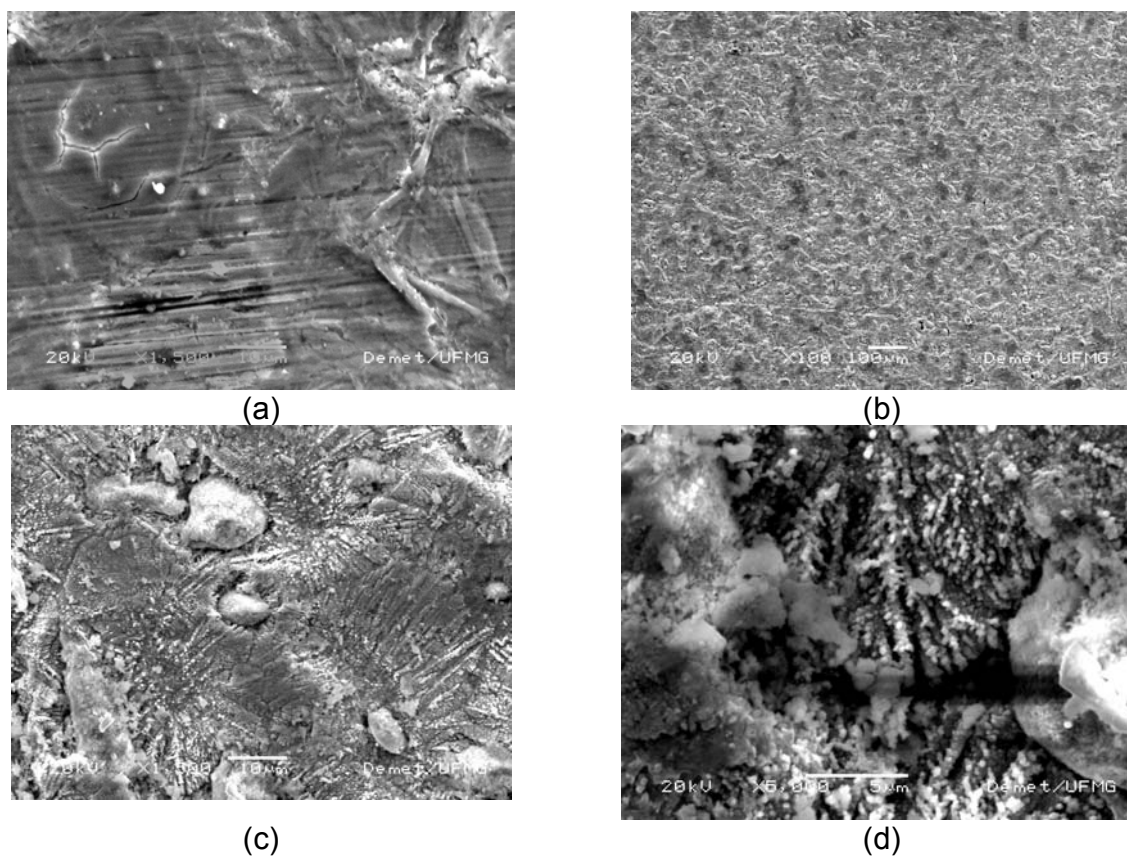


FIGURA 86 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC parabânico no ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio, em (c) detalhe da placa, aumento de 1.500X, evidenciando perdas e em (d) detalhe da área de maior desgaste, aumento de 5.000X.

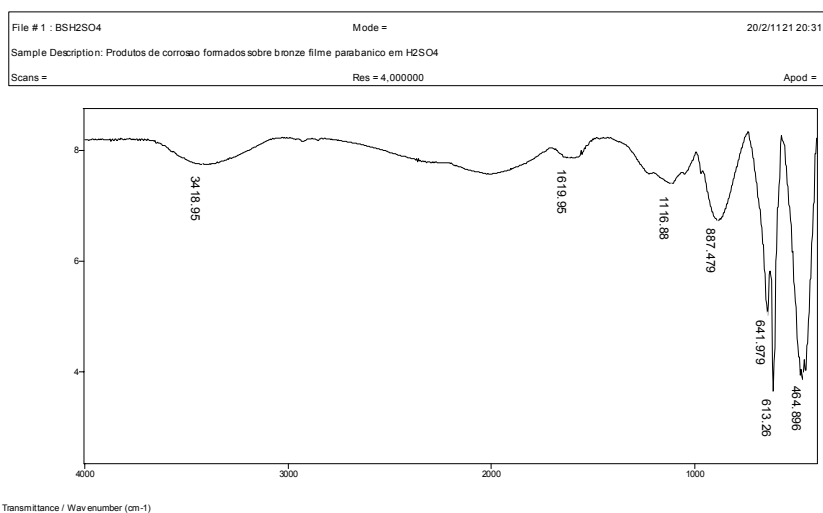


FIGURA 87 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC parabânico após ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

MEIO CORROSIVO: HNO_3 $0,05 \text{ molL}^{-1}$

Após o ensaio em meio de HNO_3 $0,05 \text{ molL}^{-1}$, os dados de EDS mostraram menores teores de Cu (57,88 %) e maiores teores de Zn (13,52 %), Pb (1,51 %) e Sn (18,16 %). A mudança nos teores demonstra a perda de elementos no processo corrosivo. O teor de oxigênio é significativo, 8,93 %, indicando a formação de óxidos. O espectro vibracional (Figura 89) apresenta uma banda em 1382 cm^{-1} que pode ser atribuída a nitrato, que seria responsável pelo aumento, já discutido, do teor de oxigênio. As demais bandas podem ser atribuídas a água de hidratação (3503 e 1644 cm^{-1}) e ao filme deteriorado.

Na figura 88b pode-se observar que o ataque corrosivo é generalizado e na figura 88c há um maior detalhe da superfície. Nela vemos duas regiões: uma com o filme remanescente e outra com remoção total do filme. Os teores dos metais na área com o filme remanescente e nas áreas de perdas são praticamente as mesmas. Na área do filme remanescente temos: Cu (59,05 %), Zn (13,36 %), Pb (1,12 %) e Sn (19,11 %). Já nas áreas com remoção do filme os teores são: Cu (58,72 %), Zn (15,79 %), Pb (1,11 %) e Sn (17,82 %). Os dados indicam que, além do filme persistir a corrosão inicia nas áreas de perda e prossegue sob o filme.

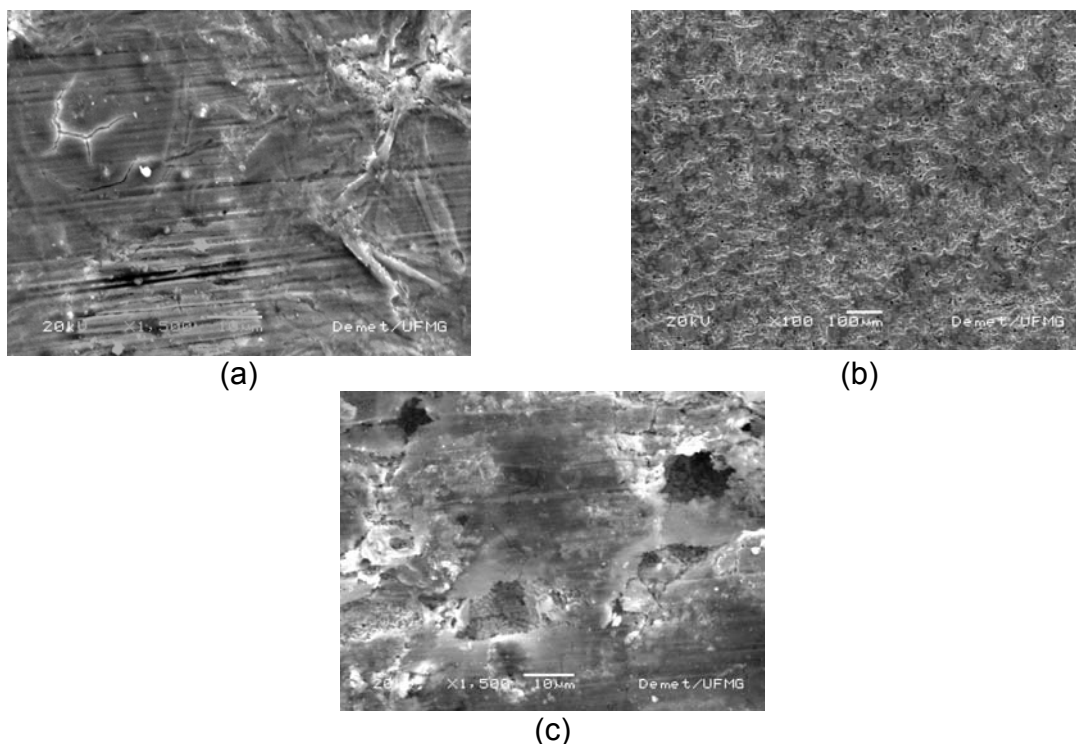


FIGURA 88 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC parabânico no ensaio de imersão em HNO_3 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 1.500X, evidenciando perdas.

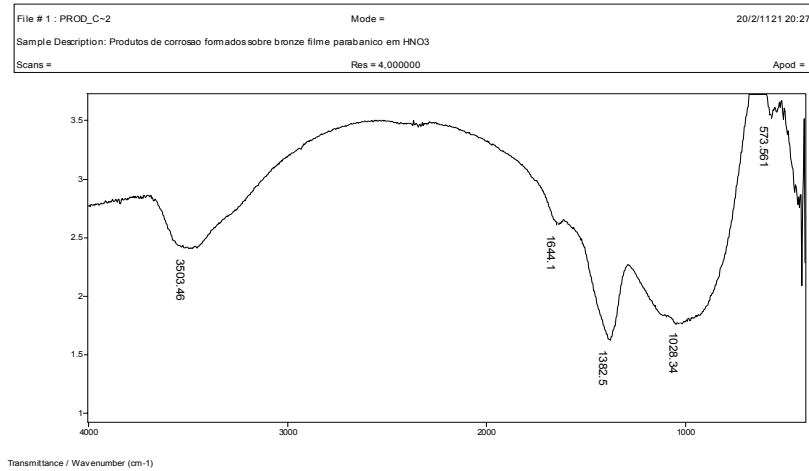


FIGURA 89 - Espectro vibracional no infravermelho, técnica IRRAS, dos produtos obtidos na superfície da placa de bronze TM 23 com o filme de DTC parabólico após ensaio de imersão em HNO₃ 0,05 molL⁻¹.

8.1.1.3.5 - BRONZE COM O FILME OBTIDO DE DTC HIDANTOÍNA

MEIO CORROSIVO: H₂SO₄ 0,05 molL⁻¹

Após o ensaio de imersão em H₂SO₄ 0,05 molL⁻¹ a análise geral de EDS apresentou menores teores de Cu (57,55 %) e Zn (8,81 %) e maiores teores de Pb (12,77 %) e Sn (13,31%). Como já discutido para as demais placas, a diferença nos teores indica a remoção dos elementos pelo processo corrosivo. O teor de oxigênio e enxofre são significativos: 4,72 e 2,84 % respectivamente, indicando a formação de óxidos e sulfatos. Na figura 90b pode-se observar que houve um ataque uniforme da superfície, na figura 90c pode-se observar que há regiões nas quais há ainda resquício do filme aplicado (região opaca à esquerda da imagem) e cristais na superfície. A análise de EDS do filme mostrou um alto teor de C, O e S (58,60, 11,68 e 7,65 % respectivamente). A análise do cristal apresentou como elementos majoritários Pb (71,05 %) e O (10,44 %) o que indica que o mesmo seja um óxido deste metal. Em relação à superfície do metal sem o filme ou presença de cristais, a análise de EDS apresentou o mesmo padrão de diminuição do teor de Cu (58,04 %) e aumento dos teores de Pb (1,93 %), Zn (12,00 %) e Sn (13,14 %). A análise de IRRAS não apresentou bandas definidas que permitissem uma caracterização dos compostos.

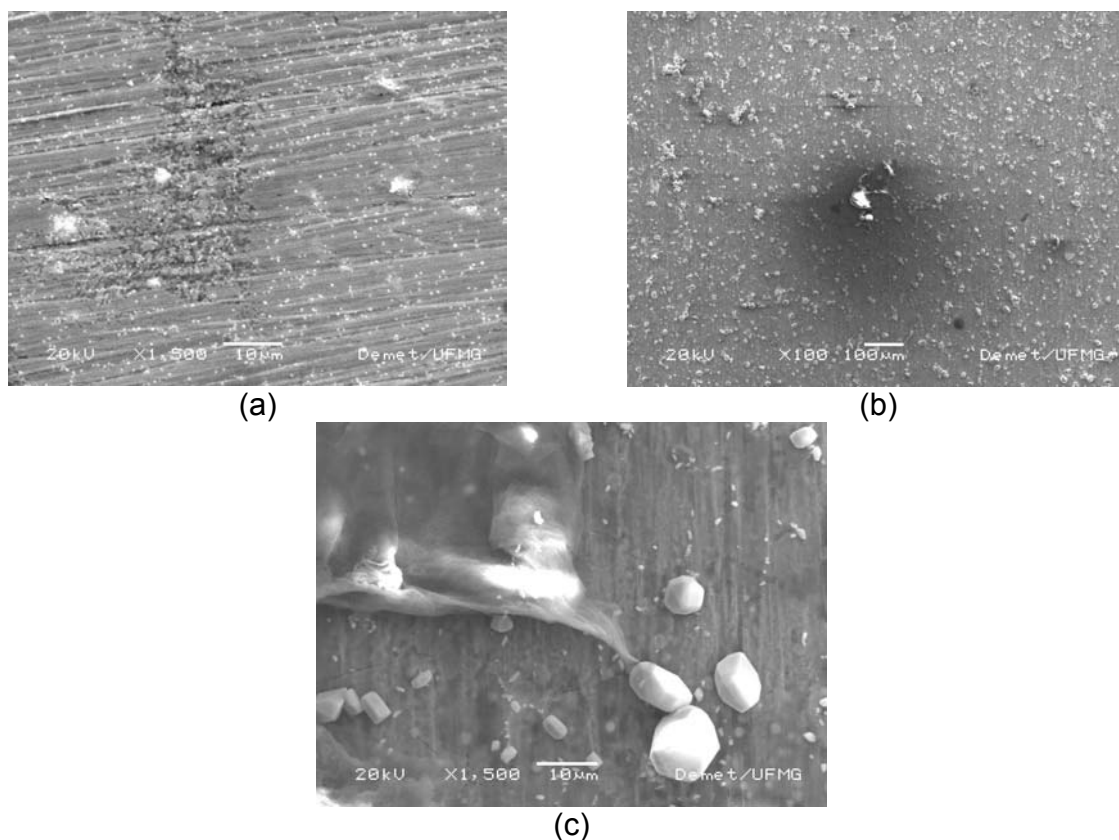


FIGURA 90 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC hidantoína no ensaio de imersão em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 1.500X.

MEIO CORROSIVO: HNO_3 $0,05 \text{ molL}^{-1}$

As imagens de MEV obtidas mostram que a corrosão foi uniforme na superfície (figura 91). Como nos ensaios posteriores houve diminuição nos teores de Cu (55,25 %) e Zn (4,07 %) e aumento nos teores de Pb (2,82 %) e Sn (32,68 %). O teor significativo de oxigênio nessas análises (5,18 %) indica a formação de óxidos. A análise de IRRAS não apresentou bandas definidas que permitissem uma caracterização dos compostos.

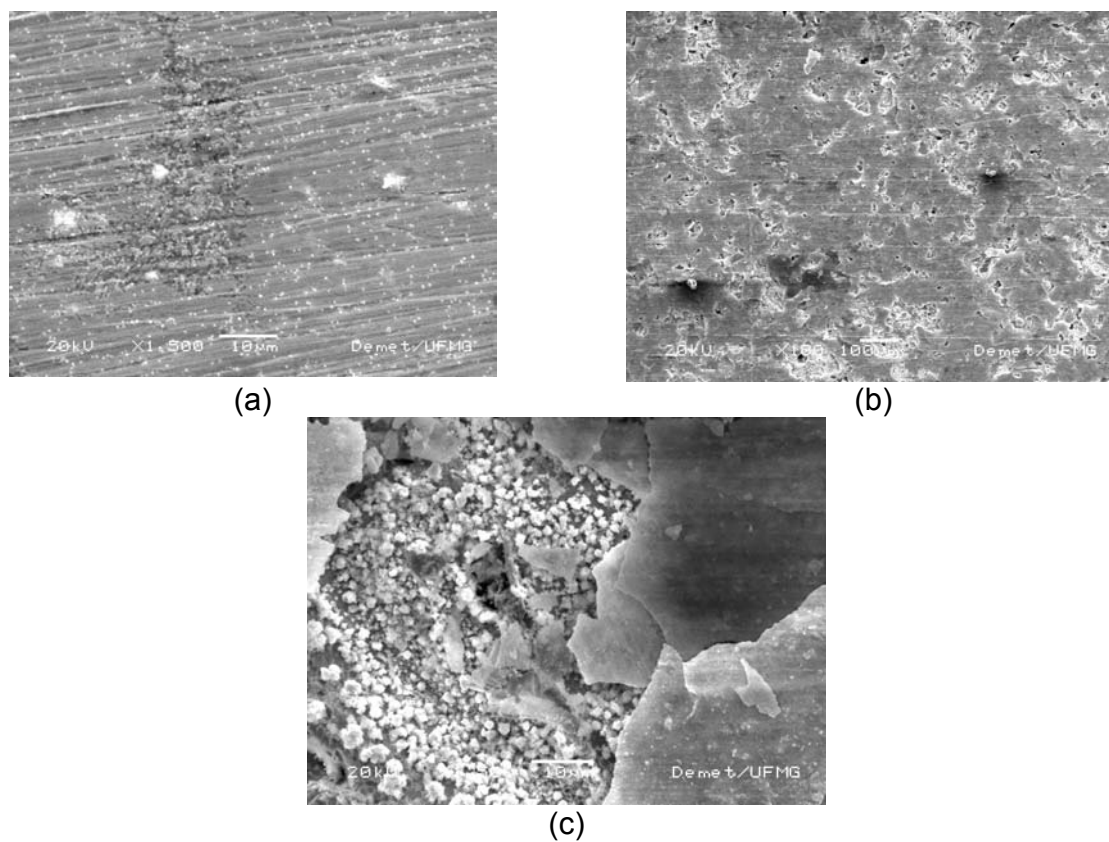


FIGURA 91 - Imagens de MEV para a placa de bronze TM 23 com o filme de DTC hidantoína no ensaio de imersão em HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em (a) bronze antes do ensaio, em (b) vista geral, aumento de 100X, da placa após ensaio e em (c) detalhe da placa, aumento de 1.500X, evidenciando perdas.

8.1.1.4 - TAXAS DE CORROSÃO E EFICIÊNCIAS DE INIBIÇÃO

Os valores de taxas de corrosão e eficiências de inibição para o bronze TM 23 e bronze TM 23 revestido com os filmes obtidos da reação com os pré-ligantes inibidores estão na tabela 12.

Tabela 11 – Parâmetros de corrosão, taxa de corrosão e eficiência de inibição, para o bronze TM 23 e bronze TM 23 revestido com os filmes obtidos da reação com os pré-ligantes.

MATERIAL	MEIOS CORROSIVOS					
	H ₂ SO ₄ 0,05 molL ⁻¹		HNO ₃ 0,05 molL ⁻¹		Névoa Salina – ASTM B117	
	Taxa de Corrosão v / mpy	Eficiência de inibição / %	Taxa de Corrosão v / mpy	Eficiência de inibição / %	Taxa de Corrosão v / mpy	Eficiência de inibição / %
Bronze TM 23 SEM FILME	2,78	-	6,49	-	5,65	-
DTC glicoluril	2,18	21,58	4,18	35,59	4,39	22,30
DTC úrico	2,23	19,78	6,65	-	6,27	-
DTC parabânico	2,66	4,31	6,75	-	5,11	9,56
DTC hidantoína	1,99	28,42	4,34	33,13	5,61	0,71

Pode-se observar pelos valores na tabela que nenhum dos filmes obtidos da reação do bronze com os pré-ligantes inibidores apresentou valores de inibição significativos a longo prazo. Alguns compostos não apresentaram nenhuma inibição, como o DTC úrico em meio de HNO₃ e névoa salina e o DTC parabânico apenas em meio de HNO₃. Além de não terem apresentado valores significativos de inibição, convém observar que o filme obtido do pré-ligante DTC glicoluril apresentou os melhores valores de inibição nos três meios corrosivos.

8.1.2 – ENSAIOS DE CORROSÃO ARTIFICIAL COM OS PRÉ-LIGANTES INIBIDORES EM SOLUÇÃO

Os parâmetros de corrosão, taxa de corrosão e eficiência de inibição, obtidos para os ensaios com os pré-ligantes inibidores em solução estão descritos na tabela 12, ensaios em meio de HNO₃ 0,1 molL⁻¹, e tabela 13, ensaios em meio de NaCl 5 %.

Pode-se observar pelos valores das tabelas 13 e 14 que o aumento da concentração do pré-ligante levou a um aumento da eficiência de inibição, com exceção dos pré-ligantes DTC parabânico e hidantoína para os quais, em meio de NaCl 5 %, a eficiência diminuiu com o aumento da concentração. Isto se deve ao fato de que há uma faixa de concentração

específica^{68,69} para uma substância agir como inibidora. Fora dessa faixa, específica do inibidor, não se observa proteção. Abaixo não há concentração suficiente para inibir a corrosão e, acima, a interação intermolecular entre as moléculas dos inibidores se torna mais significativa diminuindo a adsorção.

Outra informação importante é que as eficiências de inibição a curto prazo são maiores que a longo prazo o que indica a aplicação destes inibidores para proteção temporária⁷⁰ durante processos industriais, o que já é um uso comum para um inibidor de corrosão.

Tabela 12 – Parâmetros de corrosão, taxa de corrosão e eficiência de inibição, obtidos para os pré-ligantes sintetizados em função de suas concentrações em meio de HNO₃ 0,1 molL⁻¹.

PRÉ-LIGANTE	CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		TAXA DE CORROSÃO v / mpy	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO	
	ppm	molL ⁻¹		E.I.	E.I. %
BRONZE TM 23 $\rho = 9,27 \pm 0,05 \text{ gcm}^{-3}$	-	-	153,75	-	-
DTC GLICOLURIL		(x 10 ⁻⁵)			
	10	1,872	140,94	0,083	8,33
	20	3,744	105,32	0,315	31,5
	40	7,489	93,99	0,389	38,9
	80	14,98	64,73	0,579	57,9
	160	29,96	44,84	0,708	70,8
DTC ÚRICO		(x 10 ⁻⁵)			
	10	3,521	141,86	0,0773	7,73
	20	7,042	107,99	0,2976	29,8
	40	14,08	82,424	0,4639	46,4
	80	28,17	72,043	0,5314	53,1
	160	56,34	58,082	0,6222	62,2
DTC PARABÂNICO		(x 10 ⁻⁵)			
	10	3,226	79,950	0,480	48,0
	20	6,452	60,270	0,608	61,0
	40	12,90	62,423	0,594	59,4
	80	25,81	28,136	0,817	81,7
	160	51,61	29,520	0,808	80,8
DTC HIDANTOÍNA		(x 10 ⁻³)			
	400	1,481	108,58	0,2938	29,4
	800	2,963	88,079	0,4271	42,7
	1600	5,926	84,967	0,4473	44,7
	3200	11,85	65,653	0,5729	57,3
	6400	23,70	47,412	0,6916	69,2

⁶⁸ ISMAIL, 2007

⁶⁹ LALITHA, 2005

⁷⁰ GENTIL, 2003.

Tabela 13 – Parâmetros de corrosão, taxa de corrosão e eficiência de inibição, obtidos para os pré-ligantes sintetizados em função de suas concentrações em meio de NaCl 5 %.

PRÉ-LIGANTE	CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		TAXA DE CORROSÃO $v /$ mpy	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO	
	ppm	molL ⁻¹		E.I.	E.I. %
BRONZE TM 23 $\rho = 9,27 \pm 0,05 \text{ gcm}^{-3}$	-	-	10,35	-	-
DTC GLICOLURIL		(x 10 ⁻⁵)			
	1,25	2,34	9,73	0,0599	5,99
	2,50	4,681	8,98	0,133	13,3
	5,00	9,361	9,23	0,108	10,8
	10,00	18,72	8,02	0,225	22,5
DTC ÚRICO		(x 10 ⁻⁵)			
	10	3,521	9,12	0,118	11,8
	20	7,042	8,64	0,165	16,5
	40	1,408	9,67	0,0657	6,57
	80	28,17	6,58	0,364	36,4
DTC PARABÂNICO		(x 10 ⁻³)			
	160	56,34	4,05	0,608	60,8
	200	0,645	5,63	0,455	45,5
	400	1,290	6,69	0,353	35,3
	800	2,581	6,46	0,375	37,5
DTC HIDANTOÍNA		(x 10 ⁻³)			
	1600	5,161	7,25	0,299	29,9
	3200	11,85	8,94	0,121	12,1
	200	0,741	5,85	0,435	43,5
	400	1,481	4,27	0,587	58,7
	800	2,963	7,18	0,306	30,6
	1600	5,926	9,49	0,0830	8,30
	3200	11,85	8,94	0,136	13,6

8.2 – CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E DADOS DOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Os dados teóricos obtidos através dos cálculos químicos quânticos permitiram prever a eficiência dos inibidores. Como já discutido esta eficiência pode ser relacionada à diferença de energia LUMO-HOMO do inibidor. Dados experimentais da eficiência de inibição foram obtidos através de ensaios gravimétricos descritos no item 7.1. A tabela 15 apresenta os resultados obtidos dos ensaios químicos quânticos e dos ensaios gravimétricos na concentração de $3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ dos pré-ligantes inibidores em meio de $\text{HNO}_3 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. A figura 92 apresenta estes dados plotados.

Tabela 14 - Valores da eficiência η dos pré-ligantes ($3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ e energia da separação LUMO-HOMO.

PRÉ-LIGANTES	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %	$E_{\text{LUMO-HOMO}} / \text{HARTREE}$
DTC Parabânico	48,0	0,101
DTC Glicoluril	31,5	0,118
DTC Úrico	7,73	0,122
DTC Hidantoína	0,0	0,132

Como pode ser observado, houve uma boa correlação entre os dados teóricos e experimentais. O único valor de eficiência, η , que não pode ser obtido experimentalmente, na concentração especificada, foi para o pré-ligante DTC hidantoína. Este dado, porém, ainda está de acordo com a correlação pois o composto anterior, DTC úrico, com um valor menor de diferença LUMO-HOMO já apresenta um baixo valor de inibição.

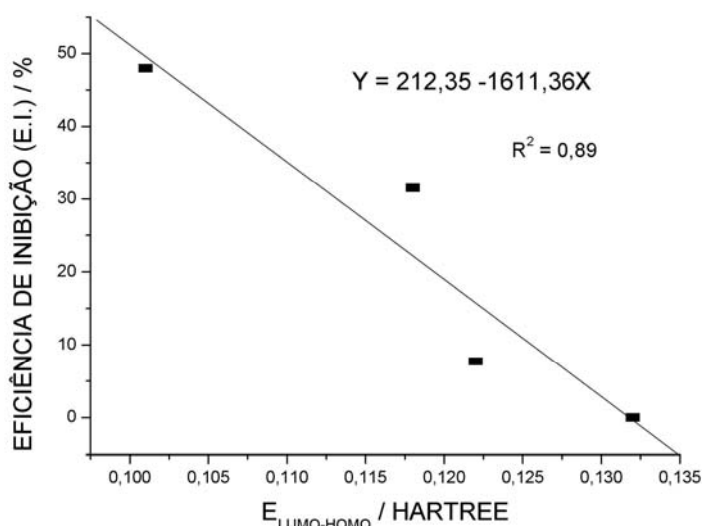


Figura 92 - Curva dos dados da eficiência de inibição η em função dos dados teóricos da diferença de energia LUMO-HOMO para os pré-ligantes DTC parabânico, glicoluril e úrico (concentração de $3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Os valores de momento de dipolo de Debye obtidos não apresentaram uma boa correlação com os dados experimentais. Uma possível explicação para não ter ocorrido uma boa correlação pode ser baseada no fato de que o momento de dipolo influencia principalmente processos de adsorção física, na qual a interação se dá através de forças eletrostáticas entre o inibidor e o metal⁷¹. Os dados obtidos das isotermas de adsorção permitiram atribuir o modo de adsorção como químico, ou seja, através da coordenação das espécies metálicas pelos pré-ligantes

⁷¹ MARTINEZ, 2003.

inibidores, através da doação e retrodoação de elétrons envolvendo os orbitais HOMO e LUMO do pré-ligante. O fenômeno explicado pela teoria dos orbitais de fronteira deve ser, então, predominante em relação às atrações eletrostáticas por dipolos.

No meio agressivo de NaCl 5% p/v a correlação entre a diferença de energia LUMO-HOMO só pode ser correlacionada com sucesso com os pré-ligantes inibidores DTC glicoluril, úrico e hidantoína (tabela 16). Os pré-ligantes DTC parabânico e hidantoína não apresentaram eficiências de inibição na concentração especificada. Para o pré-ligante DTC hidantoína o resultado está de acordo com o dado teórico mas, com o pré-ligante DTC parabânico, o mesmo deveria apresentar eficiência maior que a do DTC glicoluril. O meio salino de NaCl apresenta, então, variáveis não consideradas para a correlação. É importante citar que, na isoterma de adsorção obtida para o pré-ligante DTC hidantoína em meio salino, atribuiu-se o modo de adsorção como físico com valores de fator de interação lateral não desprezíveis. A adsorção do metal com este pré-ligante em meio salino é, então, prejudicada.

Tabela 15 - Valores da eficiência η de dois pré-ligantes ($3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em meio de NaCl 5% p/v e energia da separação LUMO-HOMO. Os pré-ligantes DTC hidantoína e parabânico não possuem valores de η atribuídos pois não apresentaram proteção na faixa de concentração dos demais pré-ligantes.

PRÉ-LIGANTES	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %	$E_{\text{LUMO-HOMO}}$ / HARTREE
DTC Glicoluril	30,19	0,118
DTC Urico	11,83	0,122
DTC Hidantoína	-	0,132
DTC Parabânico	-	0,101

8.3 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS: CURVAS DE POLARIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA

A corrosão de metais em meios aquosos consiste em cerca de 90 % das situações nas quais ocorrem a corrosão⁷². Isto justifica o uso de ensaios eletroquímicos para se estudar a corrosão de um metal e as propriedades de um inibidor de corrosão. Os ensaios eletroquímicos mais empregados para este tipo de estudo são as curvas de polarização, a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Inicialmente iremos discutir os pressupostos teóricos destas técnicas e, na seqüência os dados obtidos por estes ensaios e sua discussão.

⁷² WOLYNEC, 2003.

Foram realizados ensaios com os pré-ligantes em solução e ensaios com os filmes obtidos da reação dos pré-ligantes com o bronze TM 23. O meio agressivo foi HNO_3 10^{-2} molL^{-1} . Não foram realizados ensaios em meio salino devido à baixa reprodutibilidade das curvas de polarização.

8.3.1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

8.3.1.1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Define-se por reação eletroquímica qualquer reação que envolva a transferência de elétrons por uma distância finita maior que a distância interatômica⁷³. Desse modo haverá uma reação de oxirredução global obtida de duas semi-reações (oxidação e redução) na qual haverá a passagem da corrente elétrica.

A semi-reação de oxidação pode ser representada, genericamente, pela seguinte equação:



A semi-reação de redução, por sua vez, pode ser representada da seguinte forma:



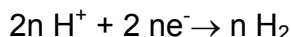
Cada uma dessas duas semi-reações induz um valor de potencial de eletrodo. No eletrodo anódico ocorrem as semi-reações de oxidação e no eletrodo catódico as semi-reações de redução. Os potenciais de eletrodo podem sofrer alterações em seus valores por diversos motivos, entre estes uma reação de corrosão. Quando ocorre uma alteração no potencial de eletrodo diz-se que o mesmo sofreu polarização e a medida dessa polarização é a sobretensão, η .

Numa reação de corrosão, ocorrem polarizações nos eletrodos anódico e catódico. Consideremos, para motivos de exemplificação, um metal M sofrendo corrosão em meio ácido desaerado. As semi-reações podem ser descritas da seguinte forma:



⁷³ WOLYNEC, 2003.

(15)



A semi-reação de oxidação somente prossegue se houver uma semi-reação de redução que receba os elétrons fornecidos na primeira. Esta transferência de elétrons, que depende das velocidades das reações, consiste em uma corrente elétrica que é mais comumente denominada como densidade de corrente, i/A (onde A é a área). Caso a velocidade da semi-reação de oxidação seja diferente da velocidade da semi-reação de redução teremos diferentes densidades de corrente, ou seja, elétrons serão fornecidos sem que haja sistemas que possam recebê-los e vice-versa. Este problema é contornado com a polarização de ambas as reações. Os potenciais anódico e catódico são alterados, pelas próprias reações, até que alcancem um valor de potencial no qual a densidade de corrente é igual tanto para a semi-reação de oxidação quanto para a semi-reação de redução⁷⁴. Este potencial é denominado potencial de corrosão, E^* .

Na figura 93 vemos que o potencial do eletrodo anódico sofre uma polarização anódica (adquirindo valores de potencial maiores) e o potencial do eletrodo catódico sofre uma polarização catódica (adquirindo valores de potencial menores) até que ambos possuam um valor de potencial no qual a densidade de corrente é a mesma.

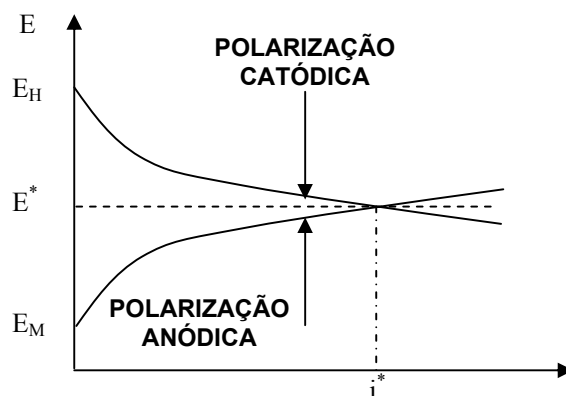


FIGURA 93 - Esquema genérico da polarização das semi-reações de oxidação e redução em um processo de corrosão. E^* e i^* são, respectivamente, os potenciais e densidade de corrente de corrosão.

A relação entre a densidade de corrente, i , e a sobretensão, η , é dada pela equação abaixo denominada equação geral da cinética de eletrodo, também conhecida como equação de Butler-Volmer.

⁷⁴ WOLYNEC, 2003.

$$(16) \quad i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right]$$

Nesta equação i é a densidade de corrente após a polarização, i_0 a densidade de corrente inicial, α é o coeficiente de transferência, R a constante universal dos gases perfeitos, Z a carga, F é a constante de Faraday e T a temperatura em Kelvin.

A equação de Butler-Volmer é complexa e, por esse motivo, ela foi simplificada. Tafel simplificou a equação de Butler-Volmer considerando uma margem de valores de η . Para η anódico, η_a , maior que 0,03 V e η catódico, η_c , menor que 0,03 V, o segundo termo se torna desprezível para η_a e o mesmo acontece com o primeiro termo para η_c . Aplicando o logaritmo nos termos não desprezíveis a equação assume a seguinte forma:

$$(17) \quad \eta = a + b \log i$$

Esta equação⁷⁵ é conhecida como equação de Tafel. Pode-se observar que a equação de Tafel é linear. Uma curva de polarização na qual estejam plotados os valores de potencial (que indicam, também, a sobretensão, η , que o sistema sofreu) versus o logaritmo natural da corrente (figura 94) apresentará trechos lineares que obedecem à equação de Tafel, desde que estejam nos limites citados anteriormente de 0,03 V. É importante citar que a equação de Tafel não se aplica a todos os sistemas eletroquímicos de corrosão. O seu uso só é possível se a curva de polarização apresentar, no mínimo, um trecho linear bem definido⁷⁶.

⁷⁵ Como se pode notar, ao se explicitar η da equação de Butler-Volmer para se obter a equação de Tafel, surge um logaritmo. Este logaritmo é o logaritmo natural, o que pode ser facilmente verificado empregando a álgebra adequada. O logaritmo natural pode ser representado por \ln , notação antiga, ou \log , como é mais utilizado atualmente. Nesta nova notação o logaritmo na base 10 é representado por Log . Como é comum na eletroquímica usar a notação \log para o logaritmo natural esta será usada nesta tese.

⁷⁶ WOLYNEC, 2003.

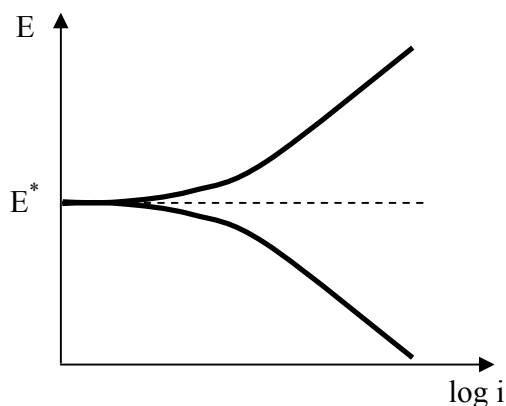


FIGURA 94 - Curva genérica da polarização do potencial em função de $\log i$.

Na figura 94 há duas regiões distintas: abaixo de E^* é a região catódica na qual ocorrem reações de redução e na região acima de E^* é a região anódica na qual ocorrem reações de oxidação.

Alguns parâmetros de corrosão podem ser obtidos das curvas de polarização utilizando a equação de Tafel. O parâmetro obtido, neste trabalho, foi a densidade de corrente de corrosão, ou seja, o valor da densidade de corrente referente ao potencial de corrosão E^* . O valor da densidade de corrente de corrosão pode ser obtido pelo método de extrapolação da reta de Tafel, que consiste em extrapolar as retas de Tafel, nas regiões anódicas, catódicas ou em ambas, até que as mesmas se encontrem no potencial de corrosão. Determina-se, então, o valor de $\log i$ referente a este ponto. Para encontrar a densidade de corrente, i , deve-se calcular o antilogaritmo de $\log i$ (figura 95).

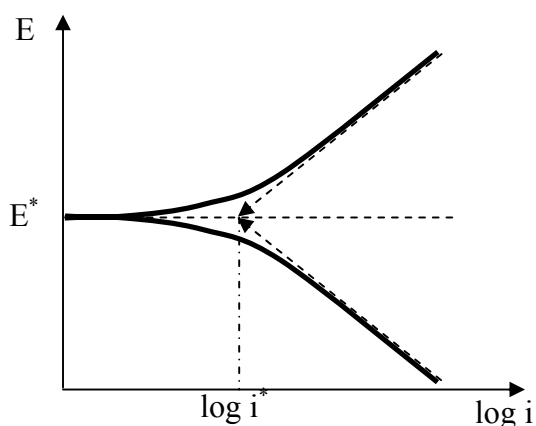


FIGURA 95 - Exemplo do método de extrapolação de Tafel. O valor de $\log i^*$, após transformação do antilogaritmo, fornece o valor de i .

8.3.1.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste em se aplicar uma varredura de potenciais ao sistema em estudo de forma cíclica, ou seja, aplica-se o potencial de um valor extremo ao outro e continua-se variando o potencial novamente ao valor inicial completando um ciclo. Por exemplo: aplica-se um potencial de $-0,5\text{ V}$ a um sistema e aumentam-se, gradualmente, os potenciais aplicados até um valor de $0,5\text{ V}$. Deste último valor continua-se a aplicar um potencial, agora reverso, partindo de $0,5\text{ V}$ até o valor inicial de $-0,5\text{ V}$. Este ciclo pode ser repetido várias vezes, o tanto quanto for necessário para um estudo específico.

Entre as informações possíveis de serem obtidas em voltamogramas cíclicos são a presença de espécies químicas eletroativas, visualizadas pelas ondas anódicas ou catódicas e a inibição do processo de corrosão pela diminuição da área da curva que implica numa diminuição das correntes elétricas⁷⁷.

8.3.2 - PRÉ-LIGANTE DTC GLICOLURIL

As curvas de polarização obtidas para o pré-ligante DTC glicoluril em diferentes concentrações em soluções de HNO_3 10^{-2} molL^{-1} estão na figura 96.

⁷⁷ SKOOG, 2002.

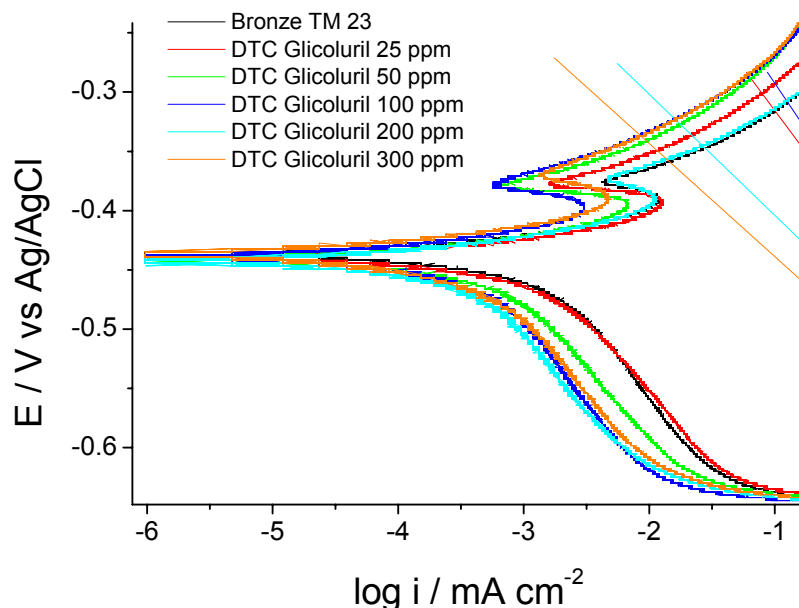


FIGURA 96 - Curvas de polarização obtidas da liga de bronze TM 23 em diferentes concentrações do pré-ligante DTC glicoluril em HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Pode-se observar pelas curvas e pela tabela 17 que não há variação significativa no potencial de corrosão à medida que se aumenta a concentração do inibidor. As curvas também se mantêm paralelas com a variação de concentração o que indica que não há alteração nos mecanismos de corrosão⁷⁸, como a evolução de hidrogênio. Os trechos catódicos e anódicos sofrem deslocamentos o que indica que o mecanismo de ação inibe ambos os processos por bloquear, por adsorção, os sítios ativos de corrosão. No trecho anódico há um pico atribuído à formação de produtos de corrosão ou deposição de compostos de coordenação do inibidor com os íons metálicos produzidos. Estes dados permitem classificar o pré-ligante DTC glicoluril como um inibidor misto⁷⁹. Na tabela 17 podemos ver os valores da densidade de corrente de corrosão i^* e os valores de eficiência de proteção. A eficiência aumenta com o aumento da concentração do pré-ligante. O valor máximo de inibição ocorre com a concentração de 200 ppm ($37,4 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$). Acima desse valor a eficiência de inibição sofre uma redução. O motivo desta redução na eficiência é atribuído à dissolução do filme em grandes concentrações do inibidor⁸⁰.

⁷⁸ LEBRINI, 2007

⁷⁹ GENTIL, 2003

⁸⁰ ISMAIL, 2007

Tabela 16- Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para o pré-ligante DTC glicoluril em diferentes concentrações.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
ppm	$\times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$			
0	0	-0,436	56,43	-
25	4,68	-0,439	53,94	4,4
50	9,36	-0,44	37,61	33,34
100	18,7	-0,439	33,42	40,77
200	37,4	-0,443	29,21	48,24
300	56,2	-0,437	32,9	41,7

Na curva de polarização obtida para o bronze revestido com o filme obtido da reação com DTC glicoluril observa-se também que não houve variação significativa do potencial de corrosão (figura 97 e tabela 18). Os trechos anódicos e catódicos sofrem alterações, sendo o trecho catódico mais polarizado. O mecanismo de ação ainda é o misto (adsorção, catódico e anódico) sendo explicado pelo bloqueio dos sítios de corrosão. No trecho anódico há um pico atribuído à formação de produtos de corrosão ou compostos de coordenação. A eficiência de proteção está na tabela 18. Na figura 98 observa-se a voltametria cíclica obtida para o bronze revestido. Pode-se observar a inibição do processo de corrosão pela diminuição das correntes catódicas e anódicas. Os processos que ocorrem na voltametria estão indicados pelos símbolos a1, a2, c1, c2 e c3. No trecho anódico são observados em a1 e a2 a formação de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} . Esta atribuição considera o Zn^{2+} como primeira espécie formada, no sentido de aplicação dos potenciais na voltametria, devido ao seu baixo potencial padrão de eletrodo (-0,76 V) em relação aos demais metais presentes na liga. O Cu^{2+} é a espécie formada na seqüência devido ao seu alto teor na liga.

No trecho catódico são observados em c1 a redução de Cu^{2+} para Cu^+ ; em c2 a redução de Cu^+ para Cu^0 e em c3 a redução de Zn^{2+} para Zn^0 .

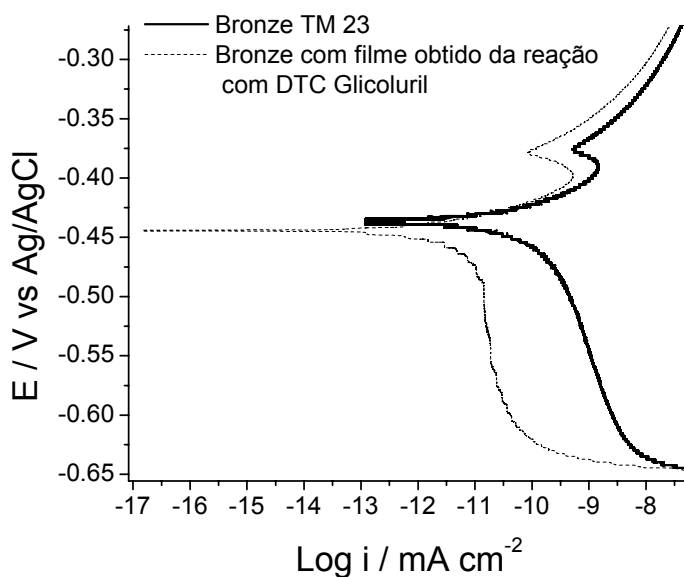


FIGURA 97 - Curvas de polarização obtidas da liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC glicoluril em HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$.

Tabela 17 - Valores de concentração, potencial de corrosão, corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para a liga de bronze TM 23 revestida com o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC glicoluril.

MATERIAL	POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
BRONZE TM 23	-0,436	56,43	-
BRONZE TM 23 COM FILME OBTIDO DA REAÇÃO COM DTC GLICOLURIL	- 0,444	15,76	72,06

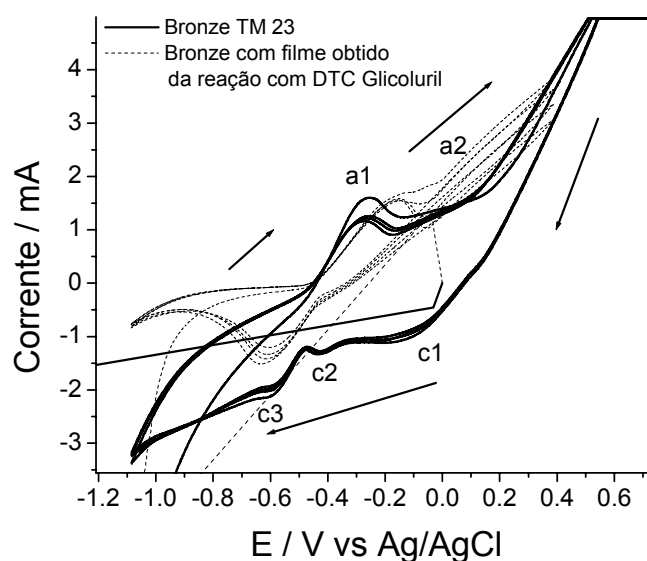


FIGURA 98 - Curvas de voltametria cíclica obtidas da liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC glicoluril.

8.3.3 - PRÉ-LIGANTE DTC ÚRICO

As curvas de polarização obtidas para o pré-ligante DTC úrico em diferentes concentrações em soluções de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ estão na figura 99.

Nas curvas de polarização com DTC úrico observa-se que não há variação significativa no valor do potencial de corrosão (Figura 99 e tabela 19) e há um deslocamento das curvas nos trechos anódicos e catódicos. Em relação ao trecho catódico, as curvas estão deslocadas em relação à curva do metal mas entre si não há um deslocamento significativo em função da concentração, o que pode ser visto pela figura 99 e pela tabela 19. No trecho anódico o deslocamento das curvas é maior. Pode-se atribuir o modo de inibição misto, inibição de adsorção (bloqueio dos sítios de corrosão) e inibição anódica, pois há deslocamento das curvas anódicas e catódicas em relação ao metal mas, devido ao maior efeito em relação ao trecho anódico este modo de inibição deve ser mais significativo, consistindo na coordenação dos átomos metálicos oxidados. O pico anódico no trecho anódico sugere a formação de produtos que podem ser estes compostos de coordenação ou óxidos e hidróxidos oriundos do processo corrosivo.

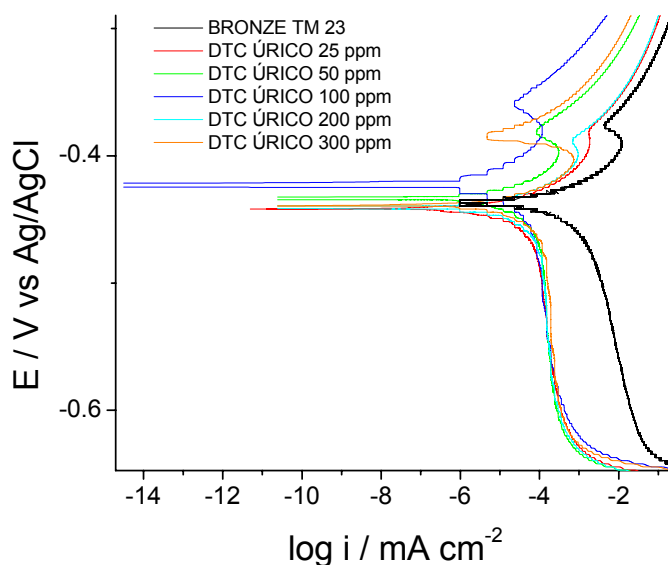


FIGURA 99 - Curvas de polarização obtidas da liga bronze TM 23 em diferentes concentrações do pré-ligante DTC úrico.

Tabela 18 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para o pré-ligante DTC úrico em diferentes concentrações.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
ppm	$\times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$			
0	0	-0,436	56,43	-
25	8,80	-0,442	14,26	74,73
50	17,6	-0,434	16,27	71,16
100	35,2	-0,423	11,56	79,51
200	70,4	-0,44	15,96	71,71
300	105,6	-0,439	17,7	68,63

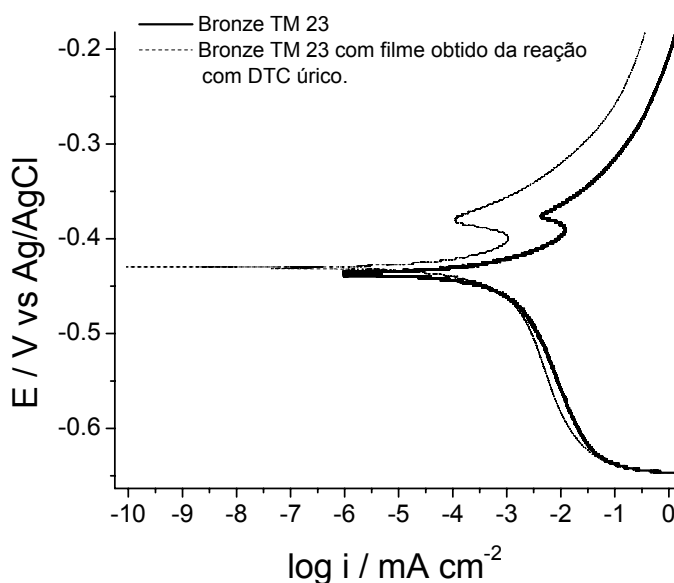


FIGURA 100 - Curvas de polarização obtidas da liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC úrico.

Na curva de polarização obtida do bronze revestido com o filme observa-se o deslocamento das curvas dos trechos catódicos e anódicos (Figura 100). Houve inibição da corrosão, como pode ser ver pela tabela 20 e pela figura 101 na qual estão as curvas de voltametria cíclica do bronze com e sem revestimento. O pico no trecho anódico sugere a formação de produtos de corrosão ou de compostos de coordenação entre os pré-ligantes e os íons metálicos. A eficiência de proteção foi baixa, como pode se ver na tabela 20.

Tabela 19 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para a liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC úrico.

MATERIAL	POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
BRONZE TM 23	-0,436	56,43	-
BRONZE TM 23 COM FILME OBTIDO DA REAÇÃO COM DTC URICO	- 0,429	49,15	12,90

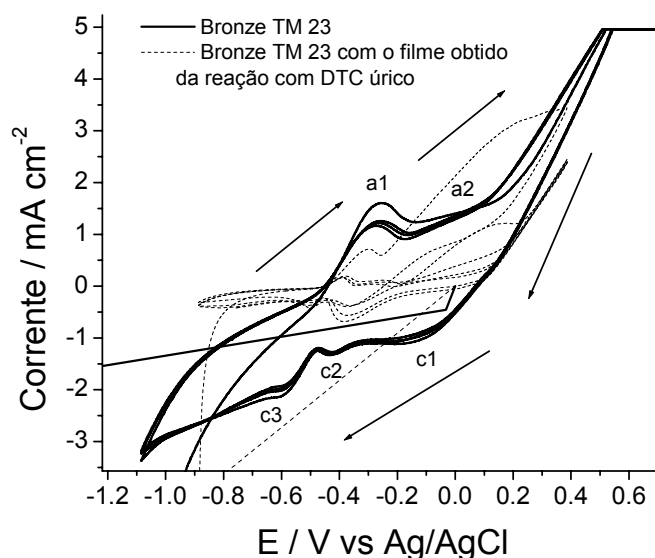


FIGURA 101 - Curvas de voltametria cíclica obtidas da liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC úrico.

Os processos presentes na voltametria cíclica são atribuídos da mesma forma que já foi discutida para o pré-ligante DTC glicolúril.

8.3.4 - PRÉ-LIGANTE DTC PARABÂNICO

As curvas de polarização obtidas para o pré-ligante DTC parabânico em diferentes concentrações em soluções de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ estão na figura 102.

O pré-ligante DTC parabânico apresentou um comportamento semelhante (Figura 102) ao exibido pelo DTC úrico discutido anteriormente, tanto para as curvas de polarização obtidas para o pré-ligante em diversas concentrações quanto para o filme obtido da reação deste com a liga metálica. É importante, porém, citar que no trecho anódico, devido à presença de outros componentes na liga de bronze além do Cu e Sn, houveram alterações mais significativas. O pico no trecho anódico sugere a formação de produtos de corrosão ou de compostos de coordenação entre os pré-ligantes e os íons metálicos. Seguindo as mesmas considerações feitas para o DTC úrico pode-se atribuir ao DTC parabânico o modo de inibição mista. Os parâmetros de corrosão obtidos para este pré-ligante estão na tabela 21.

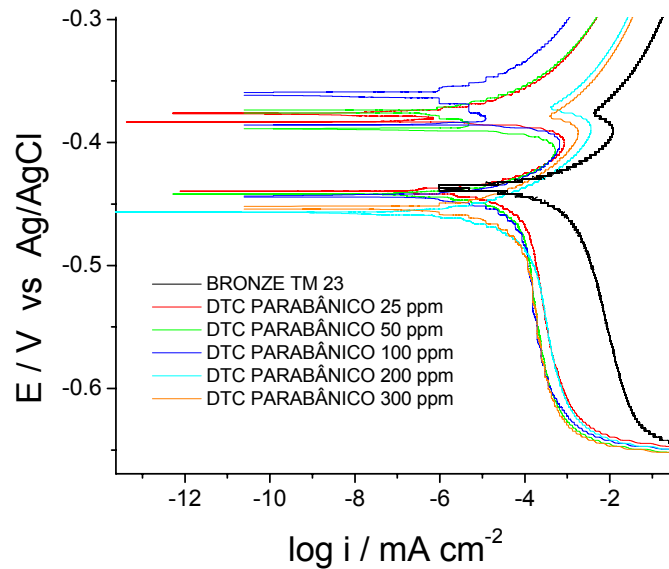


FIGURA 102 - Curvas de polarização obtidas da liga bronze TM 23 em diferentes concentrações do pré-ligante DTC parabânico.

Os voltamogramas cíclicos obtidos e as curvas de polarização também evidenciaram a inibição oferecida pelo filme obtido pelos menores valores das correntes anódicas e catódicas (figuras 103, 104 e Tabela 22).

Tabela 20 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para o pré-ligante DTC parabânico em diferentes concentrações.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
ppm	$\times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$			
0	0	-0,436	56,43	-
25	8,07	-0,439	17,09	69,7
50	16,1	-0,442	15,06	73,31
100	32,3	-0,444	14,28	74,7
200	64,5	-0,457	18,99	66,34
300	96,8	-0,453	15,82	71,96

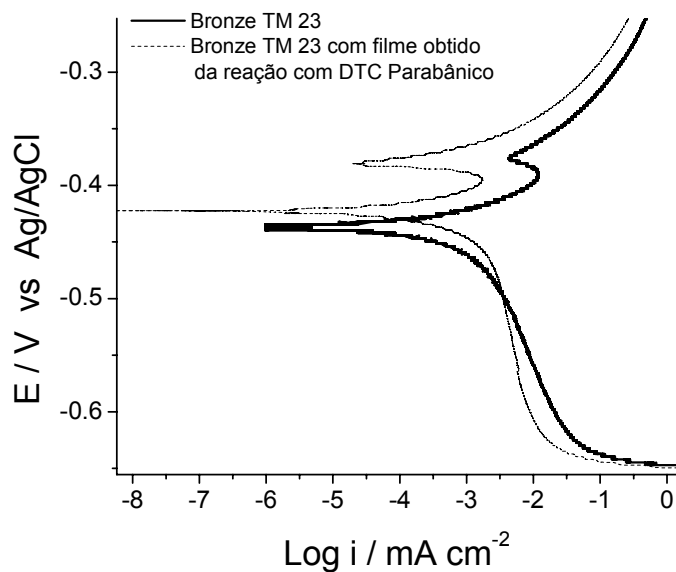


FIGURA 103 - Curvas de polarização obtidas da liga de bronze TM 23 revestida com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC parabânico.

Tabela 21 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para a liga de bronze TM 23 revestida com o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC parabânico.

MATERIAL	POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
BRONZE TM 23	-0,436	56,43	-
BRONZE TM 23 COM FILME OBTIDO DA REAÇÃO COM DTC PARABANICO	- 0,423	46,93	16,84

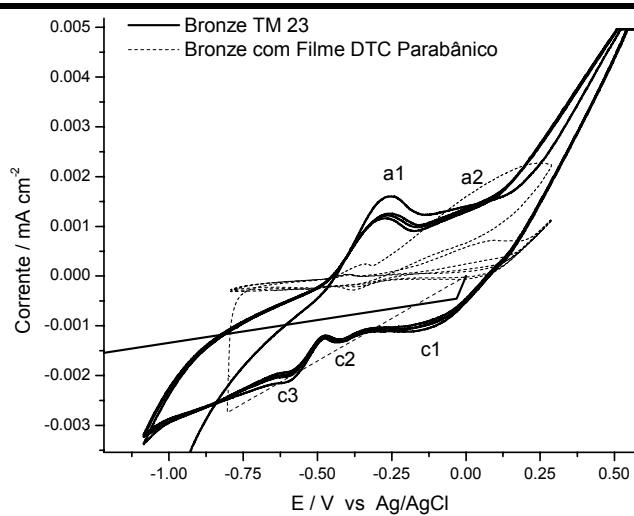


FIGURA 104 - Curvas de voltametria cíclica obtidas da liga de bronze TM 23 revestida com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC parabânico.

Os processos presentes na voltametria cíclica são atribuídos da mesma forma que já foi discutida para o pré-ligante DTC glicoluril.

8.3.5 - PRÉ-LIGANTE DTC HIDANTOÍNA

As curvas de polarização obtidas para o pré-ligante DTC hidantoína em diferentes concentrações em soluções de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ estão na figura 105.

Para o pré-ligante DTC hidantoína o comportamento das curvas de polarização foi semelhante ao discutido para o DTC glicoluril porém menos pronunciado, como pode ser ver pelas figuras 105 e tabela 23. O modo de inibição foi novamente atribuído como misto, inibição de adsorção e anódica.

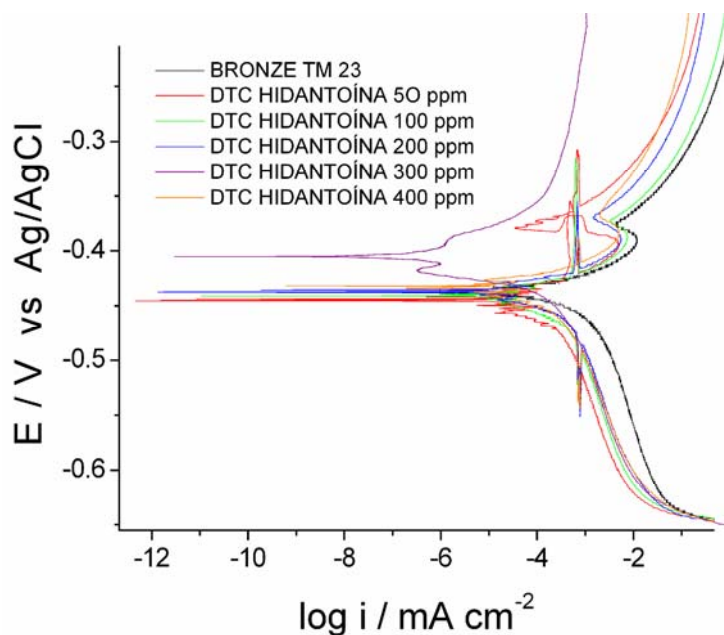


FIGURA 105 - Curvas de polarização obtidas da liga bronze TM 23 em diferentes concentrações do pré-ligante DTC hidantoína.

Tabela 22 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para o pré-ligante DTC glicoluril em diferentes concentrações.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO / %
ppm	$\times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$			
0	0	-0,436	56,43	-
50	1,98E-04	-0,446	26,17	53,62
100	3,97E-04	-0,441	30,26	46,37
200	7,94E-04	-0,437	30,3	46,31
300	0,001	-0,405	22,18	60,69
400	0,002	-0,432	27,46	51,34

A curva de polarização obtida para o bronze TM 23 revestido com o filme obtido da reação com DTC hidantoína (Figura 106) mostrou, ao contrário dos demais filmes, uma grande diferença no potencial de corrosão (tabela 24), variando em 90 mV no sentido positivo deixando o metal mais nobre. A corrente de corrosão, porém, ao ser comparada com o valor obtido para a liga, foi alta em relação a liga. Estes dados não indicam que o filme de DTC hidantoína não seja protetor pois o aumento no sentido positivo do potencial de corrosão oferece maior resistência do material em um meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Além disso o voltamograma cíclico obtido para este filme mostrou valores de correntes menores em relação à liga (Figura 107). Esta diminuição é menor se comparada com os demais pré-ligantes.

A análise das curvas de polarização mostra um deslocamento significativo da curva no trecho anódico o que sugere que o mecanismo de inibição seja anódico.

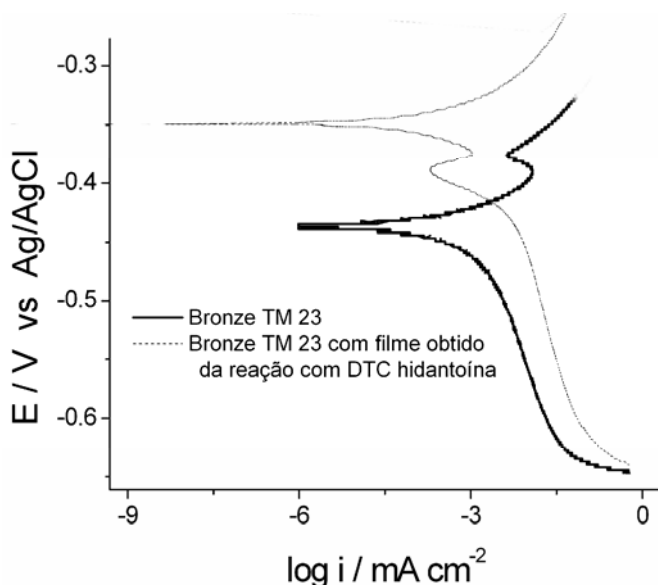


FIGURA 106 - Curvas de polarização obtidas da liga de bronze TM 23 revestida com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC hidantoína.

Tabela 23 - Valores de concentração, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e eficiência de inibição obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel para a liga de bronze TM 23 revestida com o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC hidantoína.

MATERIAL	POTENCIAL DE CORROSÃO / V	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO / $\mu\text{A cm}^{-2}$
BRONZE TM 23	-0,436	56,43
BRONZE TM 23 COM FILME OBTIDO DA REAÇÃO COM DTC HIDANTOÍNA	-0,346	72,32

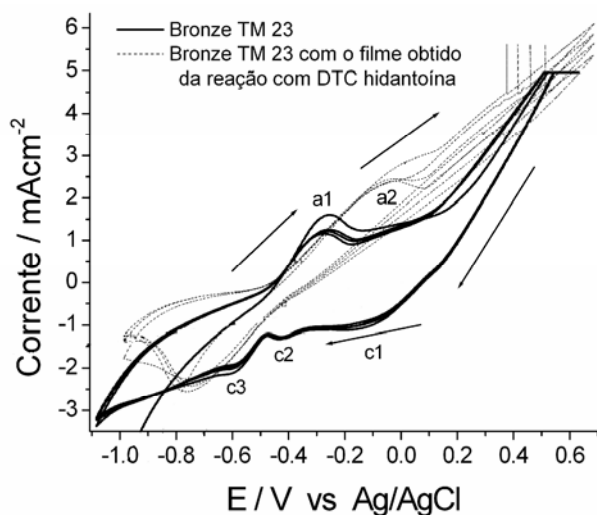


FIGURA 107 – Voltamogramas cíclicos obtidos da liga de bronze TM 23 com e sem o filme obtido da reação desta com o pré-ligante DTC glicoluril.

Os processos presentes na voltametria cíclica são atribuídos da mesma forma que já foi discutida para o pré-ligante DTC glicoluril.

Pode se concluir de todas as curvas de polarização que o modo de inibição destes inibidores é misto. O processo de inibição se dá através do bloqueio dos sítios de corrosão e pela reação de coordenação dos pré-ligantes com os íons metálicos gerados nas reações anódicas. Outra evidência da inibição foi obtida através dos voltamogramas cíclicos nos quais as correntes catódicas e anódicas foram reduzidas na presença do filme formado pela reação / interação dos inibidores com a superfície do bronze.

*CAPÍTULO 9– ESTUDO DA FORMAÇÃO DOS
FILMES*

9.1 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de formação de um filme depende muito da interação do mesmo com o substrato e do meio no qual este processo ocorre. Entre as técnicas existentes para estudar esse processo, foram escolhidas as isotermas de adsorção e voltametria cíclica. As isotermas de adsorção permitem avaliar, através do valor da entalpia de adsorção, se um processo de formação de um filme é químico ou físico. Pode-se observar, desse modo, como será a proteção oferecida pelo inibidor.

9.1.1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A isoterma de adsorção é definida como a variação do fator θ com a pressão parcial em uma determinada temperatura⁸¹. O fator θ por sua vez é a fração de recobrimento⁸² definida por:

$$(18) \quad \theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}}$$

De acordo com a literatura⁸³, pode-se associar a eficiência de inibição, discutida no item 4.1, com a fração de recobrimento, ou seja o maior número de moléculas adsorvidas será responsável por uma maior eficiência de inibição. Desse modo pode-se assumir que $\theta = \eta$. Dessa forma o valor de θ para processos de corrosão, pode ser obtido através da seguinte equação, que é a mesma para o cálculo de η :

$$(19) \quad \theta = \frac{V_0 - V}{V_0}$$

Para se obter uma isoterma de adsorção para inibidores de corrosão, devem-se medir diferentes valores de θ em diferentes concentrações do inibidor. Com estes valores obtidos deve-se plotá-los de modo que se adequem a um modelo matemático de isoterma, podendo ser

⁸¹ ATKINS, 1998.

⁸² ATKINS, 1998.

⁸³ OGUZIE, 2007.

estas a isoterma de Langmuir ou de Temkin ou de Frumkin. Cada uma dessas isotermas obedece a uma equação própria:

$$(20) \quad \begin{array}{c} \text{ISOTERMAS} \\ \hline \text{LANGMUIR} \quad \text{TEMKIN} \quad \text{FRUMKIN} \\ KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K + g\theta \quad \log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right) = \log K + g\theta \end{array}$$

Nestas equações K é a constante de adsorção, C a concentração e g o fator de correlação lateral. Observando as equações acima deve-se, para obter a isoterma de Langmuir, plotar $(\theta/1-\theta)$ versus C. Para a isoterma de Temkin, $\log(\theta/C)$ versus θ e, para a isoterma de Frumkin, $\log(\theta/(1-\theta)C)$ versus θ .

O melhor modelo matemático para a isoterma será aquele no qual o coeficiente de determinação, R^2 , obtido por regressão linear, seja o de maior valor. Escolhido o modelo matemático é possível, então, usar o valor K, a constante de equilíbrio de adsorção, na equação de Arrhenius para se obter o valor de ΔG_{ads}^0 de adsorção.

$$(21) \quad k_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)}$$

Nesta equação o valor de 55,5 mol L⁻¹ refere-se à concentração da água. Obtido o valor de ΔG_{ads}^0 pode-se definir se o processo de adsorção é físico (no qual há formação de interações secundárias, forças de van der Waals, entre o substrato e o inibidor) ou químico (formação de ligações químicas entre o substrato e o inibidor). É assumido⁸⁴ que valores maiores que - 25 kJmol⁻¹ são característicos de adsorção física e valores menores que - 40 kJmol⁻¹ são característicos de adsorção química.

9.1.2 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC GLICOLURIL

9.1.2.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO₃ 10⁻² molL⁻¹.

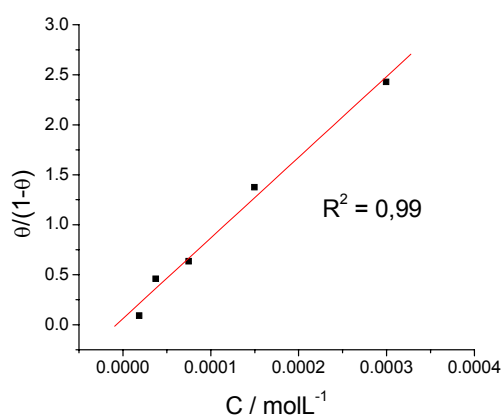
Em meio de HNO₃ 10⁻² mol⁻¹ pode-se observar, na tabela 25, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

⁸⁴ OGUZZIE, 2007.

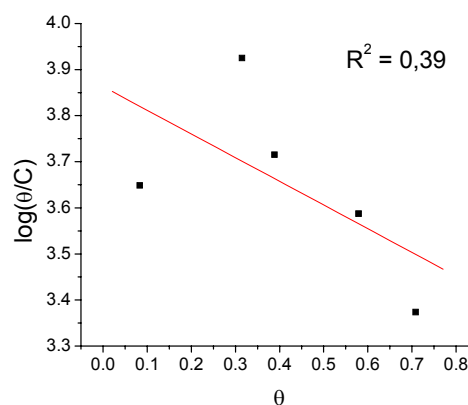
Pode-se observar pela figura 108 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

TABELA 24 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ com o pré-ligante DTC Glicoluril.

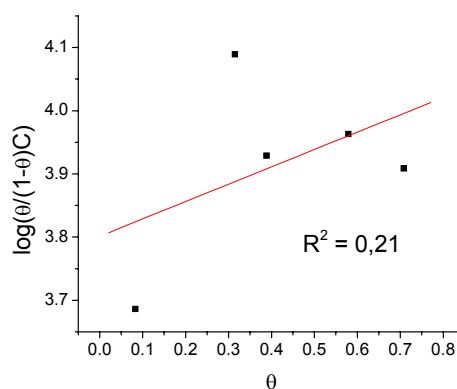
CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	molL^{-1} / x 10^{-5}	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
10	1,872	0,08	0,08	0,09	3,65	3,69
20	3,744	0,32	0,32	0,46	3,92	4,09
40	7,489	0,39	0,39	0,64	3,72	3,93
80	14,98	0,58	0,58	1,38	3,59	3,96
160	29,96	0,71	0,71	2,43	3,37	3,91



(a)



(b)



(c)

FIGURA 108 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Glicoluril em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Isotherma de Langmuir (a), isoterma de Temkin (b) e isoterma de Frumkin (c).

9.1.3.2 - MEIO AGRESSIVO: NaCl 5% p/v

Em meio de NaCl 5% p/v pode-se observar, na tabela 26, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

TABELA 25 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de NaCl 5% p/v com o pré-ligante DTC Glicoluril.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	$\text{molL}^{-1} / \times 10^{-6}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
1,25	2,34	0,06	0,06	0,06	4,41	4,44
2,50	4,681	0,13	0,13	0,15	4,45	4,51
5,00	9,361	0,11	0,11	0,12	4,06	4,11
10,00	18,72	0,23	0,23	0,29	4,08	4,19
20,00	37,44	0,30	0,30	0,43	3,91	4,06

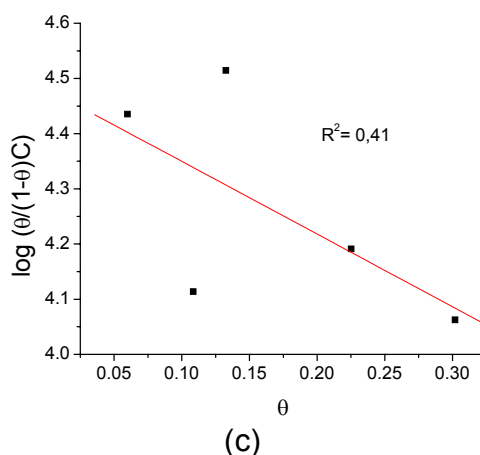
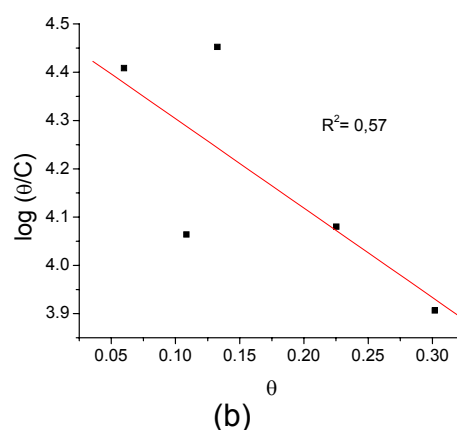
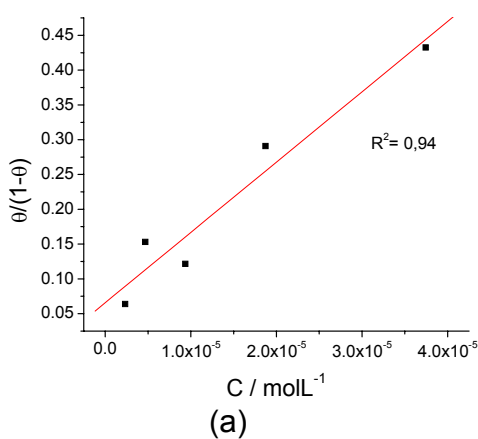


FIGURA 109 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Glicoluril em meio de NaCl 5% p/v. Isoterma de Langmuir (a), isoterma de Temkin (b) e isoterma de Frumkin (c).

Pode-se observar pela figura 109 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

9.1.4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC ÚRICO

9.1.4.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$.

Em meio de HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$ pode-se observar, na tabela 27, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

TABELA 26 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de HNO_3 10^{-2} molL $^{-1}$ com o pré-ligante DTC Úrico.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
ppm	molL $^{-1}$ / x 10^{-5}					
10	3,521	0,08	0,08	0,08	3,34	3,38
20	7,042	0,30	0,30	0,42	3,63	3,78
40	14,08	0,46	0,46	0,86	3,52	3,79
80	28,17	0,53	0,53	1,13	3,28	3,60
160	56,34	0,62	0,62	1,65	3,04	3,47

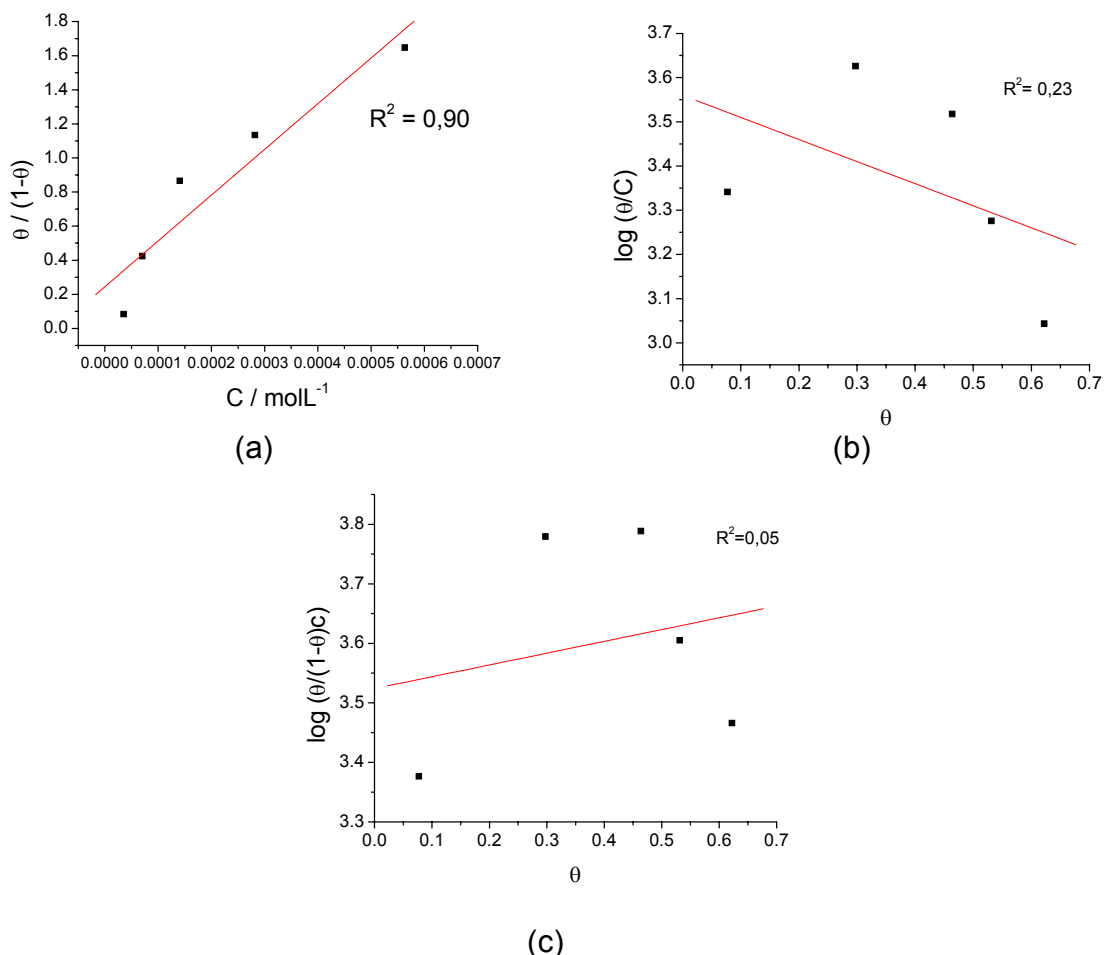


FIGURA 110 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Úrico em meio de HNO_3 10^{-2} molL⁻¹.
Isoterma de Langmuir (a), isoterma de Temkin (b) e isoterma de Frumkin (c).

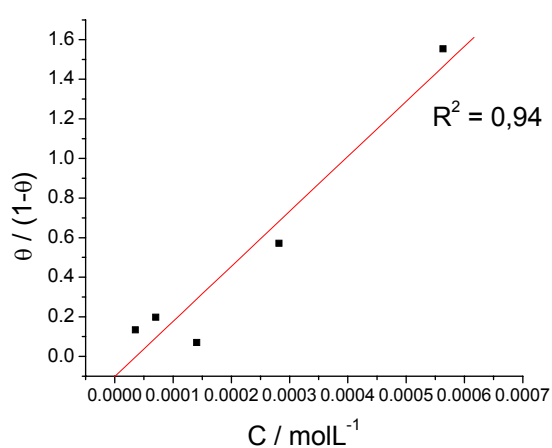
Pode-se observar pela figura 110 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

9.1.4.2 - MEIO AGRESSIVO: NaCl 5% p/v

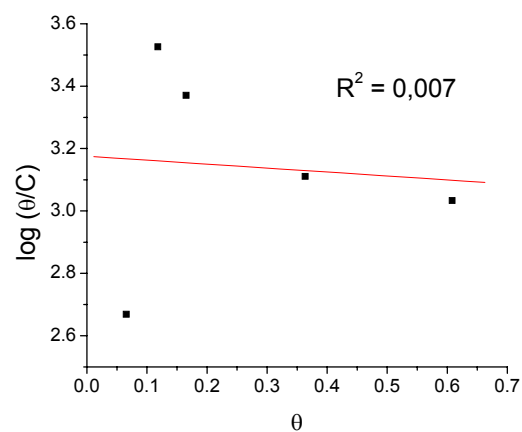
Em meio de NaCl 5% p/v pode-se observar, na tabela abaixo, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

TABELA 27 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de NaCl 5% p/v com o pré-ligante DTC Úrico.

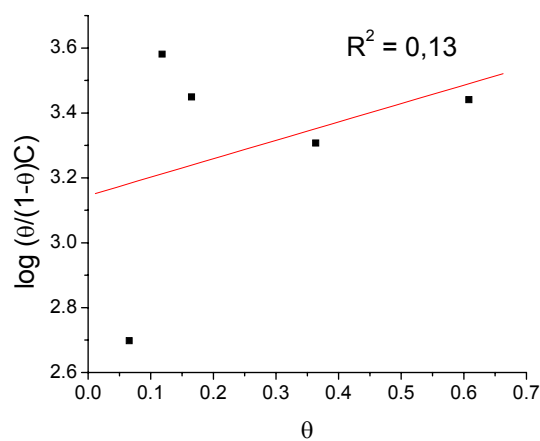
CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	$\text{molL}^{-1} \times 10^{-5}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
10	3,521	0,12	0,12	0,13	3,53	3,58
20	7,042	0,17	0,17	0,20	3,37	3,45
40	1,408	0,07	0,07	0,07	2,67	2,70
80	28,17	0,36	0,36	0,57	3,11	3,31
160	56,34	0,61	0,61	1,55	3,03	3,44



(a)



(b)



(c)

FIGURA 111 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Úrico em meio de NaCl 5% p/v. Isoterma de Langmuir (a), isoterma de Temkin (b) e isoterma de Frumkin (c).

Pode-se observar pelas figuras e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

9.1.5 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC PARABÂNICO

9.1.5.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ pode-se observar, na tabela 29, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

TABELA 28 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ com o pré-ligante DTC Parabânico.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE $\text{molL}^{-1} / \times 10^{-5}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
10	3,226	0,48	0,48	0,92	4,17	4,46
20	6,452	0,61	0,61	1,55	3,97	4,38
40	12,90	0,59	0,59	1,46	3,66	4,05
80	25,81	0,82	0,82	4,46	3,50	4,24
160	51,61	0,81	0,81	4,21	3,19	3,91

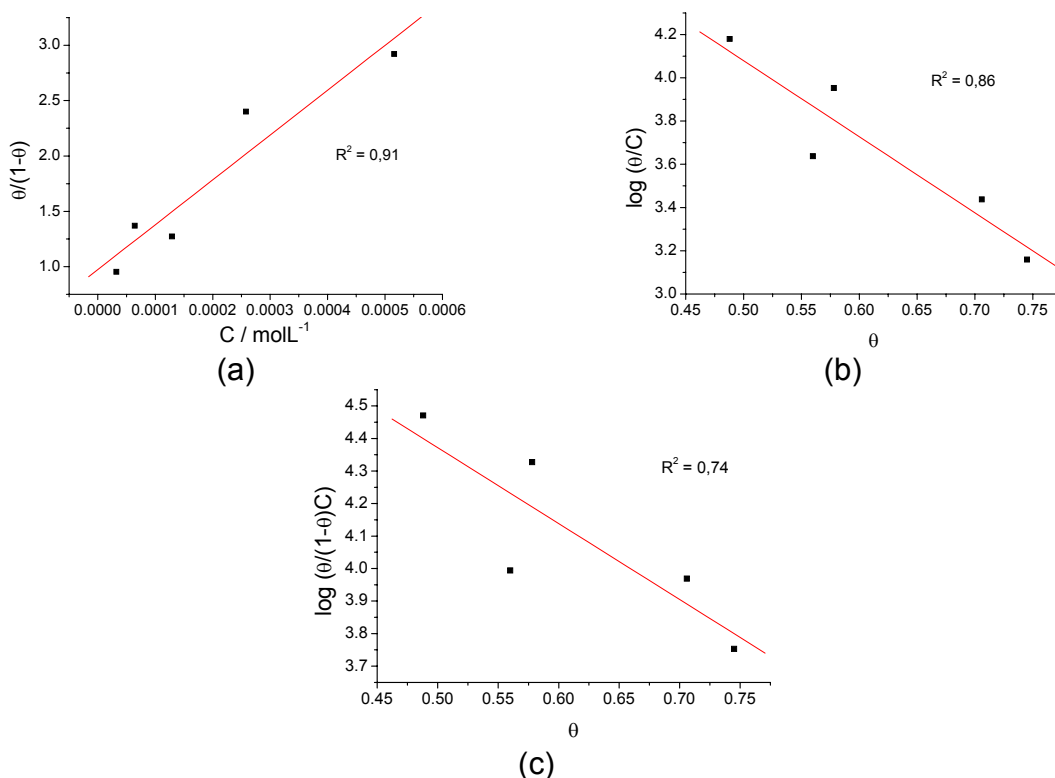


FIGURA 112 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Parabânico em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Isotherma de Langmuir (a), isotherma de Temkin (b) e isotherma de Frumkin (c).

Pode-se observar pela figura 112 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

9.1.5.2 - MEIO AGRESSIVO: NaCl 5% p/v

Em meio de NaCl 5% p/v pode-se observar, na tabela 30, que a eficiência de inibição do pré-ligante diminui com o aumento da sua concentração.

TABELA 29 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de NaCl 5% p/v com o pré-ligante DTC Parabânico.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	$\text{molL}^{-1} / x 10^{-3}$	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
200	0,645	0,46	0,46	0,84	2,85	3,11
400	1,290	0,35	0,35	0,55	2,44	2,63
800	2,581	0,38	0,38	0,60	2,16	2,37
1600	5,161	0,30	0,30	0,43	1,76	1,92
6400	20,65	0,12	0,12	0,14	0,77	0,83

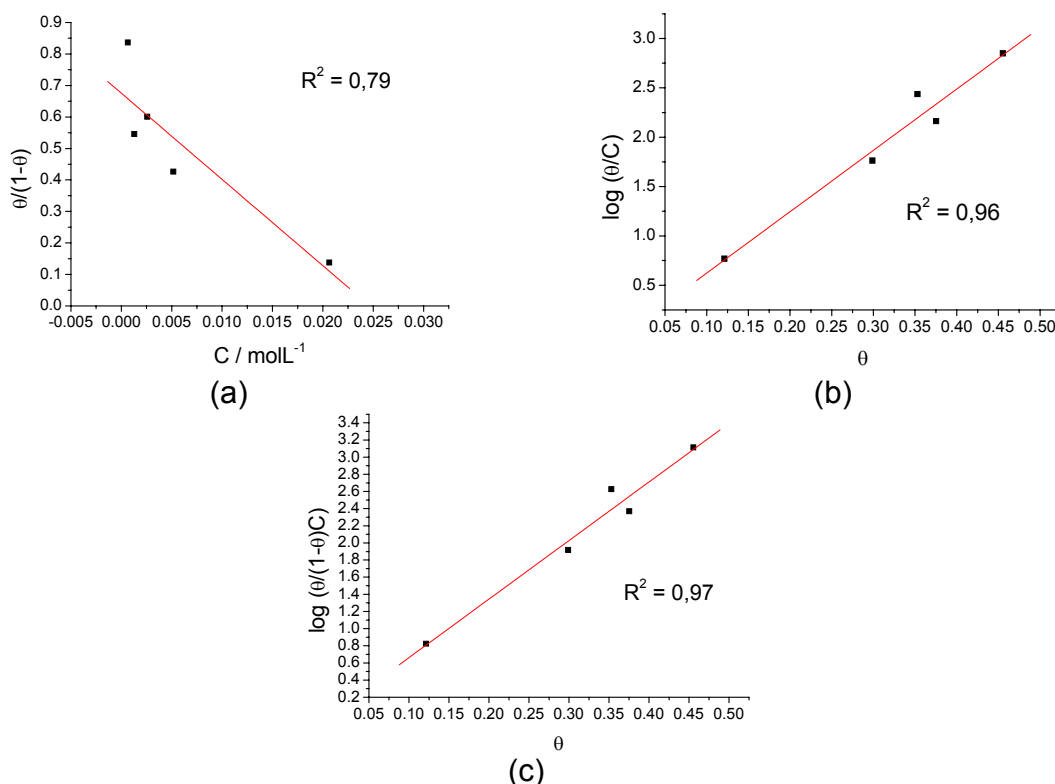


FIGURA 113 – Isotermas obtidas para o pré-ligante DTC Parabânico em meio de NaCl 5% p/v. Isotherma de Langmuir (a), isoterma de Temkin (b) e isoterma de Frumkin (c).

Pode-se observar pela figura 113 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Frumkin para este sistema.

9.1.6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS DO PRÉ-LIGANTE DTC HIDANTOÍNA

9.1.6.1 - MEIO AGRESSIVO: HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ pode-se observar, na tabela 31, que a eficiência de inibição do pré-ligante aumenta com a sua concentração.

TABELA 30 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de HNO_3 $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ com o pré-ligante DTC Hidantoína.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE		EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
ppm	$\text{molL}^{-1} / \times 10^{-3}$					
400	1,481	0,29	0,29	0,42	2,30	2,45
800	2,963	0,43	0,43	0,75	2,16	2,40
1600	5,926	0,45	0,45	0,81	1,88	2,14
3200	11,85	0,57	0,57	1,34	1,68	2,05
6400	23,70	0,69	0,69	2,24	1,47	1,98

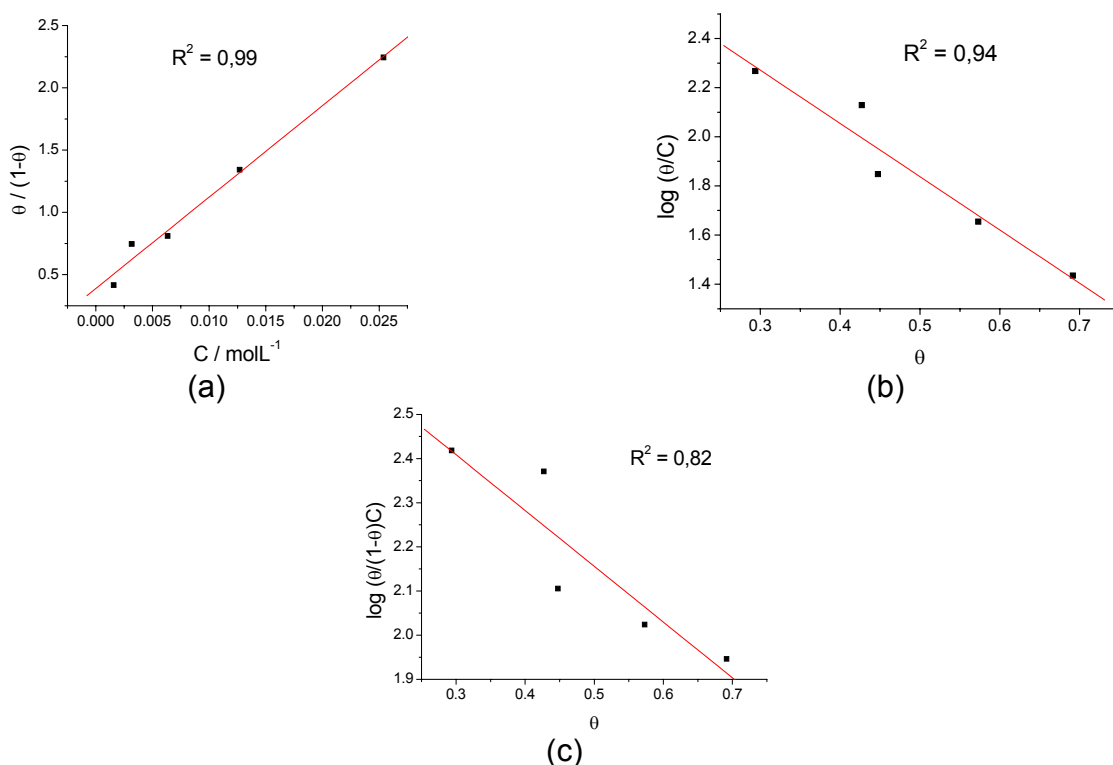


FIGURA 114 – Isothermas obtidas para o pré-ligante DTC Hidantoína em meio de HNO_3 10^{-2} molL^{-1} . Isotherma de Langmuir (a), isotherma de Temkin (b) e isotherma de Frumkin (c).

Pode-se observar pela figura 114 e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Langmuir para este sistema.

9.1.6.2 - MEIO AGRESSIVO: NaCl 5% p/v

Em meio de NaCl 5% p/v pode-se observar, na tabela 32, que a eficiência de inibição do pré-ligante diminui com o aumento da sua concentração.

TABELA 31 – Valores de θ e razões de θ e C para obtenção das isothermas de Langmuir, Temkin e Frumkin no ensaio em meio de NaCl 5% p/v com o pré-ligante DTC Hidantoína.

CONCENTRAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE ppm	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (E.I.)	FRAÇÃO DE RECOBRIMENTO θ	$\frac{\theta}{1-\theta}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right)$
200	0,44	0,44	0,77	2,77	3,02
400	0,59	0,59	1,42	2,60	2,98
800	0,31	0,31	0,44	2,01	2,17
1600	0,08	0,08	0,09	1,15	1,18
3200	0,14	0,14	0,16	1,06	1,12

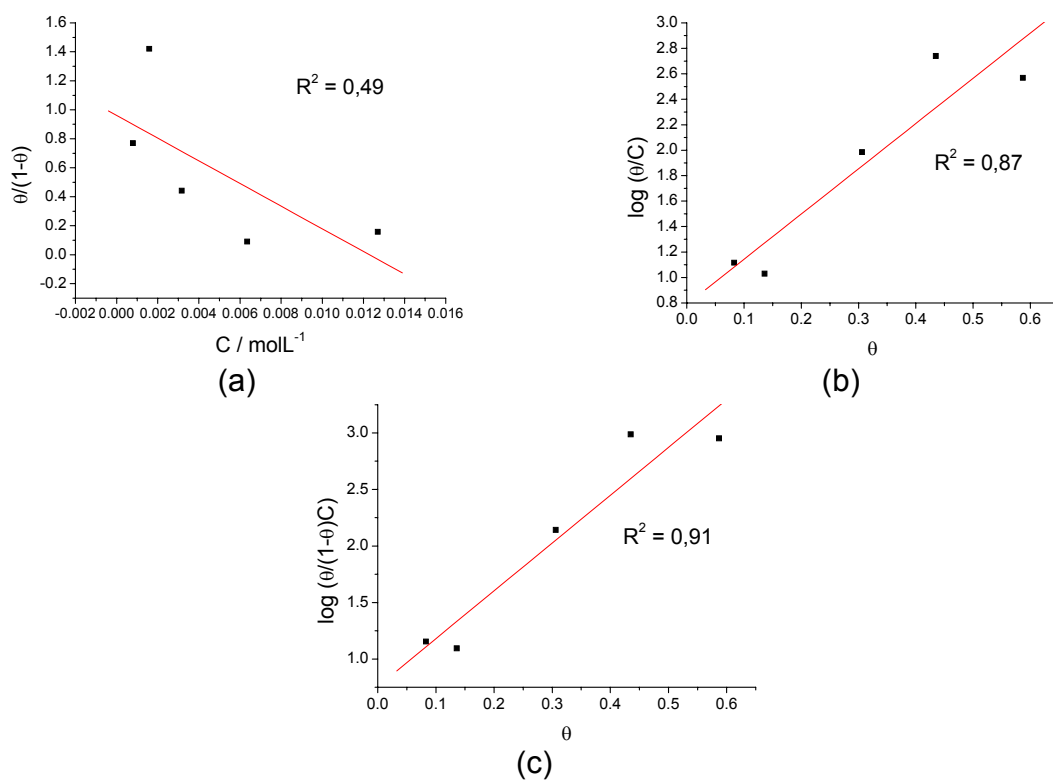


FIGURA 115 – Isothermas obtidas para o pré-ligante DTC Hidantoína em meio de NaCl 5% p/v. Isotherma de Langmuir (a), isotherma de Temkin (b) e isotherma de Frumkin (c).

Pode-se observar pelas figuras e pelos valores de R^2 que o melhor modelo de isoterma foi a de Frumkin para este sistema.

9.1.7 - ENERGIAS LIVRES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Obtidas as isothermas de adsorção e determinado qual o melhor modelo matemático para cada uma é possível calcular os valores de ΔG^0_{ads} , através da equação de Arrhenius, de acordo com a teoria explicada acima.

Os valores obtidos podem ser visualizados na tabela 33.

Tabela 32 - Valores de ΔG^0_{ads} , fatores de interação lateral e tipo de adsorção para os pré-ligantes estudados em dois meios agressivos.

PRÉ-LIGANTE	MEIO AGRESSIVO	K /	ISOTERMA	$\Delta G^0_{ads} /$ kJmol ⁻¹	FATOR DE INTERAÇÃO LATERAL /g	ADSORÇÃO
DTC	HNO ₃ 10 ⁻² molL ⁻¹	8,1 x 10 ³	LANGMUIR	- 32,23	-	QUÍMICA
GLICOLURIL	NaCl 5% p/v	10,1 x 10 ³	LANGMUIR	- 32,79	-	QUÍMICA
DTC ÚRICO	HNO ₃ 10 ⁻² molL ⁻¹	2,7 x 10 ³	LANGMUIR	- 29,51	-	QUÍMICA
	NaCl 5% p/v	2,8 x 10 ³	LANGMUIR	- 29,59	-	QUÍMICA
DTC	HNO ₃ 10 ⁻² molL ⁻¹	4,1 x 10 ³	LANGMUIR	- 30,53	-	QUÍMICA
PARABÂNICO	NaCl 5% p/v	0,95	FRUMKIN	- 9,84	6,83	FÍSICA
DTC	HNO ₃ 10 ⁻² molL ⁻¹	73,3	LANGMUIR	- 20,76	-	FÍSICA
HIDANTOÍNA	NaCl 5% p/v	5,7	FRUMKIN	- 14,44	4,22	FÍSICA

De acordo com os dados obtidos pode-se observar que todos pré-ligantes obedeceram a uma isoterma de adsorção de Langmuir em meio ácido e apenas dois pré-ligantes (DTC Parabânico e DTC Hidantoína) obedeceram à isoterma de Frumkin em meio salino. Todos os processos que obedeceram à isoterma de Langmuir demonstraram que a eficiência de inibição aumenta com a concentração do ligante.

Nos dois casos citados acima, que obedeceram à isoterma de Frumkin, ocorre o contrário. O aumento da concentração é acompanhado de uma diminuição da inibição. Isto pode ser explicado pelo fato que a isoterma de Frumkin leva em conta as interações entre as espécies adsorbantes⁸⁵, ou seja, os pré-ligantes neste caso, através do termo g, fator de interação lateral. Valores positivos do fator g sugerem fortes interações entre as moléculas dos adsorbantes. Nos casos acima o fator g apresentou valores 4,22 e 6,83 para o DTC Parabânico e DTC Hidantoína respectivamente. Assim, o aumento na concentração aumenta as interações entre as próprias moléculas dos pré-ligantes, tornando-as menos disponíveis para adsorver com a superfície. Este resultado, porém, não inviabiliza a utilização destes pré-ligantes como inibidores de corrosão pois os mesmos apresentam proteção só que em faixas restritas de concentração.

O tipo do processo de adsorção, físico ou químico, pode ser avaliado pelos valores de ΔG^0_{ads} . O pré-ligante DTC Hidantoína apresentou baixos valores que permitem avaliar o processo de adsorção como físico. O pré-ligante DTC Parabânico também apresentou um baixo valor para o meio salino caracterizando também o processo como físico. Os demais pré-ligantes apresentaram valores de ΔG^0_{ads} que permitem classificar o processo de adsorção como

⁸⁵ CARDOSO, 2005

químico, ou seja, ocorre a reação entre os grupos ditiocarbamatos das moléculas dos pré-ligantes com o metal, o que pode ser observado também nas curvas de voltametria cíclica nas quais há correntes anódicas referentes à oxidação das espécies metálicas durante a deposição do filme.

9.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR ABSORÇÃO E REFLEXÃO (IRRAS)

A espectroscopia no infravermelho de absorção e reflexão, IRRAS (InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy), é uma ferramenta útil no estudo de filmes obtidos em superfícies metálicas. A técnica consiste em se incidir sobre a superfície metálica, recoberta com um filme, um feixe de infravermelho e coletar o feixe refletido que conterá informações sobre o filme de acordo com a absorção do feixe incidente.

Os espectros obtidos serão dependentes do substrato de coordenação. Por isso deve-se, na análise dos espectros vibracionais, considerar a regra de seleção de superfície⁸⁶. Esta regra nos diz que devido aos altos valores das constantes ópticas de absorvidade dos metais, a luz incidente sofre polarização e o vetor campo elétrico da luz, paralelo ao plano, sofre uma redução em seu módulo enquanto que, a componente perpendicular do campo elétrico, sofre aumento. Desse modo ocorrerá no espectro diminuição da intensidade (transmitância) das vibrações dos grupos químicos do filme paralelos a superfície e aumento de intensidade das vibrações perpendiculares. Estes dados são importantes pois permitem obter informações das posições das moléculas dos pré-ligantes e compostos de coordenação na superfície. Para inibidores de corrosão, o posicionamento da molécula na superfície é um fator responsável por sua eficiência. Os dados obtidos aqui podem ser relacionados com os dados obtidos dos cálculos teóricos químicos quânticos (capítulo 7).

Além das informações sobre o posicionamento das moléculas nas superfícies, esta técnica permite, também, reconhecer a composição do filme. Pode-se descobrir se o filme é formado pelo pré-ligante ou por um composto de coordenação produto da reação do primeiro com o substrato. Estes dados, junto com as demais técnicas empregadas neste trabalho, permitem conhecer melhor o mecanismo de formação desses filmes.

⁸⁶ TRASFERETTI, 2001

9.2.1 - FILME DTC GLICOLURIL

No espectro do filme do DTC glicoluril (figura 116) quatro bandas muito intensas aparecem em 1192, 1119, 1030 e 1005 cm^{-1} . Estas bandas aparecem também no espectro do composto de Cu DTC glicoluril obtido por síntese com moldagem por metal (figura 117). Devido à semelhança entre estes espectros pode-se sugerir que o filme seja formado por moléculas do composto de coordenação Cu DTC glicoluril e, lembrando o que já foi discutido, o pré-ligante se coordena ao metal da superfície no modo monodentado.

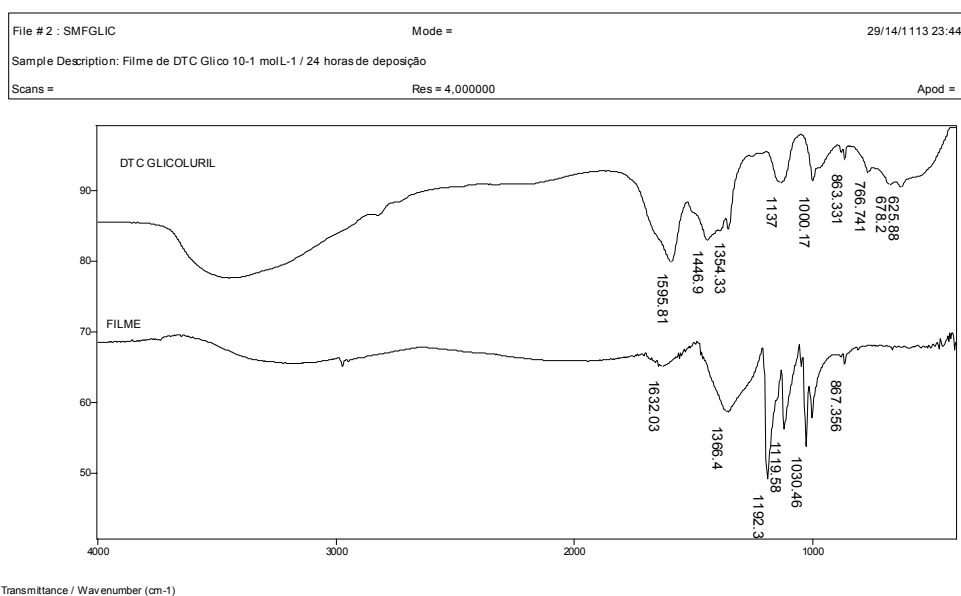


FIGURA 116 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC glicoluril e do filme obtido da reação da liga de bronze TM 23 com o pré-ligante.

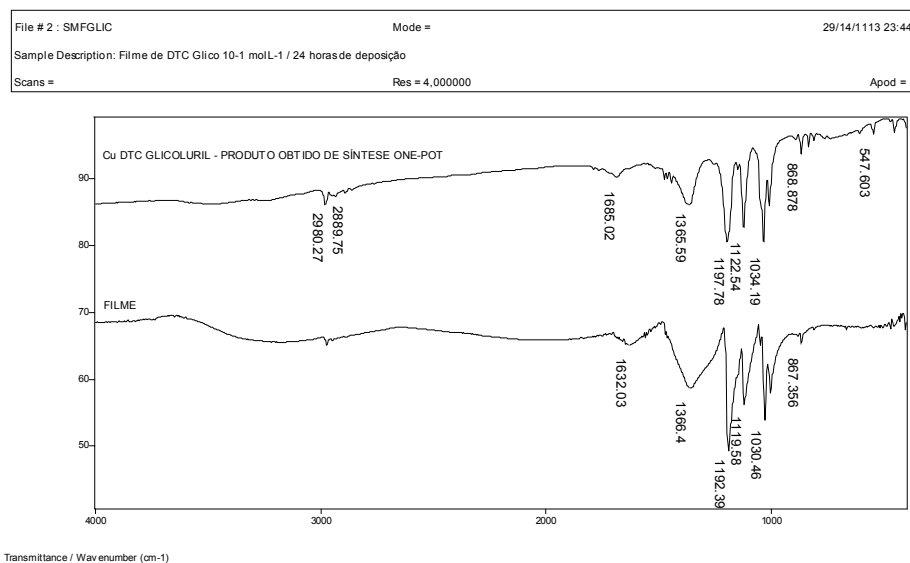


FIGURA 117 - Espectros vibracionais do composto Cu DTC glicoluril (síntese com moldagem por metal) e do filme obtido da reação da liga de bronze TM 23 com o pré-ligante.

9.2.2 - FILME DTC ÚRICO

No espectro do filme do pré-ligante DTC úrico (figura 118) observa-se uma banda intensa em 1602 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída ao grupo tioureída ($\text{C}=\text{N}$). O aumento da intensidade desta banda é explicado com a regra de seleção de superfície sendo que o plano molecular envolvendo os anéis deve-se encontrar preferencialmente perpendicular à superfície do metal, como discutido no item 3, cálculos químicos quânticos. Não há deslocamento no máximo desta banda em relação ao pré-ligante. Esta banda é, porém, larga, o que permitiria, nessa região do espectro, mais de um modo de vibração. Conclui-se que não é possível, com este resultado isolado, afirmar ou não a coordenação do metal pelo pré-ligante. Além disso é importante citar que ocorre a sobreposição de bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ nesta região com a banda tioureída o que dificulta também a observação de algum deslocamento. A presença da banda tioureída acima de 1450 cm^{-1} sugere o modo de coordenação como bidentado.

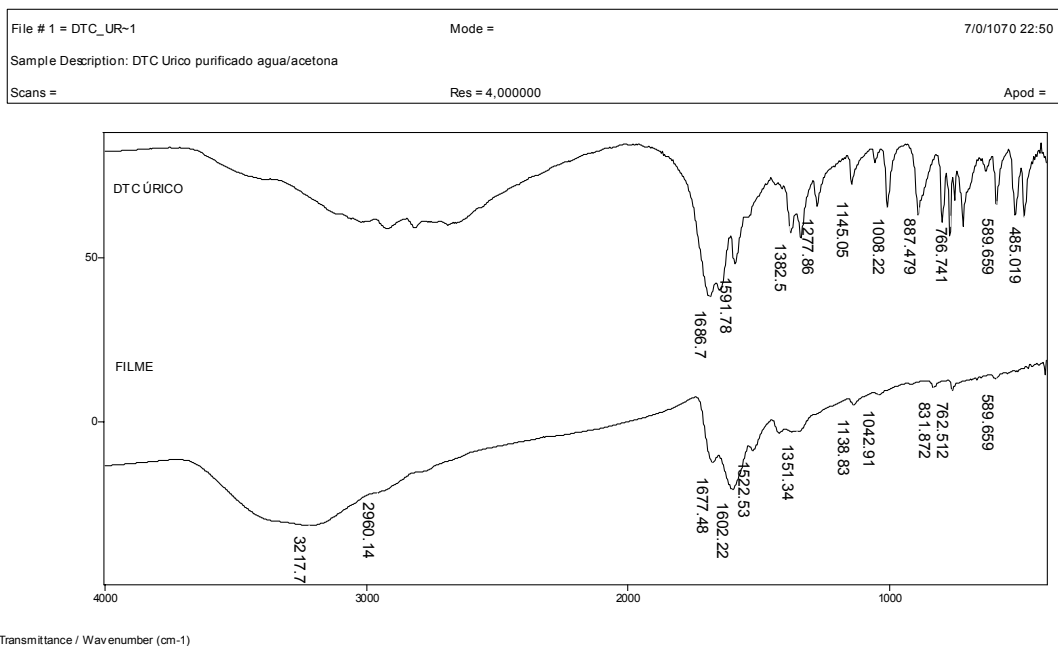


FIGURA 118 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC úrico e do filme obtido da reação da liga de bronze TM 23 com o pré-ligante.

9.2.3 - FILME DE DTC PARABÂNICO

No espectro do filme de DTC parabânico (figura 119) há duas bandas na faixa de 1600 – 1700 cm^{-1} em relação ao espectro do pré-ligante. A primeira banda está em 1632 cm^{-1} e a segunda em 1684 cm^{-1} . Pode-se atribuir a uma dessas bandas o estiramento tioureída e a outra ao estiramento C=O. A banda em 1684 cm^{-1} estaria deslocada em relação ao espectro do pré-ligante. Este fato permite sugerir que esta seja a banda relativa ao grupo tioureída que sofreu deslocamento devido à coordenação. Outras bandas que sugerem coordenação são as que aparecem em 1207 e 1151 cm^{-1} , região que envolve estiramentos de C=S e C-N⁸⁷. A presença da banda tioureída acima de 1450 cm^{-1} e o singlete em torno de 1100 sugerem o modo de coordenação bidentado.

⁸⁷ SILVERSTEIN, 1998.

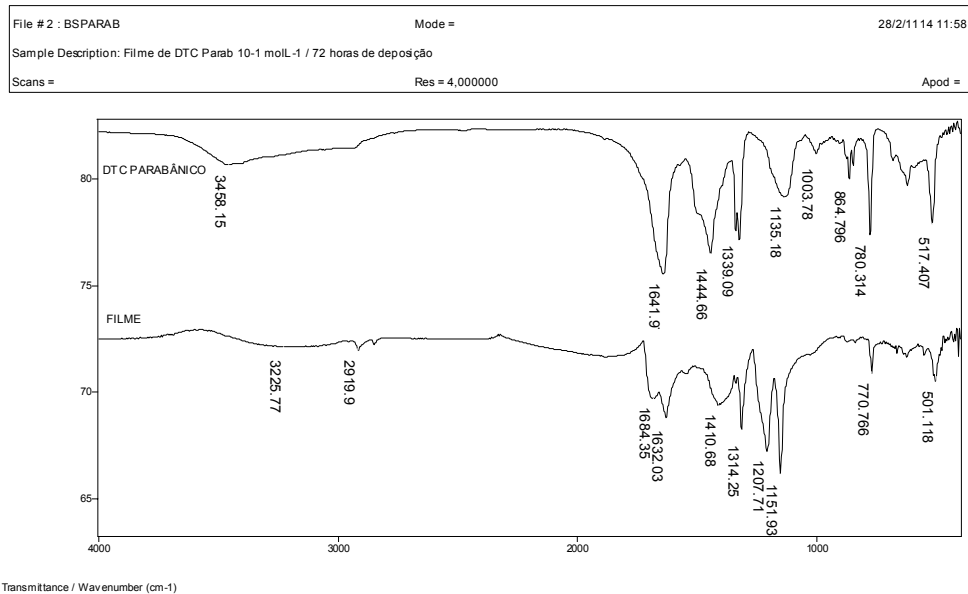


FIGURA 119 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC parabanico e do filme obtido da reação da liga de bronze TM 23 com o pré-ligante.

9.2.4 - FILME DTC HIDANTOÍNA

O espectro obtido do filme formado pelo pré-ligante DTC hidantoína (figura 120) com a superfície metálica apresentou grandes semelhanças com o espectro do próprio pré-ligante. As bandas de maior intensidade no espectro do filme (1700, 1603, 1398, 1213, 1153 cm^{-1}) também estão presentes no espectro do DTC hidantoína. A banda tioureída não sofreu nenhum deslocamento no espectro do filme o que sugere que este seja formado pelo próprio pré-ligante não havendo a presença de um composto de coordenação. Pode-se observar, porém, que a banda tioureída é mais intensa, em relação às demais bandas, no espectro do filme quando comparado com o espectro do pré-ligante. Este aumento de intensidade pode ser explicado pela regra de seleção. O grupo tioureída deve, então, se posicionar preferencialmente perpendicular à superfície do metal.

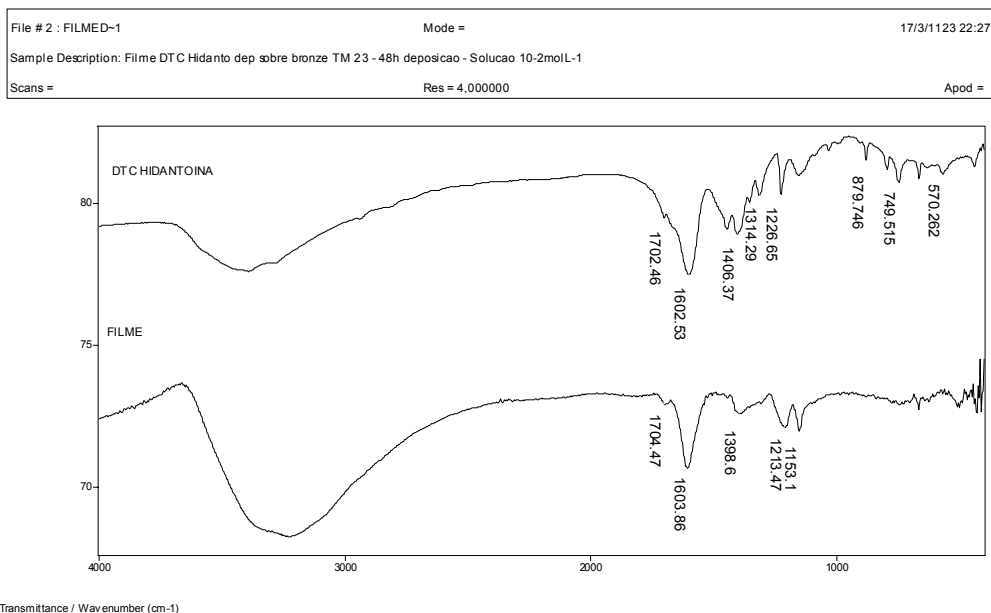


FIGURA 120 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC hidantoína e do filme obtido da reação da liga de bronze TM 23 com o pré-ligante.

9.3 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma das diversas técnicas eletroquímicas utilizadas para o estudo de sistemas eletroquímicos, entre estes os processos de corrosão metálica. Nesta parte do estudo a voltametria cíclica foi utilizada para acompanhar o processo de deposição de filmes dos pré-ligantes obtidos sobre a liga de bronze TM 23. A voltametria cíclica serve aqui como uma das fontes de dados que permitem conhecer melhor o processo de deposição dos filmes dos pré-ligantes na forma de compostos de coordenação ou ainda de moléculas neutras dos próprios pré-ligantes. Caso ocorram reações eletroquímicas entre os pré-ligantes e o metal, os primeiros apresentarão o comportamento de substâncias eletroativas e os produtos podem ser compostos de coordenação que formarão um filme sobre o metal. Caso o comportamento não seja eletroativo, não haverá reação eletroquímica e o filme pode ser formado apenas pelo próprio pré-ligante adsorvido fisicamente ao metal. A voltametria cíclica auxilia, então, na caracterização do processo de formação do filme: físico ou químico.

9.3.1 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM ÁGUA DESTILADA

O voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de bronze TM 23 em água destilada (figura 121) não mostrou ondas catódicas ou anódicas indicando que não houve reações eletroquímicas.

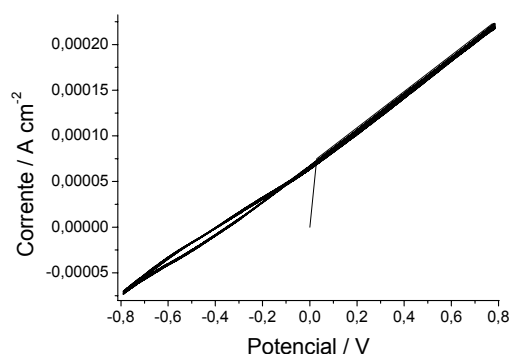


FIGURA 121 - Voltamograma cíclico da célula eletroquímica contendo a liga de bronze TM 23 como eletrodo de trabalho e água como solução.

9.3.2 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL⁻¹ DE DTC GLICOLURIL

O voltamograma cíclico obtido em solução 10^{-3} molL⁻¹ de DTC Glicoluril (figura 122) apresentou ondas catódicas e anódicas. No sentido anódico há duas ondas, uma em aproximadamente -0,05 V e outra por volta de -0,5 V correspondendo à formação de Cu(I) e Cu(II) respectivamente. Há ondas catódicas em torno -0,4 V e 0,0 V correspondendo à redução das espécies oxidadas de Cu(II) e Cu(I) respectivamente.

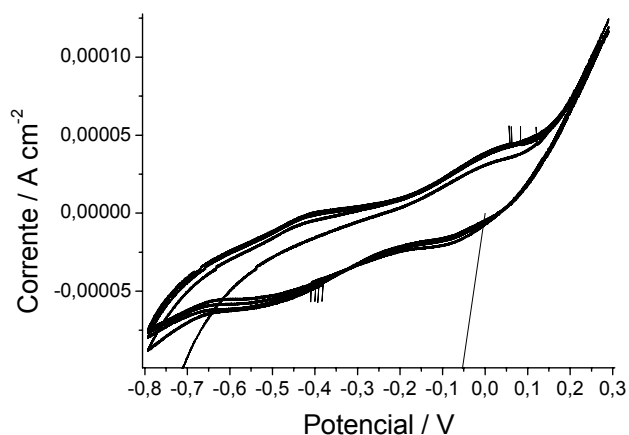


FIGURA 122 - Voltamograma cíclico da célula eletroquímica contendo a liga de bronze TM 23 como eletrodo de trabalho e solução 10^{-3} molL⁻¹ de DTC Glicoluril.

9.3.3 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL⁻¹ DE DTC ÚRICO

O voltamograma cíclico obtido em solução 10^{-3} molL⁻¹ de DTC Úrico (figura 123) apresentou uma onda anódica e catódica ambas em torno de -0,25 V. Como há apenas uma onda em ambos os sentidos não foi possível atribuí-las a uma espécie química, porém deve estar relacionada à formação de espécies de Cu I e II e suas respectivas reduções.

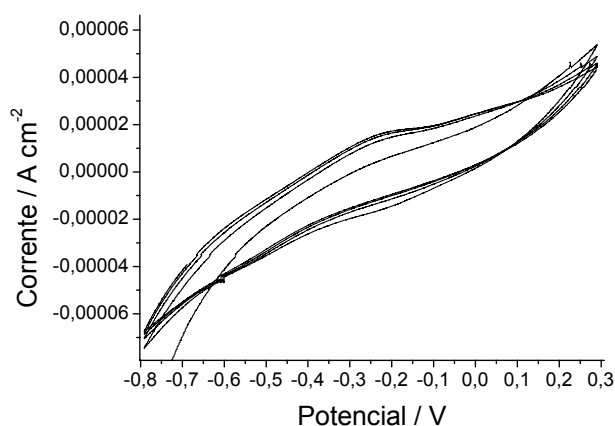


FIGURA 123 - Voltamograma cíclico da célula eletroquímica contendo a liga de bronze TM 23 como eletrodo de trabalho e solução 10^{-3} molL⁻¹ de DTC Úrico.

9.3.4 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO 10^{-3} molL⁻¹ DE DTC PARABÂNICO

O voltamograma cíclico obtido em solução 10^{-3} molL⁻¹ de DTC parabânico (figura 124) apresentou ondas catódicas e anódicas. No sentido anódico há duas ondas, uma em aproximadamente -0,0 V e outra por volta de -0,55 V correspondendo à formação de Cu(I) e Cu(II) respectivamente. Há ondas catódicas em torno -0,5 V e 0,0 V correspondendo à redução das espécies oxidadas de Cu(II) e Cu(I) respectivamente.

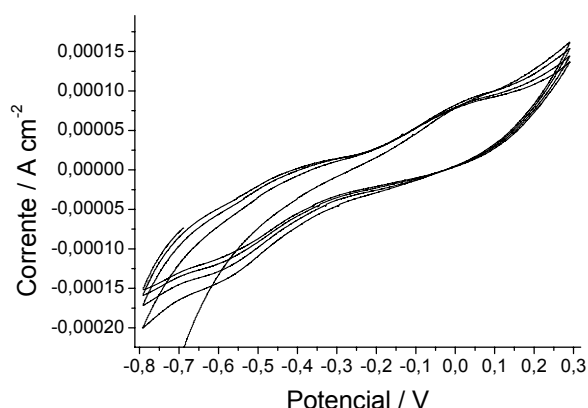


FIGURA 124 - Voltamograma cíclico da célula eletroquímica contendo a liga de bronze TM 23 como eletrodo de trabalho e solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DTC parabânico.

9.3.5 - ELETRODO DE BRONZE TM 23 EM SOLUÇÃO $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE DTC HIDANTOÍNA

O voltamograma cíclico obtido em solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DTC hidantoína (figura 125) apresentou ondas catódicas e anódicas. No sentido anódico há duas ondas, uma em aproximadamente -0,0 V e outra por volta de -0,55 V correspondendo à formação de Cu(I) e Cu(II) respectivamente. Há ondas catódicas em torno -0,45 V e 0,0 V correspondendo à redução das espécies oxidadas de Cu(II) e Cu(I) respectivamente.

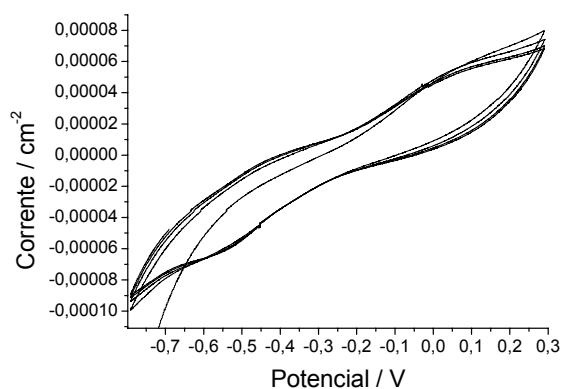


FIGURA 125 - Voltamograma cíclico da célula eletroquímica contendo a liga de bronze TM 23 como eletrodo de trabalho e solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DTC hidantoína.

Pode-se observar pelas quatro voltametrias cíclicas que os compostos apresentaram espécies eletroativas durante o processo de deposição, ou seja, a formação dos filmes se dá por reações de oxi-redução.

***CAPÍTULO 10 – OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DA REAÇÃO
ENTRE OS PRÉ-LIGANTES E PRODUTOS DE
CORROSÃO DO BRONZE***

Os pré-ligantes inibidores sintetizados reagem tanto com a superfície metálica do bronze TM 23 como também reagem com os produtos de corrosão nela formados. Desse modo, torna-se importante conhecer como é esta reação e quais os produtos formados de modo a orientar como estes pré-ligantes devem ser aplicados nos processos em que serão empregados. Nesta parte são discutidos os produtos formados pela reação entre os pré-ligantes e os produtos de corrosão do bronze TM 23, em específico o produto majoritário formado no ensaio de névoa salina com o bronze TM 23 sem filme, paratacamita, como discutido no item 8.1.1.2.1.

Os produtos de corrosão obtidos no ensaio de névoa salina foram raspados e transferidos para soluções $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ de cada um dos pré-ligantes. Houve reação apenas para o pré-ligante DTC glicoluril. O espectro do produto formado está na figura 126.

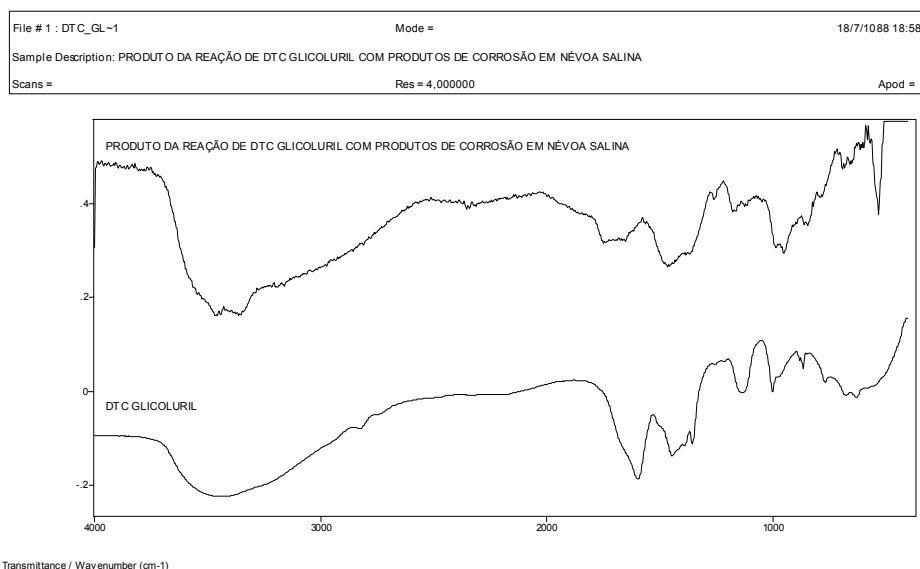


FIGURA 126 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC glicoluril e do produto da reação entre este e os produtos de corrosão obtidos no ensaio em câmara de névoa salina.

Pelo espectro vibracional do produto obtido da reação, observa-se um deslocamento da banda tioureída (1660 cm^{-1}) indicando a coordenação de metais pelos enxofres do grupo ditiocarbamato e daí formação de compostos de coordenação.

Como nenhum dos outros pré-ligantes reagiu com os produtos de corrosão, decidiu-se aumentar-se a acidez do meio pela adição de gotas de HNO_3 P.A. até que o pH da solução

fosse igual a 2. Este procedimento é justificado pelo uso comum de inibidores de corrosão em meios ácidos empregados para limpezas de peças⁸⁸.

Para o pré-ligante DTC úrico observa-se que o espectro do produto formado é idêntico ao do precursor, ácido úrico (Figura 127). O processo que leva à formação do ácido úrico pode ser atribuído como uma hidrólise, removendo o grupo ditiocarbamato da estrutura. Este dado demonstra o que se observou no espectro IRRAS do filme obtido (item 5.2) e no voltamograma cíclico obtido na deposição do filme (item 5.3). No espectro IRRAS não se observou deslocamentos que permitissem uma atribuição da existência de compostos de coordenação com ditiocarbamato. No voltamograma cíclico observou-se a existência de espécies eletroativas porém com menos ondas anódicas e catódicas observadas nos demais filmes. A inibição, porém, ocorre, como pode se observar nos ensaios gravimétricos com o DTC úrico em solução. Esta inibição se deve, porém, ao ácido úrico ao invés do DTC úrico e um de seus compostos como se esperava.

Para o produto formado da reação entre o pré-ligante DTC parabânico e os produtos de corrosão (Figura 128), observa-se um espectro idêntico ao do composto de coordenação de Cu DTC parabânico obtido sem automontagem. Estes dados mostram que há formação de compostos de coordenação.

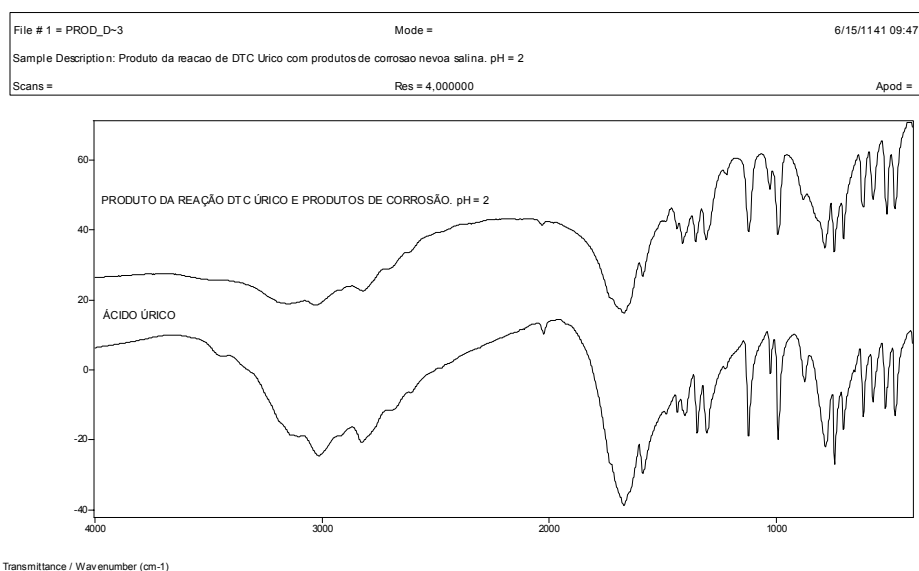


FIGURA 127- Espectros vibracionais do pré-ligante DTC Úrico e do produto da reação, em pH = 2, entre este e os produtos de corrosão obtidos no ensaio em câmara de névoa salina.

⁸⁸ GENTIL, 2003

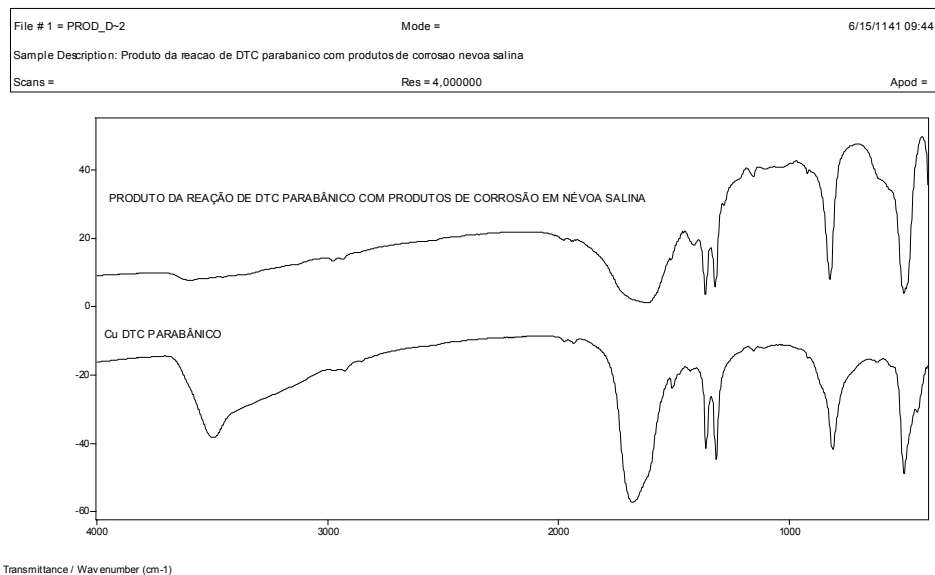


FIGURA 128 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC parabânico e do produto da reação, em pH = 2, entre este e os produtos de corrosão obtidos no ensaio em câmara de névoa salina.

Para o pré-ligante DTC hidantoína observa-se um espectro de uma mistura, na qual estão presentes o produto de corrosão, paratacamita, e bandas do composto Cu DTC hidantoína (Figuras 129 e 130). As bandas em torno de 1000 cm^{-1} são atribuídas a paratacamita e as bandas em torno de 1300 e 1600 cm^{-1} são atribuídas ao composto Cu DTC hidantoína. Novamente observa-se a formação de compostos de coordenação.

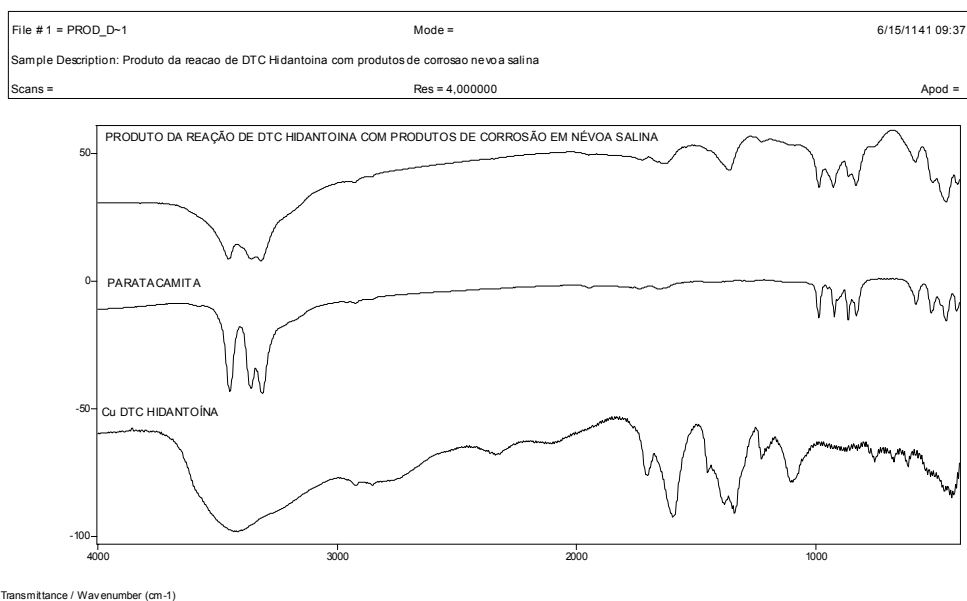


FIGURA 129 - Espectros vibracionais do pré-ligante DTC hidantoína, da paratacamita (produto de corrosão) e do produto da reação, em pH = 2, entre este e os produtos de corrosão obtidos no ensaio em câmara de névoa salina.

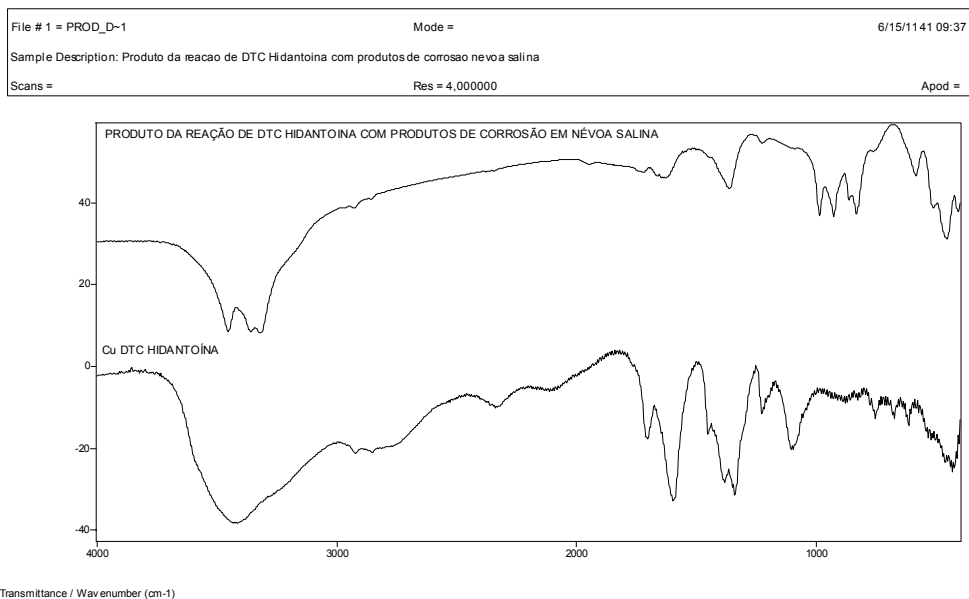


FIGURA 130 - Espectros vibracionais do produto da reação, em pH = 2, entre o pré-ligante DTC hidantoína e os produtos de corrosão obtidos no ensaio em câmara de névoa salina e do composto Cu DTC hidantoína.

RESUMO E CONCLUSÕES

Quatro pré-ligantes foram sintetizados: DTC parabânico, DTC hidantoína, DTC glicoluril e DTC úrico. A síntese foi realizada através da reação dos precursores ácido parabânico, hidantoína, glicoluril e ácido úrico com dissulfeto de carbono e hidróxido de sódio em meio de dimetilformamida. A proposta inicial era de total substituição dos hidrogênios amínicos para obtenção de grupos ditiocarbamatos. Isto só foi possível no DTC parabânico (dois grupos ditiocarbamatos) e DTC glicoluril (quatro grupos ditiocarbamatos). No DTC hidantoína e DTC úrico só foi possível a substituição de um hidrogênio amínico.

Os compostos de coordenação obtidos por síntese tradicional da reação de uma solução dos pré-ligantes citados com sais dos metais de Cu(II) e Pb(II) não apresentaram teores dos elementos que permitissem determinar as suas estequiometrias. Ensaios de espectroscopia vibracional e eletrônica confirmaram a formação de compostos de coordenação. O motivo de não ter sido possível determinar a estequiometria desses compostos foi devido aos pré-ligantes possuírem mais de um sítio de coordenação (os grupos carbonila também participaram da coordenação) o que levou à formação de diversos oligômeros⁸⁹ na reação de coordenação. A formação desses oligômeros fica no domínio da cinética e impede a produção de uma única estrutura regular. Por esse motivo a constituição desses compostos é bem sensível aos fatores que influenciam na cinética, como concentração dos reagentes e temperatura.

A obtenção dos compostos de coordenação através de síntese com moldagem por metal apresentou compostos com teores dos elementos que permitiram determinar, na maioria, a estequiometria dos mesmos. Somente no caso dos compostos com Pb(II) e os precursores ácido parabânico e hidantoína não foi possível determinar a estequiometria. O motivo agora dessa obtenção é devido ao fato das reações com moldagem por metal estarem no domínio termodinâmico⁹⁰ levando à formação de um único produto. Os ligantes aí formados apresentaram total substituição dos hidrogênios amínicos por grupos ditiocarbamatos nos compostos sintetizados a partir do ácido parabânico, hidantoína e ácido úrico. Os compostos sintetizados a partir do glicoluril apresentaram apenas três hidrogênios amínicos substituídos. Os ensaios de espectroscopia vibracional permitiram determinar o modo de coordenação como anisodentado nos compostos de Cu(II) e Pb(II) obtidos a partir do ácido parabânico e monodentado para os demais compostos. Ensaios de espectroscopia eletrônica, ¹H RMN, ESI / MS e análise térmica confirmaram a formação dos compostos de coordenação e forneceram

⁸⁹ JONES, 2002.

⁹⁰ JONES, 2002.

informações que auxiliaram nas suas caracterizações. Os ensaios de ^1H permitiram observar a formação dos compostos pela análise dos hidrogênios amínicos nos compostos precursores e de coordenação. A espectroscopia de massas por ESI apresentou diversos picos dos compostos de coordenação que sofreram hidrólise nos grupos ditiocarbamatos. Na análise térmica, em específico na DTA, observou-se que os compostos de Cu(II) apresentaram um forte pico exotérmico atribuído a presença de grupos nitrato em suas estruturas. Além de não ter sido possível determinar a estequiometria de dois compostos de Pb, os mesmos foram bem caracterizados nos ensaios posteriores.

Em relação à aplicação destes pré-ligantes como inibidores de corrosão do bronze, em específico o bronze TM 23, os mesmos apresentaram boa eficiência de inibição em meio de ácido oxidante (HNO_3) e em meio salino (NaCl). Em relação ao pré-ligante DTC úrico o mesmo sofreu hidrólise em $\text{pH} = 2$ transformando-se no precursor ácido úrico. A sua eficiência de inibição em meio ácido oxidante não pode ser atribuída ao pré-ligante com função ditiocarbamato mas sim ao próprio precursor ácido úrico.

Cálculos químicos quânticos para os pré-ligantes sintetizados previram uma ordem de maior eficiência de inibição através dos valores da diferença de energia LUMO-HOMO. Nesta ordem o inibidor mais eficiente foi o DTC parabânico seguido pelo DTC glicoluril, DTC úrico e DTC hidantoína. Os dados teóricos apresentaram boa correlação com os dados obtidos dos ensaios gravimétricos.

Os ensaios realizados para medir a eficiência e o mecanismo de inibição foram os ensaios gravimétricos, curvas de polarização e voltametria cíclica.

Os ensaios de MEV demonstraram um ataque generalizado na superfície o que permitiu o emprego de ensaios gravimétricos. As análises de EDS somadas aos ensaios de DRX mostraram que os principais produtos de corrosão foram óxidos e sais de Cu(II) e Pb(II). Os ensaios gravimétricos foram realizados em dois meios: ácido oxidante e salino e mostraram que o aumento da concentração levou ao aumento da eficiência de inibição. No caso dos pré-ligantes DTC parabânico e DTC hidantoína isto, a princípio, não foi confirmado para os ensaios em meio salino pois a faixa de concentração estudada estava acima do limite de inibição destes pré-ligantes, ou seja, o aumento da concentração levou à diminuição da inibição. Experimentalmente não foi possível determinar a faixa de concentração na qual estes pré-ligantes atuam como inibidores mas foi possível observar que os mesmos inibem o processo de

corrosão. Os ensaios gravimétricos mostraram também que os filmes obtidos da reação dos pré-ligantes com o bronze TM 23 não apresentam proteção a longo prazo. Os filmes formados mostraram defeitos, principalmente nas regiões onde há excesso de Pb na liga. O processo de corrosão em muitos casos prosseguiu pela dissolução da liga metálica sob o filme.

As curvas de polarização e voltamogramas cíclicos foram coletados apenas em meio de ácido oxidante pela baixa reprodutibilidade das curvas em meio salino. A análise de Tafel não permitiu calcular parâmetros de corrosão que demonstrassem a dependência da inibição com a corrosão. Isto só foi possível com o pré-ligante DTC glicoluril. A análise das curvas de polarização não mostraram variações significativas nos potenciais de corrosão o que indica que os pré-ligantes diminuem as reações envolvidas nos processos de corrosão mas não alteram sua natureza. O deslocamento das curvas nos eixos catódicos e anódicos sugere o mecanismo de inibição de adsorção. O deslocamento pronunciado das curvas no eixo anódico em função da concentração indicam que o mecanismo de inibição anódica também está presente. Desse modo, o mecanismo geral de inibição foi atribuído como misto (inibição de adsorção e anódico) de modo que os pré-ligantes formam um filme que bloqueia os sítios de reação anódica e catódica e reagem com os produtos anódicos (íons metálicos) formando compostos de coordenação que depositam sobre o metal inibindo o processo corrosivo. Os voltamogramas cíclicos mostraram como as correntes catódicas e anódicas são inibidas com a presença dos filmes inibidores.

Um estudo dos filmes e seu processo de deposição foi realizado através de isotermas de adsorção, voltametria cíclica e IRRAS (espectroscopia no infravermelho por absorção e reflexão). As isotermas de adsorção, determinadas para meio ácido oxidante e meio salino, obedeceram ao modelo de isotermas de Langmuir para a maioria dos pré-ligantes e isoterma de Frumkin para o DTC parabânico e DTC hidantoína em meio salino. Os valores de ΔG^0_{ads} calculados através das isotermas permitiram atribuir a adsorção como química para a maioria dos pré-ligantes e física para os pré-ligantes DTC parabânico em meio salino e DTC hidantoína nos dois meios. O ensaio de IRRAS, por sua vez, apresentou a presença de compostos de coordenação (com modo de coordenação monodentado no filme obtido do DTC glicoluril e bidentado nos demais) nos filmes formados na superfície do bronze TM 23 em todos os compostos com exceção do DTC hidantoína como previsto no ensaio de isoterma de adsorção. A diferença nos resultados obtidos para o ensaio de IRRAS e isoterma de adsorção para o pré-ligante DTC parabânico em meio salino deve-se ao fato dos dados utilizados para a isoterma

estarem na faixa de concentração na qual o pré-ligante tem sua eficiência diminuída com o aumento da concentração. Desse modo pode-se afirmar que há formação de um composto de coordenação do DTC parabânico com os metais da liga levando a um filme inibidor. O único pré-ligante que não forma filme constituído por compostos de coordenação foi o DTC hidantoína. Este filme, porém, apresenta eficiência de inibição de acordo com os resultados obtidos dos ensaios de curvas de polarização e voltametria cíclica. A deposição eletroquímica dos filmes apresentou, na voltametria cíclica, ondas anódicas e catódicas referentes a oxidação e redução de espécies de Cu, demonstrando que por esse processo é possível a formação de filmes de compostos de coordenação com todos os pré-ligantes.

A reação dos pré-ligantes com os produtos de corrosão do bronze obtidos por ensaio de névoa salina demonstraram que houve apenas reação do pré-ligante DTC glicoluril com estes. Estes resultados mostram que estes pré-ligantes não são recomendados para a remoção dos produtos de corrosão. Em ensaios em meio ácido, simulando situações de limpeza por decapagem ácida, os pré-ligantes formaram compostos de coordenação com os produtos formados, com exceção do pré-ligante DTC úrico que sofreu hidrólise transformando-se no precursor ácido úrico.

Os resultados obtidos foram satisfatórios. Os pré-ligantes e compostos de coordenação foram bem caracterizados e duas estratégias de síntese foram estudadas para a obtenção dos últimos. A aplicação destes pré-ligantes como inibidores de corrosão metálica do bronze também é satisfatória.

REFERÊNCIAS

AMAREGO W.L.F.; PERRIN D.D. *Purification of Laboratory Chemicals*, Oxford: Pergamon Press, 1988.

ASHRY E.S.H.E. *et al.* Corrosion inhibitors Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3957–3968

ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 6 ed. New York: Oxford Press, 1998.

BABIĆ-SAMARDŽIJA, K.; KHALED, K.F.; HACKERMAN, N. Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO₄ acid. *Applied Surface Science*, V. 240, n.1-4, p. 327-340, 2005.

BELLAMY, L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. New York: John Willey & Sons, 1954.

BERGMANN, F.; DIKSTEIN, S. The Relationship Between Spectra Shifts and Structural Changes in Uric Acids and Related Compounds. *Journal of American Chemical Society*, v.77, n.3, p.691-696, 1955.

BROWN, D.A.; GLASS, W.K.; BURKE, M.A. The general use of i.r. spectral criteria in discussion of the bonding and structure of metal dithiocarbamates, *Spectrochimica Acta*, 32A, p.137 – 143, 1976.

BRUNORO, G. *et al.* Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt-% tin bronze. *British Corrosion Journal*, v. 36, n. 3, p. 227-232, 2001.

CARDOSO, S. P. *et al.* Avaliação de Indicadores de Uso Diverso Como Inibidores de Corrosão. *Quim. Nova*, v. 28, n. 5, p. 756-760, 2005.

COCLERS, L.; VANCLEF, A.; BOUCHÉ, R. Study of the In-Plane Vibration of Imidazolidinetrione (parabanic acid). *Spectroscopy Letters*, v.11, n. 10, p.799 – 808, 1978.

COUCOUVANIS, D. The Chemistry of the Dithioacid and 1,1 – Dithiolate Complexes. *Prog. Inorg. Chem*, 26, p. 233 – 371, 1979.

FANG, J.; Li, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 593, p. 179–185, 2002.

FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D. *Estudo de Complexos de Cobre, Chumbo e Zinco utilizados na Inibição e Remoção de Produtos de Corrosão do Bronze*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

FRISCH, M.J., Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H.

Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M.C. Strain, O.Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

HASANOV, R.; SADIKOĞLU M.; BILGIC, S. Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 253, p. 3913–3921, 2007.

GEARY, W.J. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, v.7, p. 81-122, 1971.

GENTIL, V. *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2003.

HENDERSON, W., McINDOE, J.S. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds* :Tools, Techniques, Tips. Inglaterra: John Willey & Sons, 2005.

ISMAIL, K.M., Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 52, p.7811-7819, 2007.

JAMES D. E. T. *et al.* Multifunctional Dithiocarbamates as Ligands Towards the Rational Synthesis of Polymetallic Arrays: An Example Based on a Piperazine-Derived Dithiocarbamate Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*. p. 4027-4030, 2005.

JONES, C. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JU, H.; LI, Y. Nicotinic acid as a nontoxic corrosion inhibitor for hot dipped Zn and Zn-Al alloy coatings on steels in diluted hydrochloric acid. *Corrosion Science*, v.59, n.11, p. 4185 – 4201, nov. 2007.

LALITHA, A., RAMESH, S., RAJESWARI, S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. *Electrochimica Acta*, 51, p. 47-55, 2005.

LEBRINI, M. *et al.* Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Applied Surface Science*, 253, p. 9267-9276, 2007.

MAJOUBE, M.; VERGOTEN, G. Vibrational Spectra for Uric Acid and its D- and ^{15}N – substituted analogues. Assignments for its normal modes from ab-initio 3-21G force field. *Journal of Molecular Structure*, v. 294, p. 41-44, mar. 1993.

MARTINEZ, S.; STAGLJAR, I. Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. *Journal of Molecular Structure (Teochem)*, 640, p. 167-174, 2003.

MARTINEZ, S; METIKOS-HUKOVIC, M. The inhibition of copper-nickel alloy corrosion under controlled hydrodynamic condition in seawater. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 36, n. 12, p. 1311-1315, 2006.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.

NYQUIST, R.A.; FIEDLER, S.L. Infrared Study of five- and six-membered type cyclic imides. *Vibrational Spectroscopy*, v.8, p. 365 - 386, 1995.

ÖGRETIR, C.; MIHÇI, B.; BEREKET, G. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure (Teochem)*, 488, p. 223-231, 1999.

OGUZIE, E.E.; WANG, Y; LI, F.H. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p. 90–98, 2007.

SCOTT, D. A. *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2002.

SHARMA, A. K., Thermal Behaviour of Metal-Dithiocarbamates. *Thermochimica Acta*, 104, p. 339 – 372, 1986.

SIEK, T.J.; OSIEWICZ, R.J. Identification of Drugs and Other Toxic Compounds from their Ultraviolet Spectra. Part II: Ultraviolet Absorption Properties of Thirteen Structural Groups. *Journal of Forensic Sciences*. v. 20, n. 1, p. 18-37, 1975.

SILVERSTEIN, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SINGH, G.; SINGH, C.P.; MANNAN, S.M. Thermolysis of Some Transition Metal Nitrate Complexes With 1,4-diamino Butane Ligand. *Journal of Hazardous Materials*, v. B122, p. 111 – 117, 2005.

SINGH, P.P., PANDE, I.M. Infrared and Electronic Spectral Studies of Metal Halide Complexes – II. Preparation and Infrared Spectral Studies of Group (IV) Halide Complexes of N-Allyl Thiourea, Acetylene Urea and N-Allyl Amides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* v. 34, p. 1131 – 1141, 1972.

SIU-WAI L.; DREW M.G.B., P.D.B. Metal-directed assembly of polyferrocenyl transition metal dithiocarbamate macrocyclic molecular boxes. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 637 -639, n.3, p. 89-93, 2001.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5.ed, São Paulo: Bookman, 2002.

SMALLMAN, R.E.; BISHOP, R.J. *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*. 6 ed, Oxford: Ed. BH, 1999.

TETSUMI, T.; SUMI, M. Direct Reaction of Metal Powders with Several Sodium Dithiocarbamates. *Polyhedron*, v.5, n.3, p. 707 – 710, 1986.

TRASFERETTI, B.C; DAVANZO, C.U. Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção. *Química Nova*, v. 24. n. 1, p. 99-104, 2001.

UPPADINE, L.H.; WEEKS, J.M.; BEER, P.D. Metal Directed Self-Assembly of Terphenyl Based Dithiocarbamate Ligands. *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. P.3367 – 3372, 2001.

WILTON-ELY, J.D.E.T.; SOLANKI, D.; HOGARTH, G. Multifunctional Dithiocarbamates as Ligands Towards the Rational Synthesis of Polymetallic Arrays: An Example Based on a Piperazine-Derived Dithiocarbamate Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 4027 – 4030, 2005.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.

YANG, Y. et al. Studies on the Stability of Four-Membered Ring Chelates. Part V. The Stability of Dialkyl Dithiocarbamate Chelates. *Spectrochimica Acta*, 52A, p. 1915 – 1919, 1996.

YOUNG, D.C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: Willey Interscience, 2001.

ANEXOS - PUBLICAÇÕES

Copper Directed Self-Assembly of a Bifunctional Dithiocarbamate Complex Using Hydantoin as Precursor.

João Cura D'Ars de Figueiredo Junior¹(PG)*, Vito Modesto De Bellis¹(PQ), Vanessa Freitas Cunha Lins²(PQ)

1 – Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerai / Belo Horizonte – Minas Gerais - Brasil; 2 – Departamento de Engenharia Química – Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais / Belo Horizonte – Minas Gerais – Brasil.

Keywords: Self- Assembly, Dithiocarbamate, Copper

Introduction

Metal directed self-assembly has become a new line of research in Inorganic Chemistry. Self-assembly may be defined “as the spontaneous formation of hierarchical structures generated from buildings blocks” [1]. In coordination chemistry those structures can be obtained through one-pot synthesis, where the pro-ligand and the metallic complex are synthesized in only one flask of reaction. In our research, we synthesized a self-assembly structure with a dithiocarbamate motif obtained from hydantoin (Fig.1) and directed by copper.

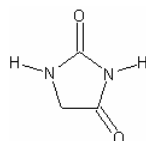


Figure 1. Hydantoin.

The product obtained was characterized by elemental analysis, vibrational and electronic spectroscopy.

Results and Discussion

The synthesis was carried with the addition of 1mmol of hydantoin, 2 mmol of CS₂, 2 mmol of NaOH and 2 mmol of Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O in 20 mL of ethanol all added simultaneously in only one flask. After 4 hours of reaction the yellow precipitate obtained was filtered, washed with ethanol and water and dried under low pressure.

Data obtained from elemental analysis (table 1) lead to the following stoichiometry: [Cu₄(C₅H₂N₂O₂S₄)₃](NO₃)₂ · 7H₂O.

Table 1. Data obtained from elemental analysis. Calculated and experimental values for the stoichiometry [Cu₄(C₅H₂N₂O₂S₄)₃](NO₃)₂ · 7H₂O.

	C%	H%	N%	Cu%
CALCULATED	11,48	1,83	8,93	20,26
EXPERIMENTAL	11,97	1,32	8,31	20,66

The vibrational spectra obtained (Fig.2) showed bands attributed to dithiocarbamate groups in 1630 (ν C=N) and 1034 cm⁻¹ (ν C-S). The band in 1034 cm⁻¹ appears as a singlet what suggests a bidentate coordination by each dithiocarbamate group [2]. Bands in 1359 and 835cm⁻¹ were attributed to vibrations of NO₃⁻ groups as counterions.

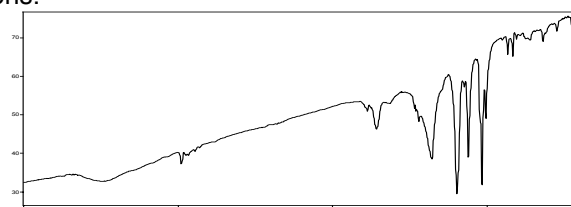


Figure 2. Vibrational spectra of the compound [Cu₄(C₅H₂N₂O₂S₄)₃](NO₃)₂ · 7H₂O

The electronic spectra obtained showed three bands: 211, 258 and 397 nm (Fig.3).

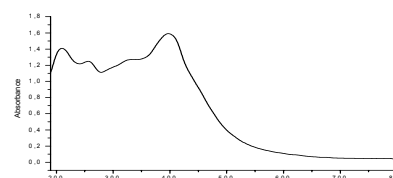


Figure 3. Electronic spectra of the compound [Cu₄(C₅H₂N₂O₂S₄)₃](NO₃)₂ · 7H₂O

The band in 211 nm was attributed to a π→π* transition intra-ligand and the band in 397 nm to a charge transfer.

Conclusion

The compound [Cu₄(C₅H₂N₂O₂S₄)₃](NO₃)₂ · 7H₂O was successfully obtained through metal-directed self-assembly synthesis. The coordination of Cu(II) was confirmed by vibrational and electronic spectroscopy.

Acknowledgements

This work was supported by CNPq.

¹ Depero, L. E.; Curri, M.L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 103-109.

² Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 233 – 371.

AVALIAÇÃO DE UM DITIOCARBAMATO POLIFUNCIONAL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO BRONZE

João Cura D’Ars de Figueiredo Junior¹, Vanessa de Freitas Cunha Lins², Vito Modesto De Bellis¹

¹ Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química - UFMG, Belo Horizonte - MG - Brasil; ² Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia - UFMG, Belo Horizonte - MG - Brasil

RESUMO: Ditiocarbamatos são espécies orgânicas que possuem o grupo funcional $-NCS_2$, o que os torna excelentes pré-ligantes para espécies metálicas, principalmente íons $Cu(II)$. Em processos de corrosão metálica os mesmos reagem com os íons metálicos formando inibindo as reações eletroquímicas. No presente trabalho foi sintetizado um ditiocarbamato polifuncional a partir do composto glicoluril ($C_4H_6N_4O_2$). Este composto foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia de absorção no infravermelho e seu comportamento como inibidor de corrosão foi estudado através de curvas de polarização do mesmo em diferentes concentrações em um meio agressivo de HNO_3 . Os resultados obtidos mostraram a eficiência do composto como inibidor de corrosão.

Palavras-Chaves: ditiocarbamato, corrosão do bronze, curvas de polarização

INTRODUÇÃO

A corrosão de metais é um grave problema no mundo contemporâneo. Diversos esforços são realizados para reduzir ou evitar estes processos. Entre os métodos escolhidos estão a preparação de ligas metálicas mais resistentes, projetos estruturais e de instalação, uso de inibidores de corrosão e de revestimentos protetores.

Inibidores de corrosão são substâncias adicionadas aos meios corrosivos para reduzir ou evitar os processos de degradação. Industrialmente eles são muito empregados na limpeza de peças metálicas, nas quais utiliza-se um meio ácido para remover os produtos de corrosão. Compostos comumente utilizados como inibidores possuem átomos de S, N ou O em suas estruturas [1], o que permite que eles atuem como pré-ligantes e formem complexos metálicos na interface metal – solução diminuindo a energia livre eletroquímica [2] reduzindo o processo corrosivo. Entre os pré-ligantes utilizados estão os ditiocarbamatos [3] (fig.1).

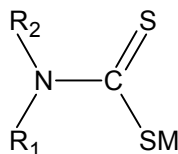


Figura 1: Representação de uma estrutura geral para os ditiocarbamatos. M é um metal qualquer.

Os ditiocarbamatos têm se mostrado como eficientes pré-ligantes para cobre e como inibidores de corrosão de bronze. Visando obter pré-ligantes mais eficientes como inibidores de corrosão, foi sintetizado nesse trabalho um pré-ligante com mais de um grupo ditiocarbamato em sua estrutura. Este pré-ligante foi obtido a partir do glicoluril. Após sua síntese e caracterização, foram realizados testes de polarização com diversas concentrações do inibidor.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

SÍNTESE

A obtenção do pré-ligante ditiocarbamato, DTC Glicoluril, foi realizada através da reação de 3,5 mmols do precursor dissolvidos em 20mL de DMF (dimetilformamida), com 14 mmols de NaOH e 14 mmols de CS_2 (fig.2). O sistema foi mantido por agitação por 48 horas. Após esse período o precipitado obtido foi separado do

sobrenadante de cor alaranjada por centrifugação, lavado inicialmente com DMF e depois com acetona e metanol. O composto foi seco à pressão reduzida.

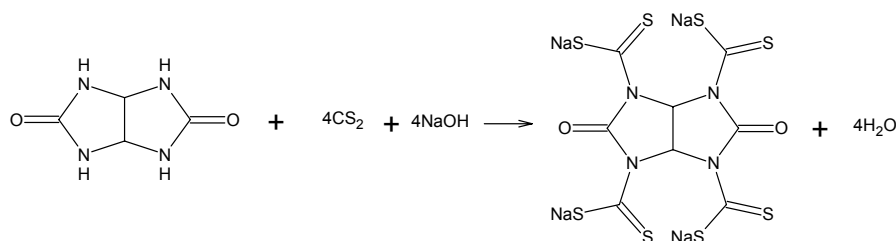


Figura 2: Esquema da síntese do composto DTC Glicoluril.

A purificação do DTC glicoluril foi feita através da dissolução deste em uma quantidade de água suficiente para formar uma solução saturada. Após o preparo dessa solução adicionou-se acetona até que houvesse a formação de um precipitado. O precipitado foi seco à pressão reduzida.

ELETRODO DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram preparados com uma liga de bronze TM 23 (Cu - 72%, Sn - 5%, Pb - 15% e Zn - 8%). A liga foi recortada nas dimensões 50 x 5 x 5 mm e à mesma foi soldado um fio de cobre com solda de estanho. Os eletrodos foram recobertos com resina epóxi deixando uma área exposta de 5 mm². O fio de cobre soldado não foi recoberto servindo como contato para conexões com o potenciostato.

ANÁLISES

Carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram dosados utilizando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400. Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na região de 4000 a 370 cm⁻¹, utilizando-se um espectrômetro de infravermelho Perkin - Elmer Spectrum GTX FTIR. O experimento foi realizado em pastilha de KBr.

As curvas de polarização foram obtidas em um Potenciostato Omnimetra PG 29, utilizando-se uma célula eletroquímica com três eletrodos: um eletrodo de trabalho de bronze TM 23 (preparado como descrito anteriormente), um eletrodo de platina e um eletrodo de prata-cloreto de prata. O eletrodo de trabalho foi polarizado entre -0,650 a -0,150 V a uma velocidade de 1 mVs⁻¹. O meio agressivo foi preparado com HNO₃ 10⁻² molL⁻¹ com um valor de pH=2. Os eletrodos de trabalho foram inseridos no meio agressivo sem inibidor e com o inibidor nas concentrações de 25, 50, 100, 200 e 300 ppm e as curvas de polarização foram coletadas para cada um desses meios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise de CHN para o composto sintetizado estão listados na tabela 1.

Tabela 1: Dados obtidos da análise elementar para o composto DTC glicoluril.

Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio	
Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
17,97	17,50	0,37	0,24	10,48	10,42

Os dados obtidos evidenciam a estequiometria proposta para o composto no qual há quatro grupos ditiocarbamatos.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A caracterização do composto sintetizado por espectroscopia de absorção no infravermelho teve como objetivo observar a presença de bandas referentes a grupos ditiocarbamatos e as alterações das bandas de grupos NH, do precursor para o composto sintetizado. A análise de espectros vibracionais de ditiocarbamatos é baseada

na observação de três regiões: a primeira [4], de 1600 a 1450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo C=N, banda tioureída; a segunda, próxima a região de 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo CS.

O espectro vibracional do glicoluril (fig. 3) pode ser analisado [5] observando-se as vibrações e estiramentos dos grupos carbonilas (banda Amida I) e aminos (bandas Amida II – deformação de NH fora de fase no plano e Amida III – deformação de NH em fase no plano) e estiramentos dos grupos NH. Na região de 3000 – 3400 cm^{-1} temos ν N-H intramolecular (3360 cm^{-1}) e intermolecular [5] (ligação de hidrogênio – 3000 – 3350 cm^{-1}). A banda Amida I está em 1690 cm^{-1} , a banda Amida II em 1511 cm^{-1} e a banda de Amida III em 1253 cm^{-1} . A banda de ν C-H está em 2850 cm^{-1} e a de δ C-H em 1340 cm^{-1} . Convém citar que há uma banda em 1760 cm^{-1} atribuída aos anéis [5].

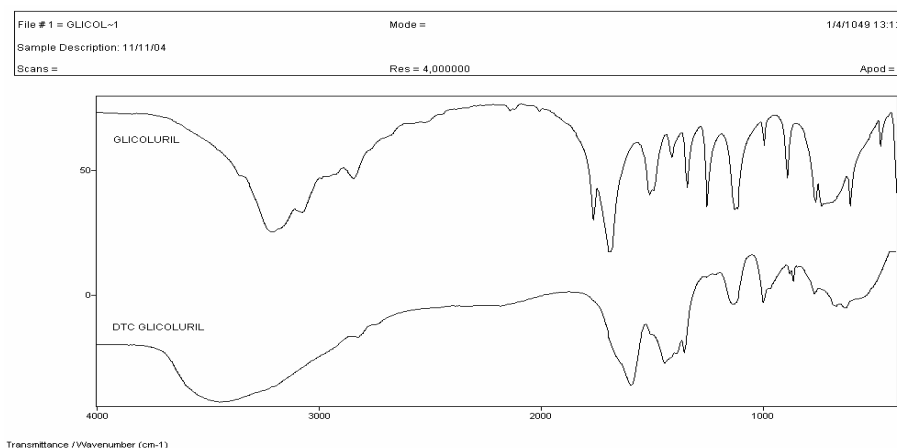


Figura 3: Espectros de absorção no infravermelho do precursor glicoluril e do composto DTC glicoluril.

No espectro vibracional do DTC glicoluril (fig. 3) as bandas referentes à NH sofreram grandes alterações. As bandas de ν N-H na região de 3000 – 3400 cm^{-1} estão praticamente ausentes. No lugar delas há uma banda larga (3000 – 3700 cm^{-1}) que, pela localização, podem ser atribuídas a ν H₂O intermolecular, o que pode ter sido originado ao se preparar a amostra para a coleta pois, de acordo com os resultados de análise elementar e análise térmica, não há moléculas de água na estequiometria do composto. A banda de Amida II e Amida III estão ausentes nesse espectro, o que é uma grande evidência de que houve a completa substituição dos quatro hidrogênios dos grupos amino por grupos ditiocarbamatos. As bandas de CH não sofreram alterações significativas. A banda em 1760 cm^{-1} , atribuída a vibrações dos anéis no glicoluril, está ausente no espectro desse pré-ligante.

Em relação às bandas dos grupos ditiocarbamatos, no espectro do DTC glicoluril há uma larga banda em 1595 cm^{-1} que pode ser atribuída à banda tioureída (ν C=N). Esta banda possui um ombro que se inicia por volta de 1630 cm^{-1} que pode ser atribuído a banda Amida I. Na região próxima a 1000 cm^{-1} há um ombro em 970 cm^{-1} que pode ser atribuído à ν CS.

CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Os resultados obtidos para as curvas de polarização do eletrodo de bronze TM 23 com o inibidor e com a presença desse em diferentes concentrações estão na figura 4.

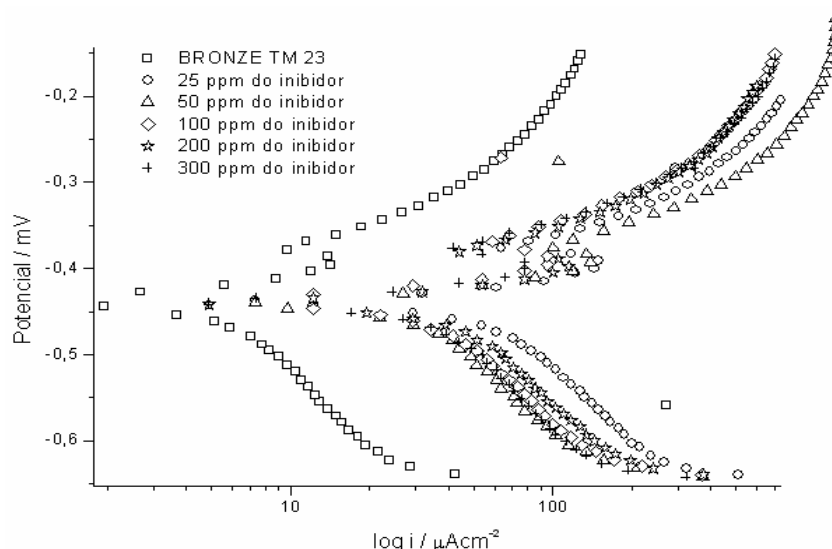


Figura 4: Curvas de polarização obtidas para bronze TM 23 em meio agressivo de HNO₃ pH=2 sem o inibidor e com o inibidor em diferentes concentrações.

Os valores de correntes de corrosão foram obtidos através do método de extrapolação da reta de Tafel. Os valores obtidos estão na tabela 1. Nesta tabela também estão descritos os valores calculados para a eficiência do inibidor. Estes valores foram obtidos utilizando-se a expressão

$$\% \eta = \frac{i - i'}{i} \times 100$$

Onde $\% \eta$ é a porcentagem de eficiência do inibidor, i e i' são os valores de correntes de corrosão não inibida e inibida respectivamente.

Tabela 1: Valores de potencial de corrosão, correntes de corrosão e eficiência do inibidor DTC – Glicoluril para bronze TM23 em diversas concentrações em meio de HNO₃ pH=2.

DTC – Glicoluril / ppm	Potencial de corrosão / mV	Corrente de corrosão / μAcm^{-2}	Eficiência do inibidor / %
0	-0,4377	56,43	-
25	-0,4392	53,94	4,4
50	-0,4402	37,61	33,34
100	-0,4386	33,42	40,77
200	-0,4427	29,21	48,24
300	-0,4376	32,9	41,7

Os valores de potencial de corrosão praticamente não se alteram, o que indica que a presença do inibidor não torna o metal mais nobre. As correntes de corrosão, porém, têm seu valor diminuído com a adição do inibidor. Após 200 ppm do inibidor o valor da corrente aumenta, o que sugere que uma concentração ótima para uso do inibidor é de 200 ppm. O inibidor apresentou uma alta eficiência, alcançando valores de aproximadamente 99% a partir de 50 ppm. A eficiência do inibidor pode ser atribuída a formação de complexos metálicos que diminuem a energia livre eletroquímica [2] e pela adsorção ao metal das espécies do composto DTC glicoluril e de seus complexos metálicos devido a presença de átomos de S em suas estruturas [1].

CONCLUSÕES

O composto sintetizado, DTC glicoluril, foi caracterizado através de análise elementar e espectroscopia de absorção no infravermelho apresentando resultados favoráveis a estrutura proposta. As curvas de polarização

obtidas da reação de um eletrodo formado pela liga bronze TM 23 em um meio agressivo com HNO₃ pH=2 mostraram uma grande eficiência do composto como inibidor de corrosão.

AGRADECIMENTOS: CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] MORAD, M.S., KAMAL EL-DEAN, A.M. “2,2’-dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): a new class of acid corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science*. 48 : 3398-3412, 2006.
- [2] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo: Brasil. Edusp. pp 30-31. 2003.
- [3] KHALED, F.K, BABIC-SAMARDZIJA, K. *Cobalt(III) complexes of macrocyclic-bidentate type as a new group of corrosion inhibitors for iron in perchloric acid*”, *Corrosion Science* . 48: 3014-3034, 2006.
- [4] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed. New York, Interscience. 1986.
- [5] SINGH, P.P., PANDE, I.M. “Infrared and Electronic Spectral Studies of Metal Halide Complexes – II. Preparation and Infrared Spectral Studies of Group (IV) Halide Complexes of N-Allyl Thiourea, Acetylene Urea and N-Allyl Amides.” *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34: 1131 – 1141, 1972.

e-mail dos autores:

joaoc@ufmg.br

vlins@terra.com.br

debellis@netuno.lcc.ufmg.br

Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.



Volume 253, No. 17, 30 June 2007 ISSN 0169-4332

applied surface science

A journal devoted to applied physics
and chemistry of surfaces and interfaces

Editors

F.H.P.M. Habraken, Utrecht, The Netherlands
H. Kobayashi, Osaka, Japan
J.E. Rowe, Raleigh, NC, USA
H. Rudolph, Utrecht, The Netherlands

Volume 253, No. 17, pp. 6967–7352

30 June 2007

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect
<http://www.elsevier.com/locate/apsusc>

This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

<http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial>



Surface characterization of a corroded bronze-led alloy in a salt spray cabinet

João Cura D'Ars de Figueiredo Junior^{a,*}, Vanessa de Freitas Cunha Lins^b,
Vito Modesto De Bellis^a

^aDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil

^bDepartamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil

Received 28 September 2006; accepted 18 February 2007

Available online 21 February 2007

Abstract

The corrosion products of a TM 23 bronze-led alloy (Cu 72%, Pb 15%, Zn 8% and Sn 5%) were obtained in a salt spray cabinet after exposition during 120 h and 1000 h. The products obtained were studied using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. The major products of bronze-led corrosion were oxides and basic salts of Cu, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, and Pb, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$. The results can be attributed to a kinetic control of the corrosion reactions.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS : 82.45.Bb

Keywords: Bronze; Lead; Basic salts; Kinetic control

1. Introduction

Bronze is the generic term for a family of copper alloys in which the principal alloying element is neither zinc (which forms brasses) nor nickel (copper–nickels, also called cupronickels). Originally, bronze described alloys with tin as the only or principal alloying element.

Brasses are the most numerous and the most widely used of the copper alloys because of their low cost, easy or inexpensive fabrication and machining and their relative resistance to aggressive environments. They are, however, generally inferior in strength to bronzes and must not be used in environments that cause dezincification.

The major elements of a bronze alloy are Cu and Sn. Bronze may also have Zn and Pb in its constitution. Lead is sometimes added to act as an internal lubricant, and leaded-bronzes are widely used in bearings that must withstand prolonged sliding action. The presence of lead also makes the alloy easier to machine. Since ancient times, bronze has been the preferred

material for casting statues and other decorative artifacts because it reproduces every detail of the mold and because its high corrosion resistance ensures that the statue will last. With time, atmospheric corrosion causes the metal's surface to take on a brown or green color known as a patina. The patina enhances the decorative appearance of the statue and protects the underlying metal from further corrosion.

Bronze corrosion has been the subject of several papers [1–5] that report its major products as oxides and basic salts of copper such as clinoatacamite ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), brochantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) and malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

There are many mechanisms for bronze corrosion. One of them occurs in atmospheres rich in chlorines. In this atmosphere, bronze suffers the attack of chlorine that results in the formation of CuCl , which turns into basic salts such as clinoatacamite. The reaction is autocatalytic and the layer formed by corrosion products is porous and powdery, which leads to an attack on the subjacent metal. This process is known as bronze disease due to the aspect of a fungus-like corrosion, which the salt spray cabinet can simulate.

There are few articles in literature that report the study of other products of bronze corrosion, in an atmosphere rich in chlorine, when Pb and Zn are elements of the alloy. This work

* Corresponding author.

E-mail address: joaoc@ufmg.br (J.C.D. de Figueiredo Junior).

contributes to obtaining more knowledge of a bronze-led corrosion in a NaCl aqueous medium.

2. Experimental

Plates of bronze, with dimensions of 5 cm × 5 cm × 1 cm were polished successively with 80–1200 mesh SiC papers, washed in toluene, immersed in a hot soap solution and finally in distilled water. They were degreased by immersing in acetone for 1–5 min.

The salt spray cabinet test was carried out in a Druckman–Corrotest CA-680. The methodology of the essay was according to the ASTM B-117 standard.

Diffractograms were collected using a Rigaku Geigerflex 2037 diffractometer in a angle between 4° and 60°. Scanning electron microscopy (SEM) was made in a JEOL JSM-840 microscope, with energy dispersive spectroscopy.

3. Results and discussion

3.1. Corrosion products after 120 h exposure in a salt spray cabinet

After 120 h exposure in a salt spray chamber, green spots appeared on the bronze-led surface. SEM results revealed four morphological habits: acicular, tabular, pyramidal and brotoidal (Figs. 1–3).

The EDS semi-quantitative data is summarized in Table 1 for the bronze-led surface and the four habits identified.

In the surface analysis, the major elements are Cu, Pb, Zn and Cl. Sn was not detected, which was expected because the tin corrosion products appeared as traces [4].

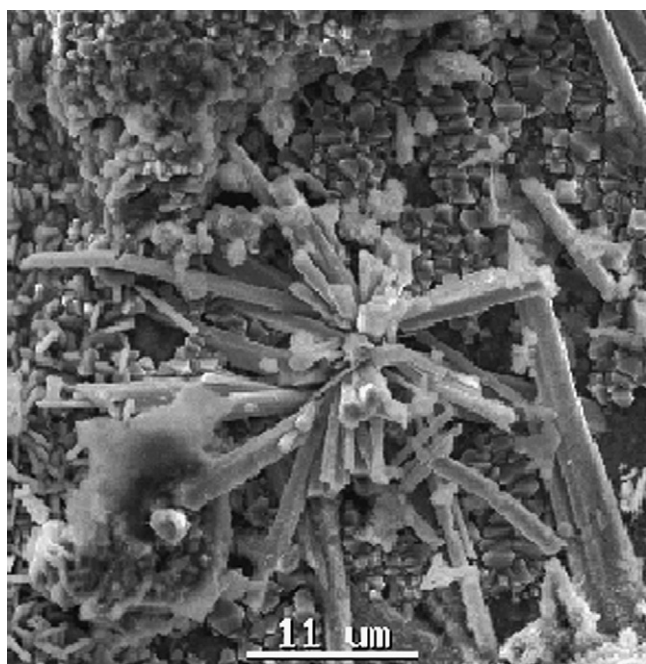


Fig. 1. Acicular habit obtained after 120 h exposure of a bronze-led alloy in a salt spray cabinet.

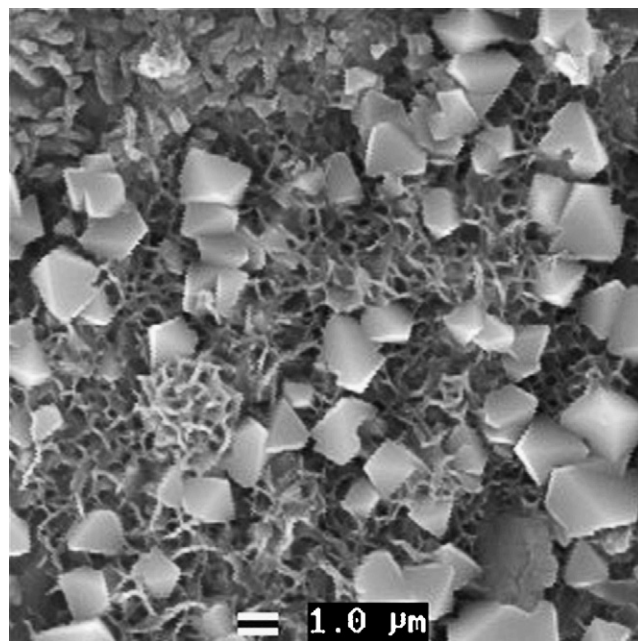


Fig. 2. Pyramidal and acicular habit obtained after 120 h exposure of a bronze-led alloy in a salt spray cabinet.

Lead was the main element in the acicular habit and had the same concentration of Cu in the tabular habit. Cu was the major element in the tabular, pyramidal and brotoidal habits. Chlorine was detected in three habits, except in the tabular habit.

The crystalline phases identified using the XRD technique were Cu_2O , CuO , PbO , Pb(OH)Cl , $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$, as shown in Fig. 4. The pyramidal habit has a copper concentration similar to the Cu content in Cu_2O (88.81%). The acicular habit had a lead concentration similar to

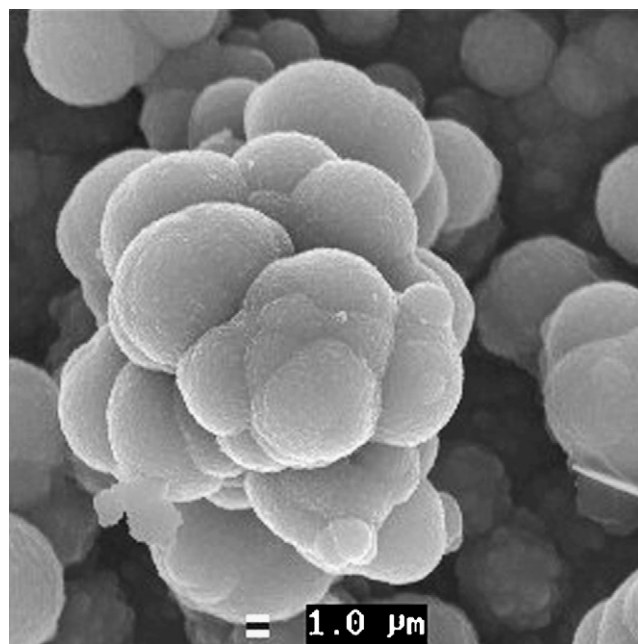


Fig. 3. Brotoidal habit obtained after 120 h exposure of a bronze-led in a salt spray cabinet.

Table 1

Semi-quantitative chemical composition of the habits identified on the bronze-leaded surface after 120 h exposure in a salt spray cabinet

HABIT	Cu (at%)	Pb (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	Cl (at%)
Surface-general	58.07	8.95	9.04	–	23.94
Acicular	18.86	73.82	1.38	–	5.94
Tabular	49.90	47.80	–	2.29	–
Pyramidal	93.11	1.88	1.15	–	3.86
Brotoidal	49.93	8.87	7.47	–	34.24

the Pb content in Pb(OH)Cl, laurionite, (79.78% Pb). This habit is colorless, when viewed in the optical microscope, this is in agreement with the fact that laurionite is also colorless. The presence of Pb(OH)Cl (laurionite) was little discussed in the literature.

The tabular habit showed concentrations of Cu and Pb very different from the Cu and Pb content of the crystalline phases found using XRD. Since chlorine was not detected in this habit, the tabular chemical composition seems a mixture of oxides of Pb and Cu. It was not possible to attribute the brotoidal habit to any structure identified using XRD. It was not possible to relate any habit to $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (clinoatacamite), the most common product of bronze corrosion in chloride atmospheres.

3.2. Products obtained after 1000 h

After an exposure of 1000 h in a salt spray cabinet, the bronze surface was covered with a green powdery layer. The SEM results showed two morphological habits: brotoidal and acicular (Figs. 5 and 6). The acicular habit is identical to the same habit viewed after an exposure 120 h in a salt spray cabinet. The acicular habit chemical composition was identified as Pb(OH)Cl (laurionite) (Fig. 7).

The EDS semi-quantitative data is summarized in Table 2 for the bronze-leaded surface.

In the surface analysis, the major elements are copper, chlorine, and oxygen, with a low content of lead and zinc.

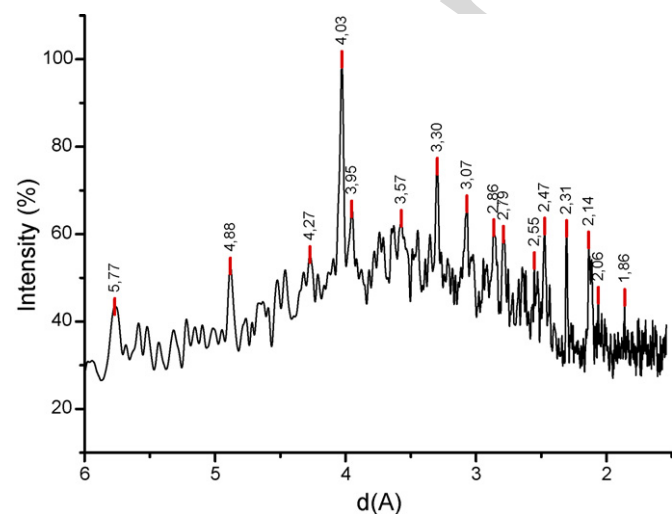


Fig. 4. XRD diffractogram of the products obtained after 120 h exposure of a bronze-leaded alloy in a salt spray cabinet.

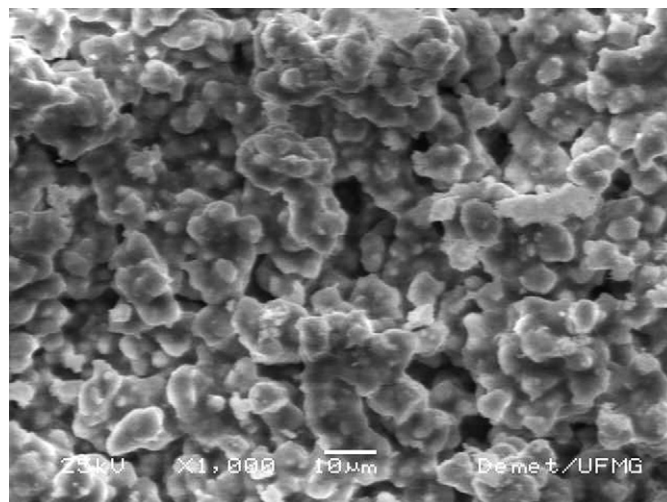


Fig. 5. Brotoidal habit obtained after an exposure of 1000 h of a bronze-leaded in a salt spray cabinet.

The concentration of Pb in the area of the acicular habit had an unexpected value for the laurionite. This may be explained considering the high concentration of the brotoidal habit that masks the concentration of laurionite.

Clinoatacamite, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, was the only phase identified on the corroded bronze surface using XRD. Other products could not be identified since clinoatacamite is present in a high concentration that masks the presence of other compounds.

The major products obtained from the accelerated corrosion of the TM 23 bronze-leaded in a salt spray cabinet were oxides and basic salts of Cu and Pb, such as Cu_2O , CuO , PbO , $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

The production of these compounds can be attributed to a kinetic control of the reactions of corrosion, since Cu and Pb are the elements with the highest concentration in the alloy, 72% and 15%, respectively.

Thermodynamic control of the reactions would lead to production of the most stable compounds. Table 3 shows the

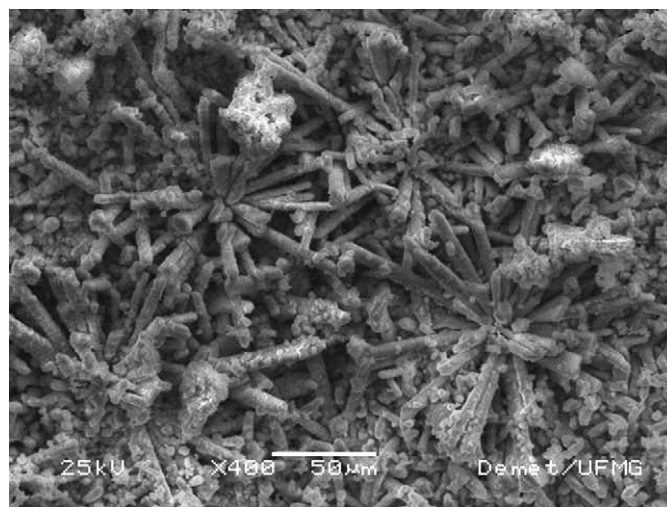


Fig. 6. Acicular habit obtained after an exposure of 1000 h of a bronze-leaded in a salt spray cabinet.

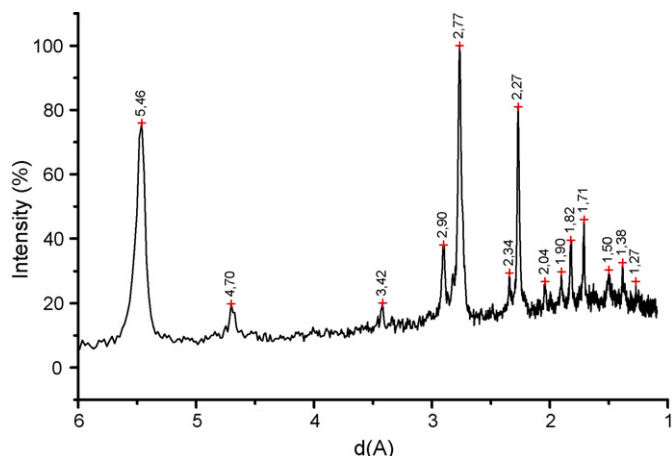


Fig. 7. XRD diffractogram of the corrosion products obtained after an exposure of 120 h in a salt spray cabinet.

Table 2
Semi-quantitative chemical composition of the bronze-leaded surface after an exposure of 1000 h in a salt spray cabinet

Habit	Cu (at%)	Pb (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	Cl (at%)	O (at%)
Surface-general	52.85	3.03	2.46	0.27	29.97	10.84
Acicular	49.15	2.58	1.91	0.09	25.10	20.69
Brotoidal	40.30	2.18	1.69	0.12	41.09	14.09

heat of formation of a bronze-leaded corrosion products. CuO is less stable than the Zn and Sn compounds but Cu is in a higher concentration than Zn in the alloy. Then, CuO occurs by a kinetic control of the corrosion process. The $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ crystalline phase was obtained in a great concentration after an exposure of 1000 h in a salt spray chamber. This compound is very stable, and its heat of formation is $-1341.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Some habits can be related to some bronze-leaded corrosion products. Cu_2O appears as a pyramidal habit of a square base, and the $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ appears as an acicular habit.

Table 3
Heat of formation of a bronze-leaded corrosion products

Heat of formation (kJ mol^{-1})	Compound
-83.17	ZnO
-415.1	ZnCl ₂
-642.2	Zn(OH) ₂
-285.8	SnO
-580.7	SnO ₂
-37.1	CuO
-1341.8	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

4. Conclusions

The major products obtained from the accelerated corrosion of the TM 23 bronze-leaded in a salt spray cabinet where oxides and basic salts of Cu and Pb, such as Cu_2O , CuO, PbO, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. The production of these compounds can be attributed to a kinetic control of the reactions of corrosion, since Cu and Pb are the elements with the highest concentration in the alloy, 72% and 15%, respectively.

Some habits can be related to some bronze-leaded corrosion products. Cu_2O appears as a pyramidal habit of a square base, and the $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ appears as an acicular habit.

References

- [1] G. Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt% tin bronze, *Br. Corros. J.* 36 (3) (2001) 227–232.
- [2] R. Walker, Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts, *J. Chem. Educ.* 57 (4) (1980) 277–280.
- [3] D.A. Scott, Copper and Bronze in Art—Corrosion, Colorants, Conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 2002.
- [4] G.M. Ingo, et al., Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys, *Appl. Phys. A* 83 (2006) 581–588.
- [5] G.M. Ingo, et al., Combined use of GDOES, SEM + EDS, XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archaeological bronzes, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 199–203.