

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## MÉTODOS COMPUTACIONAIS CLÁSSICOS E QUÂNTICOS: NOVAS FERRAMENTAS PARA ESTUDAR INIBIDORES DE CORROSÃO

<sup>1</sup>Pedro de Lima Neto, <sup>1</sup>Adriana Nunes Correia, <sup>1</sup>Valder Nogueira Freire, <sup>2</sup>Glaydson Leandro Farias Mendonça, <sup>3</sup>Jefferson Melo do Nascimento, <sup>4</sup>Paulo Naftali da Silva Casciano

### *Abstract*

The evaluation of organic molecules as corrosion inhibitors of steel is carried out in laboratory tests by gravimetric and electrochemical techniques. However, these techniques do not allow predicting how well a new molecule can be effective in controlling corrosion. Thus, the use of computational methods arises as a powerful tool to support the establishment of theoretical models to predict the effectiveness of corrosion of organic molecules. This paper discusses the potential use of classical and quantum computational methods as a tool for studying corrosion inhibitors and supported by experimental results. In this study, some amino acids were evaluated as copper corrosion inhibitors in acid medium by the potentiodynamic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the use of computational methods, using the DFT and Monte Carlo methods, succeeded in establishing a diagnostic criterion that relates to the molecular properties of inhibition efficiencies obtained experimentally, which opens a new perspective to estimate in advance the efficiency of inhibition organic molecules.

**Keywords:** Corrosion inhibitors, amino acid, electrochemistry, acid medium, computational methods, Monte Carlo, DFT

### **Resumo**

A avaliação de moléculas orgânicas como inibidores de corrosão é feita experimentalmente usando técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Entretanto, estas não permitem desenvolver modelos que possibilitam prever o quanto uma nova molécula possa ser mais eficiente no controle da corrosão em relação aquelas já estudadas. O uso de métodos computacionais surge como uma ferramenta de apoio, pois o uso destes pode possibilitar o estabelecimento de modelos teóricos para prever a eficiência de corrosão de moléculas orgânicas. Este trabalho objetiva mostrar a potencialidade de utilização dos métodos computacionais, clássicos e quânticos, como ferramenta para o estudo de inibidores. Neste trabalho, alguns aminoácidos foram avaliados como inibidores da corrosão do cobre em meio ácido e as técnicas eletroquímicas de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas. Para finalizar, o uso dos métodos computacionais, utilizando os métodos DFT e Monte Carlo, permitiu estabelecer um critério de diagnóstico que relaciona as propriedades moleculares com as eficiências de inibição obtidas experimentalmente, o que abre uma nova perspectiva para estimar previamente a eficiência de inibição de moléculas orgânicas.

**Palavras-chave:** Inibidores de corrosão, Cobre, Métodos Computacionais, Meio ácido, Aminoácidos

<sup>1</sup>Doutor-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>2</sup>Mestre-Química - Universidade Federal do Ceará

<sup>3</sup>Graduando-estudante - Universidade Federal do Ceará

<sup>4</sup>Mestre-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

---

## Introdução

---

Os estudos experimentais com moléculas orgânicas como inibidores de corrosão não possibilitam prever se a eficiência de inibição de uma nova molécula será pior, igual ou superior a daquelas moléculas já estudadas. É dentro desta perspectiva, que surgem os métodos computacionais, pois estes métodos podem permitir correlacionar dados experimentais com cálculos computacionais de propriedades moleculares e, assim, estabelecer critério que possibilite o “design” de novas moléculas com eficiência de inibição superior as moléculas já conhecidas.

Moléculas orgânicas para serem utilizadas como inibidores, devem possuir sítios com capacidade de formar ligações com a superfície metálica via transferência eletrônica. Estes sítios nucleofílicos são, normalmente heteroátomos com par de elétrons livres disponíveis para formar uma ligação da molécula com o metal. Desta forma, inibidores que possuem em sua estrutura átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre vêm comumente sendo utilizados por apresentarem uma melhor adsorção. As moléculas escolhidas para este estudo foram alguns aminoácidos, estas substâncias não apresentam toxicidade, possuem heteroátomos, são solúveis em água, apresentam um elevado teor de pureza e baixo custo, assim, mostrando potencialidade para serem testados eficientemente como inibidores contra a corrosão metálica.

Por meio de cálculos computacionais é possível encontrar uma relação entre a estrutura molecular de compostos e seus comportamentos como inibidores da oxidação metálica. Os métodos que serão abordados neste trabalho são o Monte Carlo e o DFT (*density functional theory*). O método de Monte Carlo por se tratar de um modelo clássico estatístico, possui a vantagem de sua precisão independe do tamanho do sistema e possibilita simular condições tais como a temperatura, pressão e influencia do solvente, entretanto, necessita de que exista um campo de força bem definido para os átomos em estudo. O DFT mostra-se como uma metodologia quântica que apresenta uma boa relação custo-benefício, com um tempo de máquina relativamente pequeno e boa precisão, pois invés de utilizar todos os elétrons do sistema, ele utiliza apenas a densidade eletrônica da molécula.

Assim, devido ao grande avanço da informática, seja de hardware como de software, os métodos computacionais surgem como ferramentas poderosas para auxiliar as medidas eletroquímicas e gravimétricas no entendimento do mecanismo de ação destas moléculas, bem como projetam a possibilidade de estudos teóricos de novas moléculas, que uma vez demonstrada a eficiência desta por meios teóricos, podem vir a serem sintetizadas em laboratórios e testadas no campo como inibidores de corrosão.

---

## Metodologia

---

Nas medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um disco de cobre com aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> de área exposta embutido em resina epóxi. Uma placa de platina com a mesma área foi empregado como contra eletrodo e Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (Sat) foi utilizado como eletrodo de referência. Os ensaios eletroquímicos foram feitos em 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de ácido sulfúrico e na concentração de 0,01 mol dm<sup>-3</sup> dos aminoácidos: asparagina, arginina, cisteína, glutamina, metionina ou serina. As técnicas utilizadas para a avaliação da ação inibidora das moléculas

foram a Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30. A PLP foi feita numa faixa de potencial de  $\pm 250$  mV em torno do potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 0,3 mV/s. As medidas de impedância foram feitas em condição de potencial de circuito aberto e após 30 min de imersão, foi utilizado um sinal de perturbação de 5 mV e uma faixa de frequência de 40 kHz – 6 mHz. Todos os ensaios foram feitos à temperatura ambiente ( $\cong 25$  °C) e na ausência de agitação.

O *software* Forcite [1] foi utilizado para a determinação dos confôrmeros das formas protonadas das moléculas, o campo de força usado foi o *COMPASS*. [2] Para a determinação das cargas de *Mulliken* e dos orbitais HOMO e LUMO foi utilizado o *software* de cálculo quântico DMOL<sup>3</sup>. [3] O teorema do funcional densidade (DFT) foi usado nos cálculos, utilizou-se o funcional de gradiente corrigido (GGA) e o funcional de gradiente corrigido específico BLYP [4, 5], a base utilizada foi a DNP 3.5 (Base numérica duplamente polarizada). Uma Superfície de cobre com os índices de *Miller* (1 1 1) foi modelada a partir de uma célula unitária e esta foi multiplicada de forma que a superfície tivesse uma estrutura atômica da ordem 7x7x3, para maior realidade do modelo, a esta estrutura foi atribuída condições periódicas de contorno. O *software adsorption locator* [6] foi utilizado para calcular a energia de interação, posição e orientação das moléculas de aminoácido nas superfícies simuladas de cobre. A Figura 1 apresenta a estrutura 2D dos aminoácidos estudados.

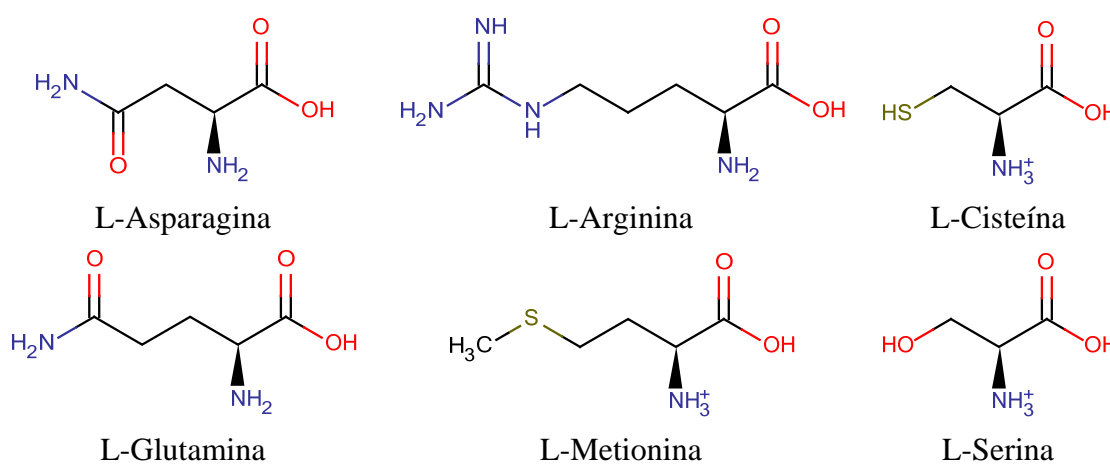


Figura 1: Estrutura 2D dos aminoácidos estudados.

## Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta as curvas de PLP obtidas para o eletrodo de cobre em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, na ausência (Branco) e na presença dos aminoácidos na concentração de 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.

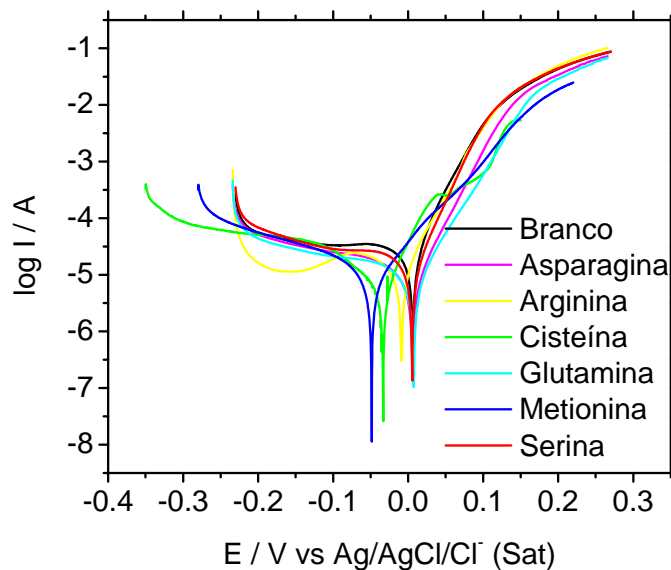


Figura 2: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidos para o cobre em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  na presença e ausência dos diferentes aminoácidos estudados.

Observar neste gráfico que as curvas obtidas são características de materiais que sofrem corrosão generalizada e que a arginina, a cisteína e a metionina apresentaram características de inibidores anódicos, uma vez que as correntes anódicas foram inferiores àquelas observadas na ausência das moléculas. Adicionalmente, estes aminoácidos mostraram deslocamentos nos potenciais de corrosão para valores mais negativos, indicando um possível processo químico na superfície, como por exemplo, a formação de um complexo metálico, como comentado por MATOS J.B. *et. al.* [7] A glutamina, a asparagina e a serina apresentam apenas uma diminuição das correntes de corrosão, indicando uma adsorção física. A Figura 3 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos de cobre na ausência e presença dos aminoácidos em estudo na concentração de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

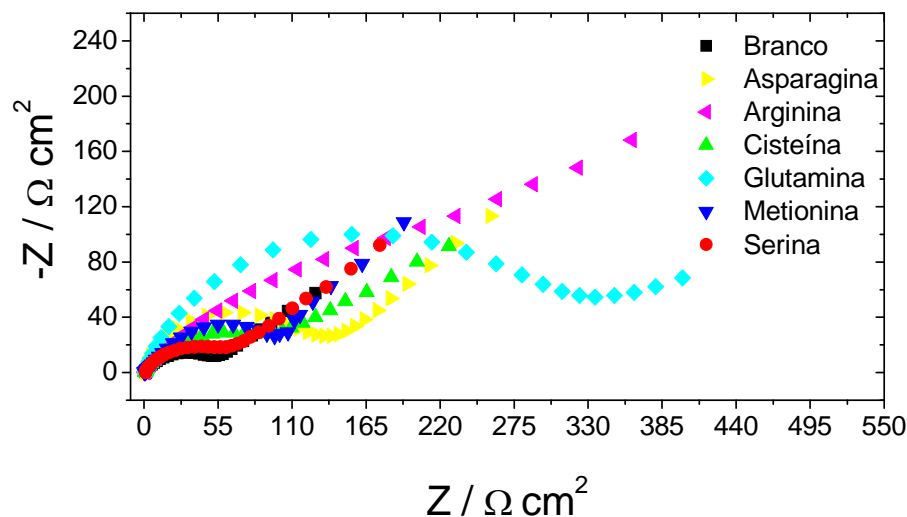


Figura 3: Diagramas de Nyquist obtidos para o cobre em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  na presença e ausência dos diferentes aminoácidos estudados.

Os diagramas de Nyquist do eletrodo de cobre, na presença e na ausência dos inibidores são caracterizados por apresentarem um arco capacitivo na região de alta frequência, associado à transferência de carga na interface eletrodo-solução e uma região linear na faixa de baixa frequência, conhecida como componente de Warburg, associado à difusão das espécies de cobre para a solução. A Tabela 1 apresenta os valores de resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) obtidos nas curvas de Nyquist.

Tabela 1: Valores de  $R_{tc}$  obtidos nos ensaios de EIE.

<b>Inibidor</b>	<b>E.I.% - EIE</b>
Asparagina	68.87
Arginina	86.30
Cisteína	51.54
Glutamina	78.73
Metionina	55.26
Serina	22.58

A Tabela 1 mostra que a arginina e a glutamina apresentam os maiores valores de E.I.%, indicando que o grupo guanidina e amida são de fundamental importância no processo de adsorção. Os diagramas de Nyquist mostram que a eficiência de inibição da reação:  $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$  é dada na seguinte ordem crescente: serina < cisteína < metionina < asparagina < glutamina < arginina.

Para explicar este resultado, foi feito um estudo computacional levando em consideração a interação molécula-superfície. As propriedades moleculares são importantes para serem correlacionadas com a capacidade inibidora. Algumas propriedades importantes são: a energia e distribuição dos orbitais de fronteira (HOMO) e (LUMO), a distribuição populacional de cargas, o momento de dipolo e a dureza molecular, essas propriedades são importantes, pois todas elas estão relacionadas com o caráter elétron doador e/ou elétron aceitador de um composto e, conseqüentemente, a formação de um complexo de transferência de carga. [8] A tabela 2 apresenta algumas das propriedades calculadas para os seis aminoácidos estudados.

Tabela 2: Propriedades eletrônicas calculadas para os aminoácidos.

Propriedade	Asparagina	Arginina	Cisteína	Glutamina	Metionina	Serina
Energia HOMO (Ev)	-13, 624	-10, 907	-10.500	-10, 639	-9.549	-11.244
Energia LUMO (Ev)	-5, 789	-8, 346	-6.201	-5, 488	-5.576	-5.943
M. de dipolo (au)	0, 473	1, 161	1.005	0, 737	1.565	1.768
Dureza global molecular	3.918	1.280	2.150	2, 575	1.986	2.650
$Q_{MULLIKEN}^S$	-- --	-- --	-0,217	-- --	-0,283	-- --
$Q_{MULLIKEN}^O$	-0,229	-- --	-- --	-0,299	-- --	-0,514
$Q_{MULLIKEN}^{NH_2}$	0,061	0,154	-- --	0,099	-- --	-- --
$Q_{MULLIKEN}^{NH1}$	-- --	-0,181	-- --	-- --	-- --	-- --
$Q_{MULLIKEN}^{NH2(2)}$	-- --	0,210	-- --	-- --	-- --	-- --

Pode-se observar que nenhuma das propriedades estudadas segue a tendência experimental de E.I.%, assim, mostrando a necessidade de um estudo da interação dos

aminoácidos com os substratos. A Figura 4 apresenta a localização dos orbitais HOMO para as moléculas de inibidores, este dado mostra-se interessante, pois, de forma geral, tem-se que é por estas regiões da molécula por onde ocorre a adsorção no metal.

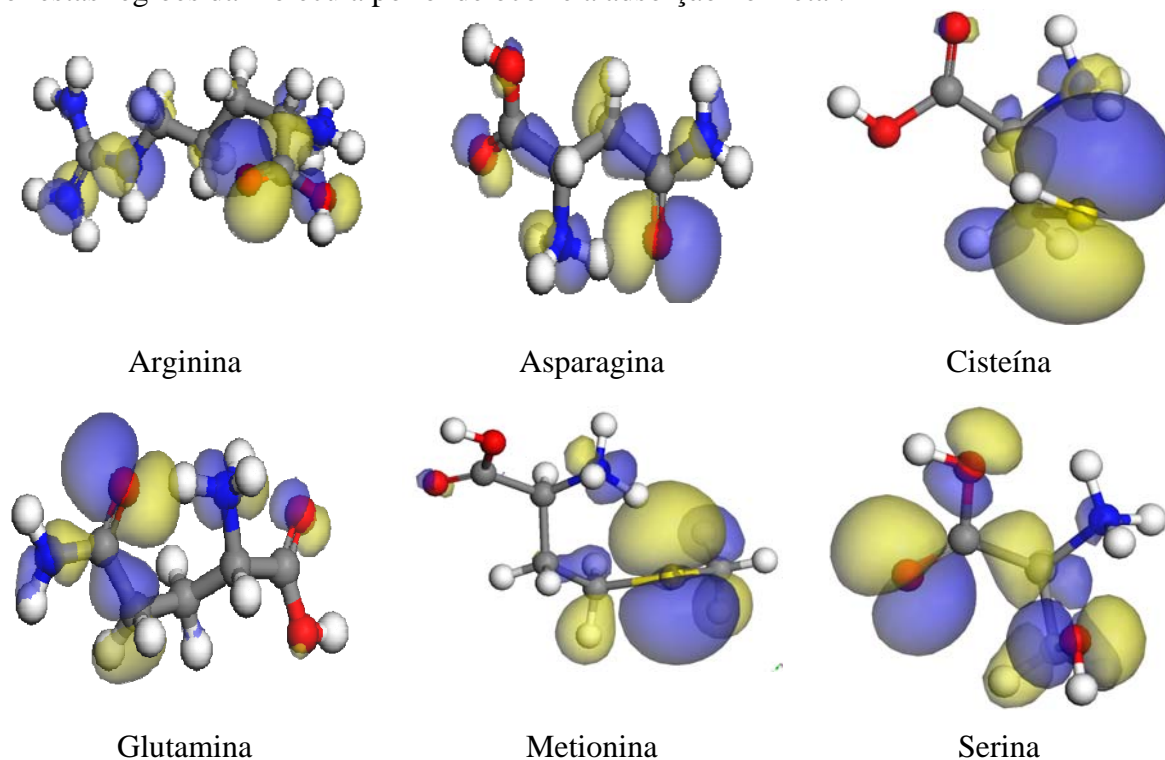
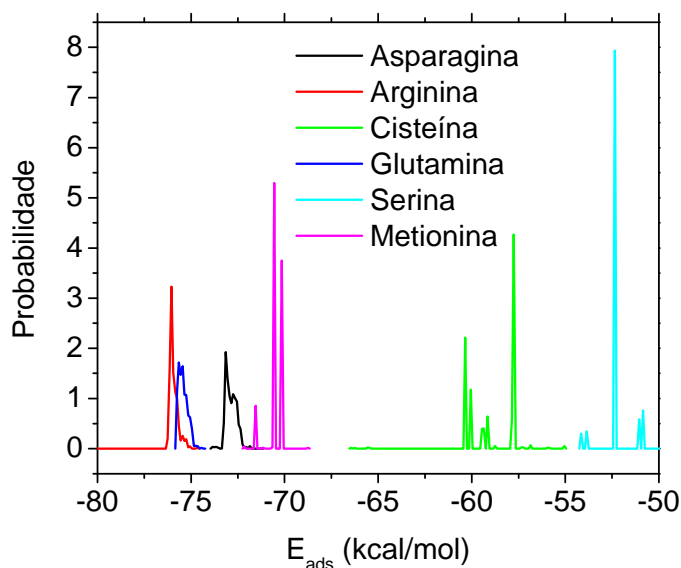


Figura 4: Distribuição dos orbitais HOMO nos inibidores estudados.

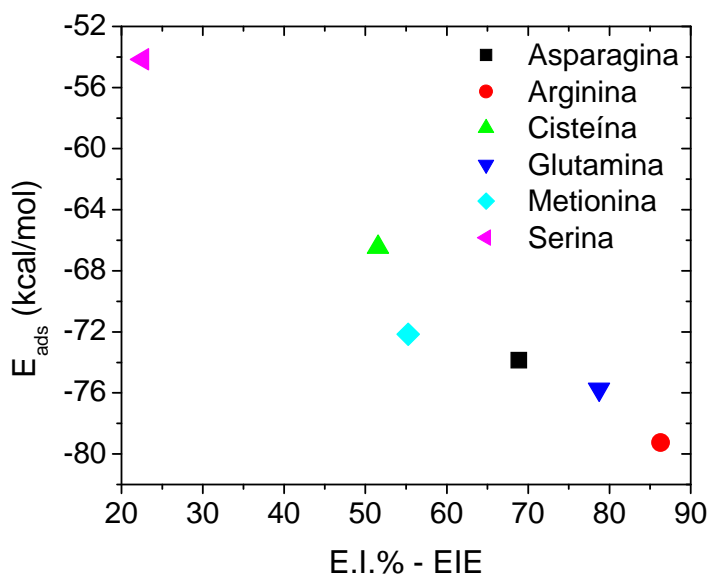
O HOMO está localizado principalmente no átomo de enxofre da cisteína e da metionina, mostrando, assim, a importância do átomo de enxofre no deslocamento do HOMO e promovendo uma adsorção mais seletiva. [9] Para a arginina, a asparagina, a glutamina e a serina o orbital HOMO encontra-se distribuído por toda extensão da molécula, concentrando-se principalmente nos átomos de nitrogênio e oxigênio, indicando que a adsorção destas, dar-se de forma pouco seletiva e em uma orientação onde todos os heteroátomos tendem a interagir diretamente com a superfície metálica.

De forma geral, sabe-se que os inibidores orgânicos agem formando um filme inibidor adsorvido à superfície metálica, logo, quanto menor a energia de interação desta camada com o metal, mais eficiente este será frente ao controle da corrosão, assim, modelou-se uma superfície de cobre com os índices de Miller (1 1 1) multiplicando uma célula unitária, de forma que a superfície possuísse as dimensões  $7 \times 7 \times 3$  e uma caixa de vácuo de  $25 \text{ \AA}$  acima da superfície. Para não se limitar a uma pequena superfície, foram impostas condições periódicas de contorno. O método de Monte Carlo, por tratar o sistema com modelos estatísticos, fornece uma distribuição de probabilidade de energia de adsorção. Na Figura 5 é apresentada esta distribuição para os inibidores em interação com a superfície metálica.



**Figura 5:** Distribuição da probabilidade de energia de adsorção dos aminoácidos com a superfície.

Observa-se que os dados de energia de adsorção apresentam coerência com os valores de eficiência obtidos experimentalmente. Pelos valores de energia de adsorção observados, tem-se que a interação dos aminoácidos com a superfície de cobre é dada por um processo de quimissorção, ou seja, a molécula é capaz de modificar a superfície do metal e apresenta uma forte interação com o substrato. [10] Observa-se que existe uma distribuição bem definida nas energias de adsorção das moléculas de estudo, não deixando ambiguidades na especificação do inibidor. A Figura 6 mostra a relação entre a eficiência de inibição experimental e a energia máxima de adsorção calculada.



**Figura 6:** Relação entre a energia máxima de adsorção calculada e à eficiência de inibição obtida a partir das curvas EIE para a superfície de cobre.

As energias calculadas por esta simulação apresentaram uma tendência onde a ordem crescente da energia de interação é: serina < cisteína < metionina < asparagina < glutamina < arginina, indicando concordância com os dados experimentais. Observa-se que existe uma tendência linear entre os valores obtidos computacionalmente e os resultados empíricos, mostrando assim, que o modelo proposto consegue representar bem o problema estudado.

### Conclusões

Nos ensaios de corrosão, os aminoácidos apresentaram eficiências de inibição significativas, na PLP pode-se observar o deslocamento do potencial de corrosão para os aminoácidos que apresentam enxofre em sua estrutura, indicando a possível formação de complexos metálicos na superfície do eletrodo, para os demais inibidores, houve apenas uma variação na corrente de corrosão, mostrando que as moléculas de estudo inibem a cinética de oxidação do cobre. Na EIE temos que a ordem de eficiência das moléculas é: serina < cisteína < metionina < asparagina < glutamina < arginina.

As propriedades moleculares calculadas, não mostram correlação com os dados empíricos, entretanto, as energias de interação molécula-superfície, reforçaram as informações obtidas experimentalmente e mostram-se capazes de reproduzir os resultados eletroquímicos.

A química teórica quando aplicada no modelo que melhor representa o problema estudado, pode ser uma ferramenta muito eficiente para explicar, reforçar e descrever as informações experimentais.

### Referências bibliográficas

- [1] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, Oxford Science Publications (1987).
- [2] H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102 (38), p. 7338–7364, 1998
- [3] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 113, 7756 (2000).
- [4] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
- [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, 786 (1988).
- [6] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd Edition, Academic Press: San Diego (2002).
- [7] MATOS J.B., PEREIRA L.P., AGOSTINHO S.M.L., BARCIA O.E., CORDEIRO G.G.O., D'ELIA E., *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, vol. 570, p. 91 – 94, 2004.
- [8] Honório, K. M.; da Silva, A. B. F.; *Int. J. Quant. Chem.* **2003**, 95, 126.
- [9] FANG, J., Li J. *J. of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 593, p. 179 – 185, 2002.
- [10] AIROLDI, C., FARIAS, R. F. de. *Quím. Nova*, vol. 23, n. 4, 2000.