Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo teórico e eletroquímico da inibição da corrosão do aço carbono por meio aminoácidos em ácido sulfúrico.

[1]Glaydson Leandro Farias Mendonça , [2]Roger Almeida Gomes, [1]José R. C. Júnior, [3]Valder N. Freire, [4]André F. de Moura, [5]David L. Azevedo, [3]Pedro de Lima Neto

Abstract

This study aims to investigate the corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by three aminoacids, serine, cysteine and methionine, using electrochemical and computational techniques. The working solutions were 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 containing 0,01 mol dm^{-3} aminoacid. Potentiodynamic polarization tests showed that the three aminoacids inhibit the corrosion of carbon steel with an inhibition efficiency of 95%, 87% and 61% for methionine, cysteine and serine, respectively. The following computational methods: DFT calculations, Monte Carlo and molecular dynamics, have been used for development of theoretical models. The computational methods allowed to establish theoretical models to explain the efficiency of molecules in the control of the corrosion.

Resumo

Este trabalho objetiva investigar a inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido utilizando três aminoácidos, serina, cisteína e metionina, usando técnicas eletroquímicas e computacionais. As soluções de trabalho foram 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 contendo 0,01 mol dm^{-3} de aminoácido. Testes de polarização potenciodinâmica mostraram que os três aminoácidos inibem a corrosão do aço carbono com eficiência de inibição de 95%, 87% e 61% para a metionina, cisteína e serina respectivamente. Os seguintes métodos computacionais: Cálculos de DFT, Monte Carlo e dinâmica molecular, foram usados para elaboração de modelos teóricos. Os métodos computacionais permitiram estabelecer modelos para explicar a eficiência das moléculas no controle da corrosão.

Palavras-chave: Aminoácidos, Inibidores, Corrosão, Química teórica

[1]Mestrando- Pesquisador - Universidade Federal do Ceará

[2]Mestre- Professor - Universidade Federal do Ceará

[3]Dr- Professor - Universidade Federal do Ceará

[4]Dr-Professor – Universidade Federal de São Carlos

[5]Dr-Professor – Universidade Federal do Maranhão

1 - Introdução

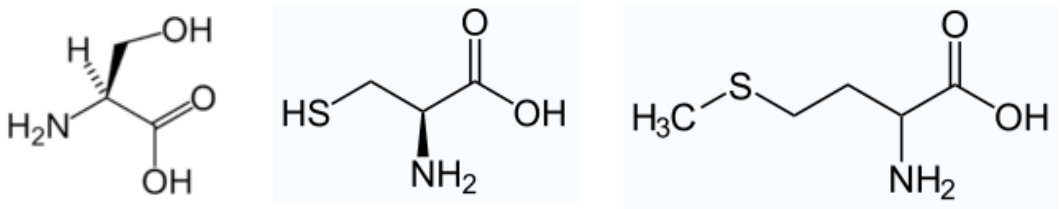
A aplicação de inibidores de corrosão é uma técnica de fundamental importância industrial, porém uma grande parte das moléculas utilizadas é tóxica, principalmente em meios aquosos. Os aminoácidos são moléculas orgânicas solúveis em água, apresentam heteroátomos, atóxicas e podem ser produzidas com um elevado grau de pureza e a um baixo custo, assim, mostrando-se com uma grande potencialidade a serem utilizados como inibidores de corrosão[1]. Com a finalidade de promover a minimização dos efeitos negativos gerados pela corrosão, este trabalho tem como principais objetivos: investigar a eficiência de inibição de diferentes aminoácidos na corrosão do aço carbono em meio ácido e desenvolver modelos computacionais para estimar a ação inibidora de moléculas orgânicas.

Métodos de química teórica são ferramentas úteis na determinação da estrutura molecular, bem como na elucidação da estrutura atômica e da reatividade de diversas moléculas[2]. A avaliação da eficiência de um inibidor utilizando química teórica permite o desenvolvimento de modelos, onde diferentes propriedades químicas calculadas podem ser relacionadas ao seu real poder de inibição sem a necessidade de custos experimentais[3].

2 - Materiais e métodos

2.1. Soluções de trabalho

Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza analítico. As soluções utilizadas nos ensaios consistiram em 0,5 mol dm^{-3} de ácido sulfúrico (H_2SO_4) adicionados de 0,01 mol dm^{-3} dos aminoácidos em estudo. A Figura 1 mostra a estrutura das moléculas de trabalho.



Serina Cisteína Metionina

Figura 1: Estrutura molecular dos aminoácidos utilizados

2.2. Ensaios de corrosão

Nas medidas eletroquímicas foi utilizada uma cela convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referencia Ag/AgCl/Cl^- (Sat), uma placa de platina foi usada como contra eletrodo e um disco de aço carbono com aproximadamente 2 cm^2 de área exposta como eletrodo de trabalho. As técnicas utilizadas para a avaliação da ação inibidora das moléculas foram a Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Em todos os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelos programas GPES–4 e FRA, que permitiram a obtenção e o tratamento dos dados experimentais. A PLP foi feita numa faixa de potencial de ±250 mV em torno do potencial de circuito aberto a uma velocidade de varredura de 0,333 mV/s. Antes da obtenção das curvas de polarização, foi esperado um tempo de aproximadamente 10 min, para a estabilização do potencial do sistema. As medidas de impedância foram feitas após um

período de imersão de 30 min, com um sinal de perturbação de 5 mV e uma faixa de freqüência de 40 KHz – 6 mHz. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e na ausência de agitação.

2.3. Cálculos teóricos

A plataforma Forcite[4] foi utilizada para determinação de estruturas moleculares iniciais com geometria estável, foram calculados 100 ciclos de *annealing*, cada um com 100 passos dinâmicos por rampa de aquecimento, onde cada ciclo forneceu uma estrutura pré-geometrizada, a temperatura inicial utilizada foi de 298K e a temperatura final de 300K. O campo de força utilizado foi o *COMPASS*[5], sendo este responsável pelas cargas atômicas utilizadas.

Para a determinação das estruturas otimizadas, modos vibracionais, cargas de *Mulliken* e nas energias dos orbitais HOMO e LUMO foi utilizado o *software* de cálculo quântico *DMOL3*[6]. O teorema do funcional densidade (DFT) foi usado no cálculo, utilizou-se o funcional de gradiente corrigido (GGA) e o funcional de gradiente corrigido específico BLYP (Correlação de troca de Becke, Lee, Yang e Parr)[7, 8]. Os seguintes parâmetros foram ajustados para a convergência energética, com a finalidade de obter maior precisão nos cálculos: $1x10^{-7}$ Ha de variação energética, 0,002 Ha/Å de variação de força máxima e 0,005 Å de deslocamento máximo nas coordenadas cartesianas, A base numérica utilizada foi a DNP 3.5.

Uma superfície de Ferro com os índices de *Miller* (1 0 0) foi modelada a partir de uma célula unitária e esta foi multiplicada de forma que a superfície tivesse uma estrutura atômica da ordem 4x4x2. O programa *adsorption locator*[9] serviu para calcular a energia de interação, posição e orientação das moléculas de aminoácido na superfície simulada de ferro. Foram utilizados 25 ciclos de adsorção com 10000 passos de interação cada. A temperatura foi variada entre 298 a 300 K. A qualidade ultrafina foi utilizada no cálculo, implicando que os parâmetros utilizados foram: $2x10^{-5}$ kcal/mol de variação energética, 10^{-3} kcal/mol/Å de variação de força máxima e $1x10^{-5}$ Å de deslocamento máximo nas coordenadas cartesianas. O campo de força utilizado foi o *COMPASS*[5], pois este possui os parâmetros de *Lennard-Jones* para vários metais incluindo o Ferro. As cargas foram determinadas pelo campo de força.

Para as analises de dinâmica molecular foi utilizado o *Software Gromacs*[10]. Os sistemas calculados consistiam de 2 moléculas de aminoácidos, 2 moléculas de cloreto (contra-íons para balancear a carga) e 1108 moléculas de água. O campo de força utilizado para atribuir os parâmetros atômicos foi o *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS)[11]. Os sistemas foram pré-geometrizados seguidas vezes, alternando entre os métodos de *steepest descent* e *conjugate gradient* até uma energia de convergência menor ou igual a 10 Kcal/mol. Após este procedimento, foram feitas as dinâmicas moleculares simulando uma temperatura de 300 K. Foi utilizado um intervalo de 0,1 picosegundos entre os passos de forma que em sua totalidade fossem calculados 5 nanosegundos do sistema

Nas imagens contendo estruturas tridimensionais, os átomos de cor branca são referentes ao Hidrogênios, Cinza= Carbono, Azul= Nitrogênio, Vermelho= Oxigênio, Amarelo= Enxofre e Azul claro= Ferro.

3. Resultados e Discussões

3.1. Ensaios Eletroquímicos

3.1.1. Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

A Figura 2 apresenta as curvas obtidas para o eletrodo de aço carbono em meio de H_2SO_4 na presença e ausência dos aminoácidos. A Tabela 1 mostra os valores de Resistência à Polarização (Rp) e de Eficiência de Inibição (E.I.) obtido a partir das curvas PLP.

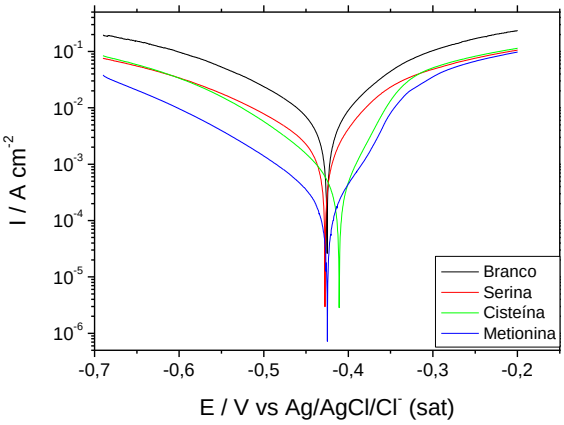


Figura 2: Curvas de polarização do aço carbono na presença e ausência dos aminoácidos.

Tabela1: Valores de Rp e Eficiência de inibição dos diferentes aminoácidos estudados

Inibidor	Rp Ω/cm^2	E.I.%
Branco	6,62	-- --
Serina	17,39	61,93
Cisteína	51,70	87,20
Metionina	141,97	95,34

Pode-se observar pelas curvas que os aminoácidos apresentam características de inibidores mistos, uma vez que tanto as correntes catódica como anódica foram inferiores aquelas observadas na ausência das moléculas. Com apenas 62% de eficiência de inibição, a serina foi o aminoácido que apresentou menor ação inibidora, desta forma, pode-se afirmar que aminoácidos contendo enxofre mostraram-se como melhores inibidores, possivelmente devido à melhor adsorção deste átomo à superfície metálica. A cisteína foi o único aminoácido que apresentou um pequeno deslocamento de potencial para valores mais nobres, entretanto a metionina apresentou maiores valores de E.I, 95,34%.

3.1.2. Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

Como o mecanismo de inibição dos aminoácidos é proveniente da adsorção das espécies na superfície metálica, foi esperado um tempo de 30 min antes do inicio das analises, tanto para a estabilização do potencial de circuito aberto como para a formação de um filme na superfície do eletrodo. A Figura 3 mostra a sobreposição dos espectros de Nyquist obtidos

para o eletrodo de aço carbono na ausência e presença dos aminoácidos. A Tabela 2 apresenta os valores de Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) e os valores de E.I.

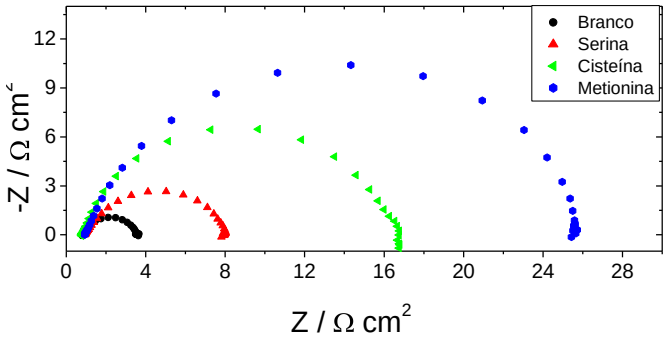


Figura 3: Diagramas de Nyquist do aço carbono em meio ácido na ausência e presença de aminoácidos

Tabela1: Valores de Rp e Eficiência de inibição para os diferentes aminoácidos estudados

Inibidor	Rp Ω/cm^2	E.I.%
Branco	5,93	-- --
Serina	15,49	61,74
Cisteína	32,04	81,53
Metionina	53,87	89,00

Nos diagramas de Nyquist dos espectros de impedância eletroquímica, pode-se observar a formação de apenas um arco capacitivo, referente à transferência de carga na dupla camada elétrica. A cisteína e metionina apresentam um aumento da resistência de transferência de carga (R_{tc}) bem maior que a serina, mais uma vez indicando que o átomo de enxofre é de fundamental importância no processo de inibição.

3.2. Estudos teóricos

3.2.1 DMOL3

Os aminoácidos foram pré-geometrizados utilizando o *software Forcite*, as estruturas selecionadas tiveram sua geometria otimizadas e algumas propriedades eletrônicas foram concomitantemente calculadas. Para confirmação de uma geometrização adequada, os espectros dos modos vibracionais das moléculas foram calculados, todas as freqüências mostraram-se positivas, indicando assim uma boa convergência para as moléculas.

Os orbitais de fronteira são de extrema importância para a avaliação da reatividade molecular. Quanto mais positiva é a energia do *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), mais susceptível é a molécula a doar elétrons, uma vez que o processo de adsorção dos inibidores depende da capacidade de transferência eletrônica da molécula, o estudo deste parâmetro fez-se necessário para a formulação de um modelo[12]. A Figura 4 mostra a distribuição do HOMO nas moléculas de estudo.

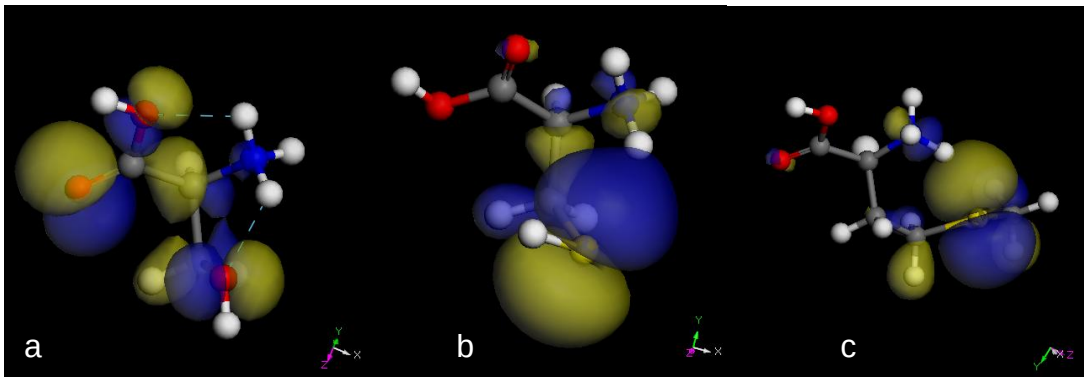


Figura 4: Distribuição dos orbitais HOMO. a= serina, b= cisteína, c= metionina.

O HOMO encontra-se principalmente localizado na cadeia lateral dos aminoácidos, com exceção da serina, mostrando assim a importância do átomo de enxofre no deslocamento do HOMO, promovendo assim uma adsorção mais efetiva. A Figura 5 relaciona a energia do orbital HOMO com as eficiências de inibição.

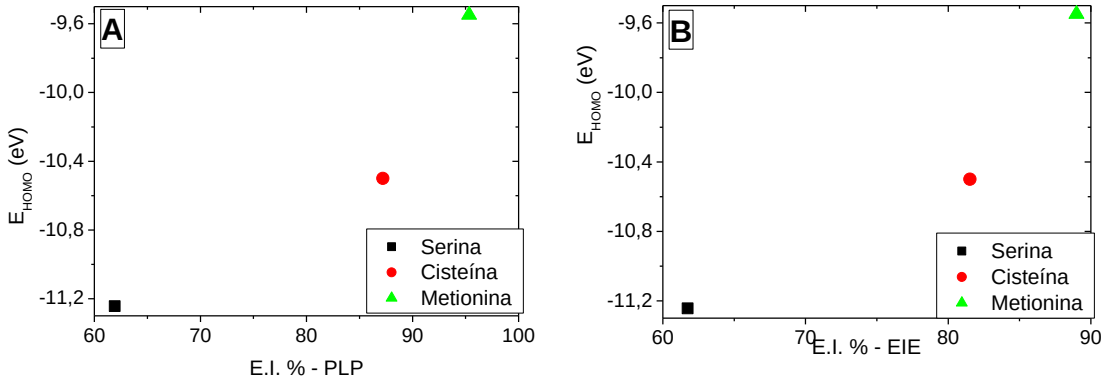


Figura 5: Relação entre a energia do HOMO e a eficiência de inibição obtida a partir dass curvas PLP (A) e dos espectros EIE (B).

Observa-se uma tendência linear para o modelo desenvolvido, tornando-o adequado na predição do poder de inibição. O átomo de enxofre apresenta a característica de elevar o valor energético do HOMO de forma que as moléculas que o possuem apresentam maior capacidade de transferência de carga, promovendo assim, uma melhor inibição. A serina mostrou-se menos eficiente experimentalmente e com energia do HOMO mais negativa que os demais aminoácidos.

No processo de adsorção das moléculas na superfície, o metal atua como um eletrófilo, em quanto que o inibidor age como uma base de Lewis. Para verificar a capacidade de doação eletrônica dos átomos de enxofre da cisteína e metionina, foram calculadas as cargas de Mulliken das moléculas. A Tabela 3 apresenta os valores de carga calculados.

Tabela 3: Valores de carga de Mulliken calculados para as moléculas de cisteína e metionina.

Aminoácido	Carga de Mulliken do S
Cisteína	-0,217
Metionina	-0,283

A diferença predominante na eficiência da cisteína e metionina é a influencia do efeito indutivo do grupo metil ligado ao átomo de enxofre na estrutura da metionina, este

grupo torna a carga do átomo de enxofre mais negativa, assim lhe proporcionando uma maior capacidade de doação eletrônica.

A diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO está diretamente relacionado à "dureza" da molécula. Considerando que as superfícies metálicas são "macias" devido sua extensa nuvem eletrônica, tem-se que moléculas mais "duras" não são consideradas como bons inibidores[13]. A Figura 6 mostra a relação entre a diferença energética dos orbitais de fronteira e a eficiência de inibição.

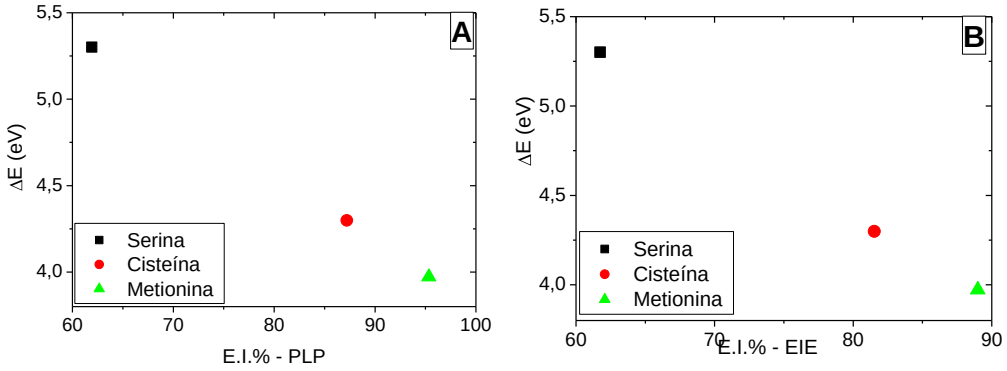


Figura 6: Relação entre a energia de GAP e a eficiência de inibição obtida a partir das curvas PLP (A) e dos espectros EIE (B).

A serina por apresentar um menor volume molar tende a ser mais rígida, a cisteína e a metionina por possuírem átomos de enxofre em suas cadeias laterais são mais macios. A metionina pela sua extensão estrutural vem a ser a molécula menos rígida estudada, o que lhe proporciona uma melhor interação com a superfície metálica, como é observados nos dados experimentais.

3.2.2. Adsorption Locator

A orientação das estruturas moleculares após a simulação de interação com a superfície de Fe é mostrada na Figura 7.

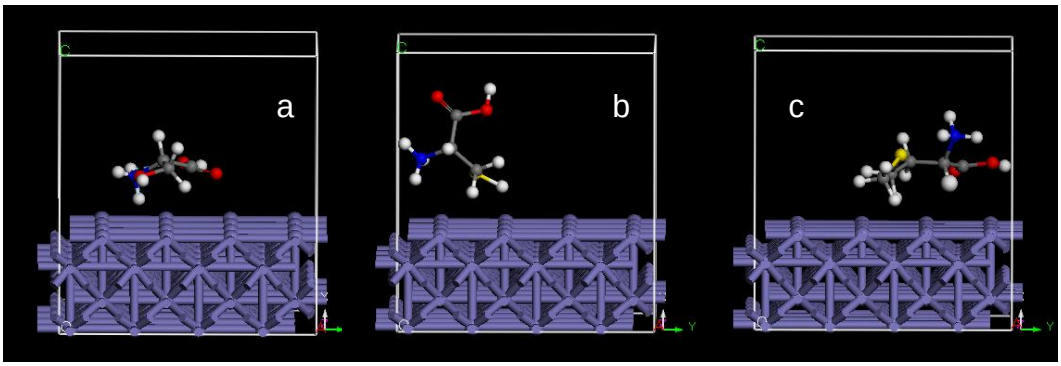


Figura 7: Orientação preferencial dos aminoácidos sobre superfície metálica. a= serina, b= cisteína, c= metionina.

Observa-se que a interação com a superfície metálica dar-se pelos átomos no qual o HOMO está mais presente, confirmando assim o modelo adsortivo como mecanismo de inibição. Na Figura 8 está grafado a relação entre a eficiência de inibição experimental e a energia de adsorção calculada.

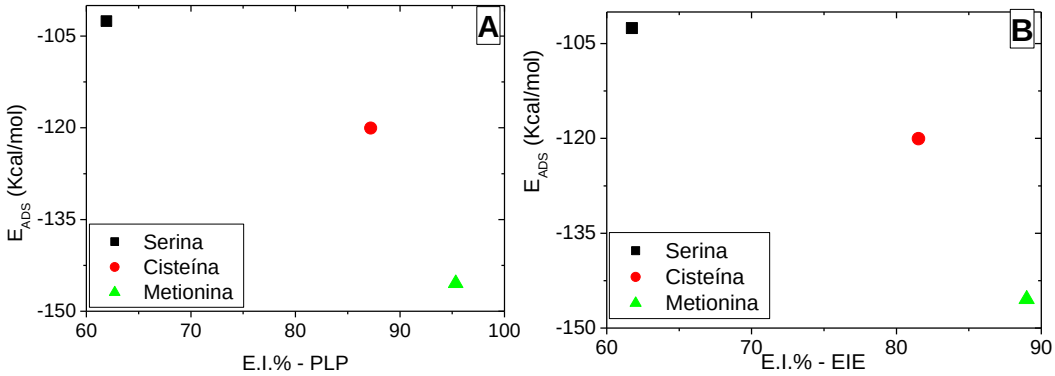


Figura 8: Relação entre a energia de adsorção calculada e a eficiência de inibição obtida a partir das curvas PLP (A) e dos espectros EIE (B).

Em concordância aos valores obtidos experimentalmente, as energias calculadas por esta simulação apresentaram uma tendência onde a serina possui uma menor interação com a superfície metálica, a cisteína e a metionina apresentam energias de adsorção com valores mais negativos, assim, promovendo uma melhor inibição.

3.2.3. GROMACS

Para que seja formada uma camada de aminoácido na superfície é de primordial importância que a molécula esteja livre no meio e não na forma de aglomerados moleculares, desta forma a quantificação energética da interação das moléculas de aminoácido entre si torna-se necessária. A correlação entre esta energia e a eficiência de inibição é apresentada na Figura 9.

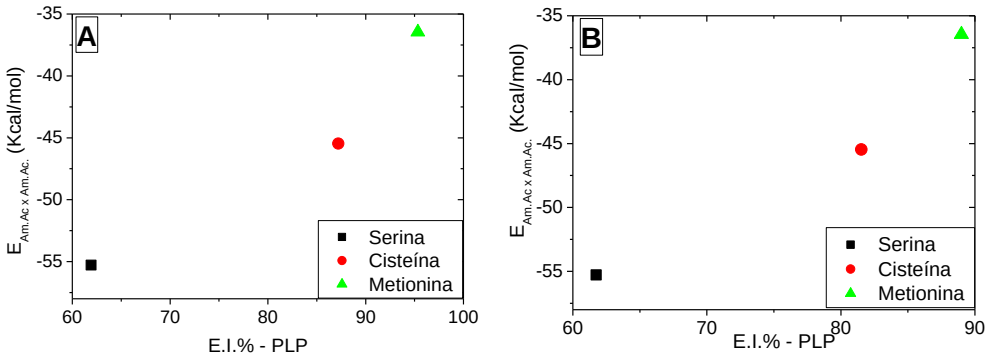


Figura 9: Relação entre a energia de interação e a eficiência de inibição obtida a partir das curvas PLP (A) e dos espectros EIE (B).

A serina apresenta uma maior tendência à formação de aglomerados moleculares, sua cadeia lateral é composta por apenas um metil e uma hidroxila, o que implica que pode ocorrer uma interação intermolecular na forma de ligação de hidrogênio nesta região, tornando esta interação forte. A cisteína e a metionina apresentam um maior impedimento estérico em suas cadeias laterais, o que dificulta a formação de aglomerados, tornando estas espécies mais livres em solução para que possam migrar até a superfície metálica, promovendo assim uma melhor inibição, como é mostrado nos resultados experimentais.

Conclusões

Os aminoácidos são eficientes inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido, principalmente os que possuem átomos de enxofre em suas estruturas, como exemplo tem-se a metionina, esta apresentou uma eficiência superior a 95%.

Os métodos computacionais foram eficientes no desenvolvimento de modelos para a predição da eficiência contra a corrosão, apresentando uma boa correlação com os dados experimentais. Propriedades como energia dos orbitais de fronteira, energia de adsorção calculada e energia de interação intermolecular são elementos que podem ser levados em consideração na determinação da ação inibidora de moléculas como os aminoácidos.

Referências bibliográficas

[1] G. Bereket, C. Ögretir, A. Yurt., **Journal of Molecular Structure (Theochem),** vol. 571, p. 139 – 145, 2001.
[2] Kraka E., Cremer D., Computer design of anticancer drugs, **J. Am. Chem**. **Soc.** Vol. 122, p. 8245–8264, 2000.
[3] Gece G., **Corrosion Science**, vol. 50, p. 2981–2992, 2008
[4] Allen, M. P.; Tildesley, D. **J. *Computer Simulation of Liquids***; Clarendon Press, Oxford Science Publications (1987).
[5] H. Sun, ***J. Phys. Chem. B***, Vol. 102 (38), p. 7338–7364, 1998
[6] B. Delley, J. Chem. Phys. 113, 7756 (2000).
[7] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
[8] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, 786 (1988).
[9] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd Edition, Academic Press: San Diego (2002).
[10] van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A.; Berendsen, H. J. C. ***J. Comput. Chem***. 2005, *26*, 1701.
[11] Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657.
[12] Arslan T., Kandemirli F., Ebenso E. E., Love I., Alemu H., **Corrosion Science,** vol. 51, p. 35–47, 2009
[13] van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A.; Berendsen, H. J. C. ***J. Comput. Chem***. 2005, *26*, 1701.