

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

ALDEN DELUNARDO DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO DERIVADOS DO
EXTRATO *CHLOMOLAENA ODORATA L*

VOLTA REDONDA
2021

ALDEN DELUNARDO DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO DERIVADOS DO
EXTRATO *CHLOMOLAENA ODORATA L*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes
Co Orientadora: Dra. Ana Paula Martinazzo

Volta Redonda, RJ
2021

Ficha Catalográfica a ser elaborada pela Biblioteca da EEIMVR/UFF

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D111e Da silva, Alden Delunardo
ESTUDO TEÓRICO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO DERIVADOS DO
EXTRATO CHLOROMOLLAENA ODORATA L / Alden Delunardo Da silva ;
Lilian Weitzel Coelho Paes, orientadora ; Ana Paula
Martinazzo, coorientadora. Volta Redonda, 2021.
88 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PGTA.2021.m.04644023795>

1. TFD. 2. Inibidores verdes de corrosão. 3. Flavonas. 4.
Flavononas. 5. Produção intelectual. I. Coelho Paes, Lilian
Weitzel, orientadora. II. Martinazzo, Ana Paula,
coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.
Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

ALDEN DELUNARDO DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO DERIVADOS DO
EXTRATO *CHLOMOLAENA ODORATA* L

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Aprovada em de de 2021.

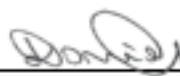
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes – UFF
Orientadora



Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva – UFF



Prof. Dr. Daniel Garcez Santos Quattrociochi – UFMT

Volta Redonda
2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter iluminado o meu caminho; a minha mãe, Marilda Delunardo da Silva, por ter propiciado a realização deste sonho; a meu pai, Luiz Carlos da Silva (*in memorian*), que me apoiou em todas as minhas escolhas e que apesar de todas as dificuldades, me ajudaram nos momentos em que você se considera sozinho, que serviram ao meu crescimento e ao meu filho, Lucca Machado da Silva, por seu meu Norte e porto seguro.

Às minhas orientadoras Lilian Weitzel Coelho Paes que me propôs esse trabalho confiou em mim para poder apresentar junto ao colegiado da UFF a possibilidade de integralizar as disciplinas e teve paciência para explicar, repetidas vezes, inúmeros questionamentos relacionados ao projeto e à química computacional em geral. Conhecimento e reconhecimento que levarei para a vida e Ana Paula Martinazzo, por todo ensinamento e a todos os meus amigos que me apoiaram nos momentos mais difíceis.

A todos os professores e colegas das aulas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, por proporcionar conhecimento compartilhado.

À Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, representada pelos meus gestores, , que compreenderam a importância do aprendizado contínuo e poder assim apoiar o momento em que atuei em duas frentes distintas e complementares, durante este período tão importante da minha carreira.

Também sou infinitamente grato às todos que me ajudaram de algum modo da elaboração da pesquisa a sua conclusão, e a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho se tornasse uma realidade.

Importante, em verdade, é o homem que está na arena, com a face coberta de poeira, suor e sangue; que luta com bravura, erra e, seguidamente, tenta atingir o alvo. É aquele que conhece os grandes entusiasmos, as grandes devoções e se consome numa causa justa. É aquele que, no sucesso, melhor conhece o triunfo final dos grandes feitos e que, se fracassa, pelo menos falha ousadamente, de modo que o seu lugar jamais será entre as almas tímidas, que não conhecem nem a vitória, nem a derrota.

Theodore Roosevelt

RESUMO

O aço é amplamente utilizado em equipamentos industriais e para muitos produtos manufaturados, onde está exposto a ambientes corrosivos. A maioria das indústrias utilizam inibidores sintéticos, que são eficazes na redução da corrosão, mas são também tóxicos e persistentes. Isto levou a regulamentações mais rigorosas e, portanto, há necessidade de se pesquisar outras fontes para a síntese de inibidores que possa reduzir o impacto ambiental, assegurando a função inibidora. Dessa forma, no presente projeto derivados de flavanonas e flavonas do extrato da *Chlomolaena Odorata L* foram selecionados com a finalidade de comparar os parâmetros quânticos calculados, com a eficiência de inibição dessas moléculas. Os cálculos computacionais foram realizados com a finalidade de encontrar uma relação entre as propriedades eletrônicas e estruturais com a eficiência da inibição. Utilizando o método do Teoria Funcional da Densidade (TFD) com o funcional B3P86 associado aos modelos de solvatação (CPCM), aliado ao conjunto de bases 6-311G (d,p) para os inibidores orgânicos e Lanl2dz para os átomos de ferro que foram utilizados para calcular as propriedades geométricas, propriedades eletrônicas e parâmetros de eficiência de inibição, em sua geometria de equilíbrio. Os parâmetros químicos quânticos calculados correlacionados com a eficiência de inibição são, o orbital molecular ocupado mais alto (*HOMO*), o orbital molecular desocupado mais baixo (*LUMO*), a diferença de energia (ΔE), o momento dipolo (μ), a maciez (σ), a dureza (η), a fração de elétrons transferidos (ΔN), a eletrofilicidade (ω). Os índices de reatividade local foram analisados através da função Fukui. Os resultados mostraram que o 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona comparado a todas as demais moléculas estudadas é um excelente candidato para a síntese de um inibidor de corrosão e é provável que adsorva fortemente na superfície do aço, resultando numa melhor proteção na superfície contra a corrosão.

Palavras-chave: TFD, Inibidores verdes de corrosão, Flavonas, Flavanonas

ABSTRACT

Mild steel is widely used in industrial equipment and for many manufactured products where it is exposed to corrosive environments. Most industries use synthetic inhibitors, which are effective in reducing corrosion, but are also toxic and persistent. This has led to stricter regulations and therefore there is a need to research other sources for the synthesis of inhibitors that can reduce the environmental impact while ensuring the inhibitor function. Thus, in the present project flavanone and flavone derivatives from *Chlomolaena Odorata L* extract were selected in order to compare the calculated quantum parameters with the inhibition efficiency of these molecules. The computational calculations were performed in order to find a relationship between electronic and structural properties with inhibition efficiency. Using the Density Functional Theory (DFT) method with the B3P86 functional associated with solvation models (CPCM), coupled with the 6-311G (d,p) basis set for the organic inhibitors and Lanl2dz for the iron atoms that were used to calculate the geometrical properties, electronic properties, and inhibition efficiency parameters, in their equilibrium geometry. The calculated quantum chemical parameters correlated to the inhibition efficiency are, the highest occupied molecular orbital (*HOMO*), the lowest unoccupied molecular orbital (*LUMO*), the gap energy (ΔE), the dipole moment (μ), the softness (σ), the hardness (η), fraction transferred electrons (ΔN), electrophilicity (ω). The local selectivity and reactivity have been analyzed through the Fukui function. The results showed that 5,3-dihydroxy 7,4-dimethoxy flavanone compared to all the other molecules studied is an excellent candidate for the synthesis of a corrosion inhibitor and is likely to adsorb strongly on the steel surface, resulting in better surface protection against corrosion.

Key words: DFT, Green Corrosion Inhibitors, Flavones, Flavanone

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produto Interno Bruto e Densidade Econômica dos Municípios.....	20
Figura 2 - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona	26
Figura 3 - 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona	26
Figura 4 - 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona.....	26
Figura 5 - 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona	26
Figura 6 - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona	26
Figura 7 - Processo Termodinâmico da Corrosão	28
Figura 8 -Processo de Corrosão do Ferro	29
Figura 9 – Constituintes da película de oxidação de ferro	30
Figura 10 - Diagrama esquemático representando o mecanismo de adsorção na superfície do metal	31
Figura 11 - Exemplos de inibidores com eficiência superior a 85% no aço carbono em concentração 1,0M de HCl	32
Figura 12 - Estrutura otimizada molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	56
Figura 13 - Estrutura otimizada molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	56
Figura 14 - Estrutura otimizadas Molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	56
Figura 15 - Estrutura otimizadas Molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	57
Figura 16 - Estrutura otimizadas Molécula V – 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	57
Figura 17 - Estrutura otimizadas Molécula VI – 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	57
Figura 18 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p).....	62

Figura 19 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p).....	62
Figura 20 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)	63
Figura 21 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p).....	63
Figura 22 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula V – 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p).....	63
Figura 23 - Diagrama de contorno <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> da Molécula VI – 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)	64
Figura 24 - Estrutura otimizada da molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)	73
Figura 25 - Estrutura otimizada da molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)	74
Figura 26 - Estrutura otimizada da molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)	74
Figura 27 - Estrutura otimizada da molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)	74
Figura 28 - Estrutura otimizada da molécula V – 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p).....	75
Figura 29 - Estrutura otimizada da molécula VI – 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)	75
Figura 30 - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona	78

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação global da corrosão do Ferro	29
Equação 2 - Semirreação de oxidação do Ferro	29
Equação 3 - Semirreação de redução do oxigênio em meio aquoso	29
Equação 4 - Reação de oxirredução	29
Equação 5 - Oxidação do Ferro da 2ª etapa.....	29
Equação 6 - Redução do Oxigênio da 2ª etapa.....	30
Equação 7 - Reação de Oxirredução da 2ª etapa	30
Equação 8 - função da densidade de probabilidade eletrônica, ρ	39
Equação 9 - Funcional de densidade	40
Equação 10 - Funcional de densidade reescrita.....	40
Equação 11 - Função de Fukui	42
Equação 12 - Função de Fukui correspondente a um ânion	42
Equação 13 - Função de Fukui correspondente a um cátion	42
Equação 14 - Função de Fukui com comportamentos específicos.....	43
Equação 15 - Função de Fukui condensada.....	43
Equação 16 - Maciez local dos átomos	44
Equação 17 - Diferença entre as energias dos orbitais de fronteira.....	46
Equação 18 - Afinidade eletrônica	46
Equação 19 - Energia de ionização.....	46
Equação 20 - Derivada parcial da energia – E em relação ao número de elétrons.....	47
Equação 21 - Eletronegatividade.....	47
Equação 22 - Dureza Global.....	48
Equação 23 - Dureza Global Com Base na Aproximação.....	48

Equação 24 - Maciez Global	49
Equação 25 - Fração de elétrons transferidos.....	49
Equação 26 - Índice de eletrofilicidade	50
Equação 27 - Momento de dipolo.....	51
Equação 28 - Energia de Adsorção.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos Inibidores	36
Tabela 2 - Comprimento de ligação das estruturas (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona. com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente).	58
Tabela 3 - Ângulo de ligação das estruturas (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona.com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente)	59
Tabela 4 - Parâmetros quânticos das estruturas em solvente gasoso (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona.	61
Tabela 5 - Parâmetros quânticos das estruturas em meio ácido - HCl (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona.	61
Tabela 6 - Valores quânticos do substrato	65
Tabela 7 - Função de Fukui da Molécula I (5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	66
Tabela 8 - Função de Fukui da Molécula II (5-6-7-4-tetrametoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	67
Tabela 9 - Função de Fukui da Molécula III (4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	68

Tabela 10 - Função de Fukui da Molécula IV (5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	69
Tabela 11 - Função de Fukui da Molécula V (5,7,3,4-tetrahidroxi flavona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	70
Tabela 12 - Função de Fukui da Molécula VI (5,7-dihidroxi -4'-metoxiflavona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	71
Tabela 13 - Sítios mais suscetíveis para ataque nucleofílico - Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.	72
Tabela 14 - Sítios mais suscetíveis para ataque eletrofílico - Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso	72
Tabela 15 - Valor da energia de adsorção do ferro nas moléculas I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso	73
Tabela 16 - Comprimento de ligação das estruturas (Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona) adsorvida ao ferro. com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Afinidade eletrônica
P	Densidade de probabilidade eletrônica
ΔE	Diferença entre as energias dos orbitais de fronteira
H	Dureza global
ω	Eletrofilicidade
χ	Eletronegatividade
E_{inibidor}	Energia da molécula
E_{ads}	Energia de adsorção
$E_{\text{inibidor/substrato}}$	Energia do inibidor adsorvido
E_{HOMO}	Energia do orbital <i>HOMO</i>
E_{LUMO}	Energia do orbital <i>LUMO</i>
$E_{\text{substrato}}$	Energia do substrato
ΔN	Fração de elétrons transferidos
$f_{\text{(r)}}$	Função de Fukui
B3P86	Correlação funcional de densidade híbrido de 3 parâmetros de Beck com Perdew 86.
LanL2DZ	Correlação de funções de base Los Alamos National Laboratory 2-double-z (<i>Effective Core Potential</i>).
KS	Khon-Sham
σ	Maciez global
CPCM	Método de solvatação implícito (Conductor <i>Polarizable Continuum Model</i>)

HF	Método de Hartree-Fock
μ	Momento do dipolo
PCM	Modelo de Contínuo Polarizável (<i>Polarizable Continuum Model</i>)
<i>HOMO</i>	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
<i>LUMO</i>	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
I	Potencial de ionização
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
TFD	Teoria do funcional de densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1	CORROSÃO.....	27
3.2	CORROSÃO NO SUBSTRATO DE FERRO	29
3.3	INIBIDORES DE CORROSÃO ORGÂNICOS	31
3.4	TIPOS DE INIBIDORES	36
3.4.1	INIBIDORES ANÓDICOS.....	36
3.4.2	INIBIDORES CATÓDICOS.....	37
3.4.3	INIBIDORES ORGÂNICOS/ ADSORÇÃO	37
3.5	ASPECTOS MOLECULARES DE INIBIÇÃO.....	37
3.6	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (TFD)	39
3.7	FUNÇÕES DE BASE.....	41
3.8	FUNÇÃO DE FUKUI E MACIEZ LOCAL	42
3.9	MÉTODO DE SOLVATAÇÃO IMPLÍCITO (CPCM).....	44
3.10	PARÂMETROS QUÂNTICOS	45
3.10.1	ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA	45
3.10.2	ELETRONEGATIVIDADE E POTENCIAL QUÍMICO	47
3.10.3	DUREZA E MACIEZ GLOBAIS.....	48
3.10.4	A FRAÇÃO DE ELÉTRONS TRANSFERIDOS (ΔN)	49
3.10.5	ÍNDICE GLOBAL DE ELETROFILICIDADE	50
3.10.6	MOMENTO DE DIPOLO.....	51

3.11	ENERGIA DE ADSORÇÃO.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	PARÂMETROS GEOMÉTRICOS	55
5.2	FREQUÊNCIA	60
5.3	PARÂMETROS QUÂNTICOS	60
5.4	FUNÇÃO DE FUKUI E MACIEZ LOCAL	66
5.4.1	FASE GÁS	66
5.5	ENERGIA DE ADSORÇÃO.....	72
6	CONCLUSÃO	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Todo segmento industrial tem suas instalações construídas sobre estruturas metálicas. Por essa razão, a corrosão é um fenômeno que deve ser levado em consideração, pois irá acarretar despesas decorrentes da substituição das estruturas e dos equipamentos, seja por reparo, desgaste ou sucateamento. (GENTIL, 2014).

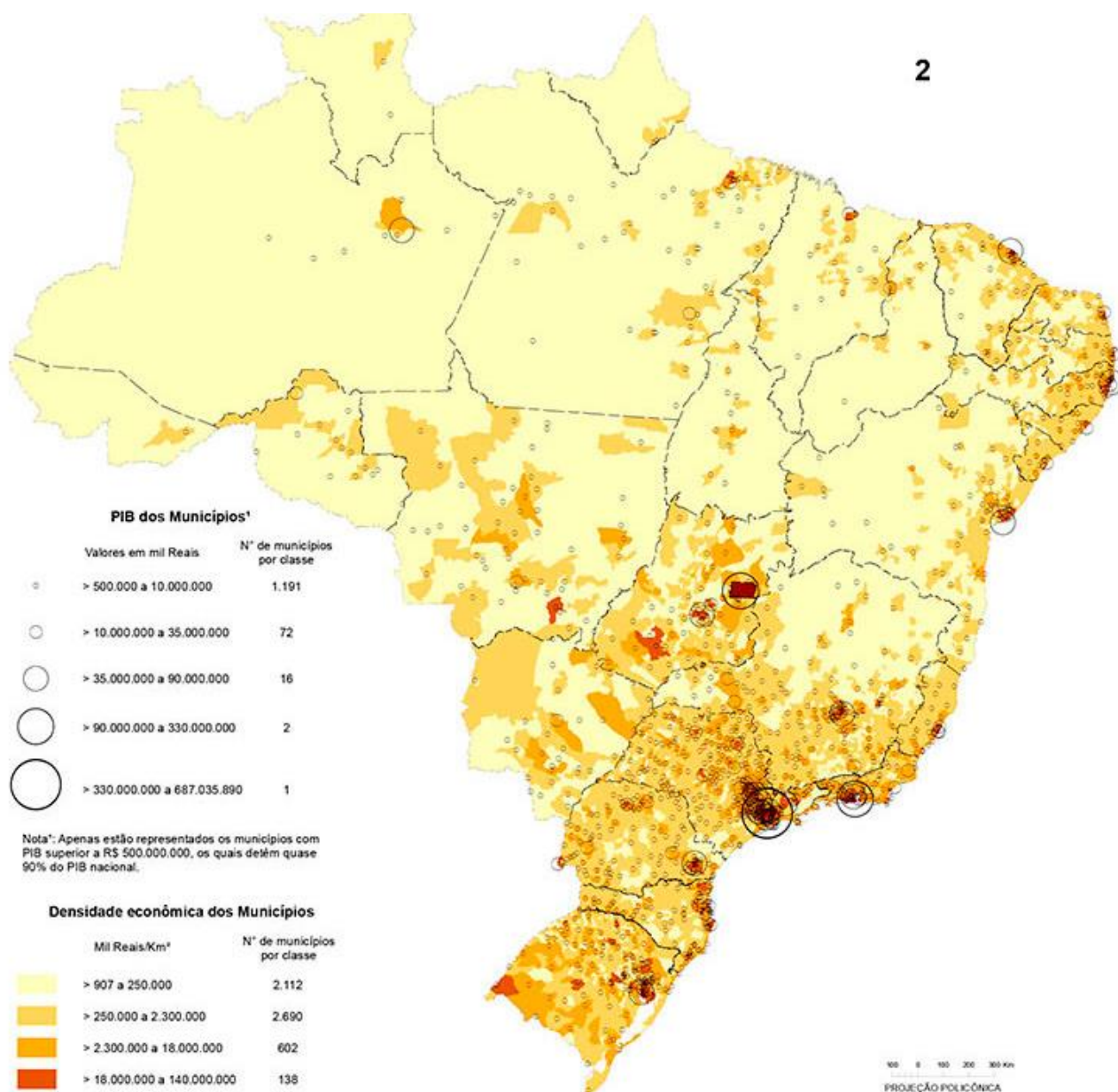
A reação de corrosão ocorre normalmente de maneira espontânea com características químicas, eletroquímicas ou eletrolíticas fazendo com que seja alterado as características físicas e químicas das peças metálicas impactando a sua efetiva aplicação e funcionalidade.

Esse é um problema global que apresenta impactos financeiros principalmente nos países industrializados sejam eles desenvolvidos ou em desenvolvimento, em toda a cadeia industrial – inspeção, reparos e substituição de peças danificadas pela corrosão (HOU et al., 2017; KOCH, 2017; KOCH et al., 2005).

A corrosão de metais é um sério desafio que tem afetado fortemente a economia mundial. O custo anual global da corrosão foi estimado em US \$ 2,5 trilhões em 2016 e a expectativa é de que esse custo aumente, uma vez que o mundo está testemunhando o avanço tecnológico (UMOREN et al., 2019).

No Brasil há um ponto singular: o dano é maior nas áreas litorâneas, onde os níveis de corrosão podem ser até 150 vezes superiores aos da zona rural (referência) e, como o país apresenta uma extensão litorânea de mais de 7 mil km, o impacto é bastante significativo. Levando em conta que os municípios brasileiros localizados na faixa litorânea concentram a maior parte do PIB e que a grande parte da população se encontra na faixa litorânea (GENTIL, 2014; GONZAGA et al., 2015), consegue-se ter uma ideia de como esse fenômeno se torna relevante para a economia.

Figura 1 - Produto Interno Bruto e Densidade Econômica dos Municípios



Fonte: GONZAGA et al.(2015)

As perdas de material e as consequências da corrosão têm um preço tão alto que o valor estimado é de 4% do PIB. No Brasil, o valor chegou a R\$ 236 bilhões em 2015. Como o país tem uma costa litorânea de mais de 7mil quilômetros e a densidade urbana está fortemente associada a esta região, os impactos são significativos (SANTO; RODRIGUES, 2017).

O processo de corrosão tem um elevado impacto econômico, ambiental e de segurança na sociedade, que pode ser quantificado por meio da análise dos seus custos diretos e indiretos (DARIVA; GALIO, 2014). Os custos diretos são os custos atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços, e estão relacionados com:

- Seleção de materiais mais resistentes e aumentos de espessuras;
- Utilização de revestimentos, inibidores de corrosão, técnicas eletroquímicas;
- Inspeção, manutenção e reparação;
- Controle das condições ambientais e
- Perdas de produtividade.

Os custos indiretos são os não pagos pelos donos ou operadores e frequentemente ignorados, relacionados com:

- Impacto no ambiente, na qualidade da água e do ar;
- Preservação de monumentos;
- Segurança das pessoas e bens;
- Saúde pública e
- Sustentabilidade dos recursos naturais.

A corrosão poderia ser facilmente atenuada com tecnologias já existentes para a proteção de estruturas metálicas. Essa proporção de ganho em relação aos investimentos na aplicação reduziria o impacto na economia em aproximadamente 25%. (SANTO; RODRIGUES, 2017).

Corrosão pode ser definida como a interação (reação eletroquímica) de um metal com o ambiente circundante, causando uma deterioração lenta, constante e irreversível do metal, em propriedades físicas e químicas. Causam perdas materiais e econômicas muito importantes devido à perda parcial ou total de equipamentos e estruturas, gerando paradas para reparo de plantas e substituição de máquinas (BRYCKI et al., 2018).

Os fatores que podem causar corrosão são identificados como:

- Físico;
- Químico;
- Eletroquímico e
- Microbiológico;

O aumento da vida útil das obras com a utilização de sistemas de proteção contra corrosão vem na esteira da evolução do setor na busca de menor impacto ao meio ambiente.

Nesse cenário, surge a necessidade dos inibidores de corrosão que são adicionados em um ambiente corrosivo para atrasar ou diminuir o processo de corrosão na superfície exposta, para ser um meio economicamente viável para proteção das estruturas metálicas (SANTO; RODRIGUES, 2017).

Esse processo de inibição pode ser efetuado por compostos inorgânicos ou orgânicos, podendo ser diferenciados pela sua natureza química, ou o seu mecanismo de proteção. Todo esse processo tem a função de bloquear os locais de corrosão potencializando a adsorção, fazendo com que a vida útil da peça seja prolongada (QURASHI; SARDAR, 2003).

Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão estão baseados na formação de uma barreira ou filme na superfície do material, que impede ou retarda as reações de corrosão, e a alteração do meio corrosivo, tornando-o menos agressivo.

Recentemente há um interesse muito grande em inibidores de corrosão orgânicos. Isso ocorre devido a interesses econômicos, pois eles podem apresentar boa solubilidade, baixa toxicidade com uma boa eficiência em meios ácidos (AHMED et al., 2018; GOYAL et al., 2018; KANOJIA; SINGH, 2005) e se relacionam com o substrato metálico criando um filme protetor protegendo o metal do ambiente causador da corrosão. A eficiência do inibidor está relacionada às propriedades físico-químicas e no modo como o inibidor interage com o metal a ser protegido e o meio agressivo.

Os inibidores orgânicos, em geral, são classificados como inibidores de adsorção, pois têm como fator primordial a sua adsorção na superfície do material. No entanto, a maioria dos inibidores de corrosão são produtos químicos sintéticos, caros e muito perigosos para o meio ambiente. Portanto, é desejável obter inibidores ambientalmente seguros, conhecidos como inibidores verdes. Podemos encontrar na literatura vários artigos sobre as avaliações de inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis (ATING et al.,

2010; NETO et al., 2019; NNAJI; OBI-EGBEDI; OKOYE, 2014; OKAFOR et al., 2008; SANTOS et al., 2017; SHARMA et al., 2010).

Como a maioria dos produtos naturais é atóxica, biodegradável e prontamente disponível em abundância, várias partes de sementes, frutas, folhas, flores etc. foram usadas como inibidores de corrosão. Dessa forma, ocorre um grande desenvolvimento relacionado aos estudos referentes aos inibidores ambientalmente amigáveis (RAJA; SETHURAMAN, 2008).

A eficiência da inibição está intimamente relacionada à habilidade de adsorção dos inibidores e propriedades moleculares para diferentes tipos de compostos orgânicos. O poder da inibição depende da estrutura molecular do inibidor (BRESTON, 1952), na qual há a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons de um composto orgânico inibidor para a superfície metálica (adsorção química). Assim, esses compostos orgânicos constituem excelentes inibidores de corrosão. Eles podem doar elétrons para orbital desocupado da superfície do metal para formar ligações covalentes coordenadas e aceitar elétrons da superfície do metal usando seu orbital antiligante para formar ligações de realimentação.

A investigação das propriedades de compostos químicos por princípios quânticos está em constante crescimento e tem sido amplamente utilizada como ferramenta adotada por vários grupos de pesquisa (AL-FAKIH; ABDALLAH; AZIZ, 2019; GUO et al., 2017b; ÖZKIR et al., 2013) para o estudo do mecanismo de inibição de corrosão, buscando avaliar a correlação entre a eficiência dos inibidores e suas propriedades estrutural e eletrônica.

Dentro desse contexto a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) se torna muito útil para o desenvolvimento de novos critérios para racionalizar, prever e compreender diversos aspectos dos processos químicos. Vários conceitos químicos são amplamente utilizados como descritores de reatividade química e aparecem naturalmente dentro da TFD (PARR; PEARSON, 1983; SANDERSON, 1952).

Além desses parâmetros, a função de Fukui (PARR; YANG, 1984) é de grande valia para análise de sítios reativos, e foi utilizada com sucesso para vincular a eficiência da inibição da corrosão aos níveis de energia dos orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO* para alguns tipos de compostos orgânicos.

Dentre os inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis, destacam-se os flavonoides, sendo estes amplamente distribuídos pelas plantas e dão às flores e frutos de

muitas plantas cores vibrantes. Os flavonoides são moléculas polifenólicas solúveis em água que contêm 15 átomos de carbono.

A regulamentação da União Europeia para melhorar a proteção da saúde humana e do ambiente face aos riscos que podem resultar dos produtos químicos - REACH, que é a sigla inglesa para a expressão Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos promove métodos alternativos para a avaliação dos perigos das substâncias químicas que cause toxicidade aos seres humanos e o meio ambiente. Uma maneira de reduzir o impacto ambiental e proteger a superfície metálica de agentes oxidantes é o uso de inibidores “verdes”. Neste trabalho investigaremos com cálculos do tipo Teoria do Funcional da Densidade (TFD) interação de derivados da Flavonona e da Flavona (figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7) obtidos a partir do extrato *Chlomolaena Odorata L* (OBOT; EBENSO; GASEM, 2012), com o ferro metálico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar através do método TFD seis moléculas presentes no extrato *Chlomolaena Odorata L* onde quatro são flavononas e duas flavonas, e correlaciona-las com parâmetros teóricos fundamentais de inibidores de corrosão.(NARAYANASAMY et al., 2009; REKKAB et al., 2012a)

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

O objetivo específico deste trabalho é investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de seis moléculas presentes no extrato *Chlomolaena Odorata L* onde quatro pertence à função flavononas e as duas outras à função flavonas utilizando o funcional e base B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e por meio do CPCM (solvente - HCl) para as moléculas isoladas e a base Lanl2dz para o átomo de ferro nos cálculos de adsorção.

As moléculas presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L*. são apresentadas nas figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7, eles são compostos orgânicos heterogêneos contendo oxigênio e anel aromático em suas estruturas moleculares. Esses elementos foram relatados como eficientes inibidores de corrosão.

Flavonas presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L*

Figura 2 - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona

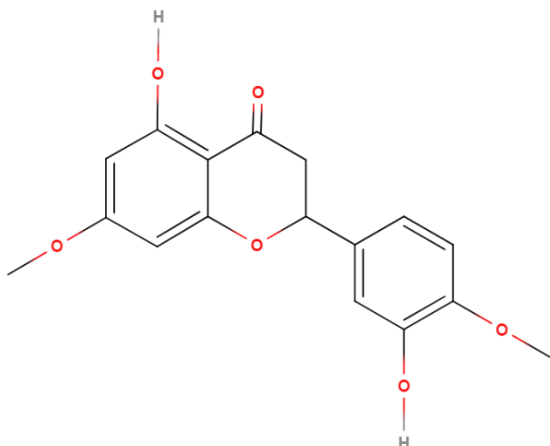


Figura 3 - 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona

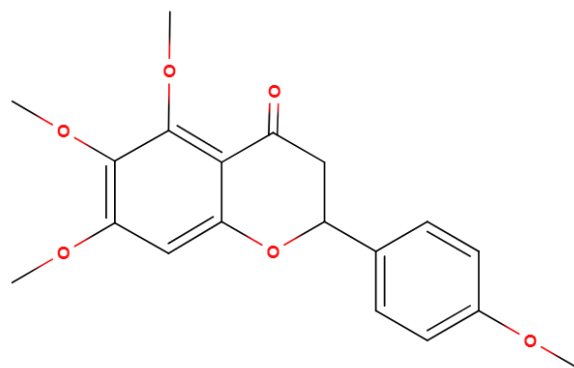


Figura 4 - 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona

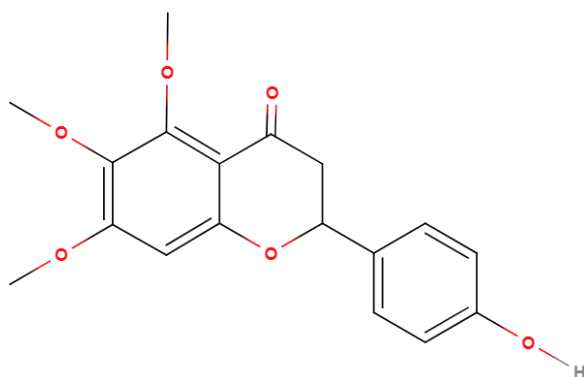
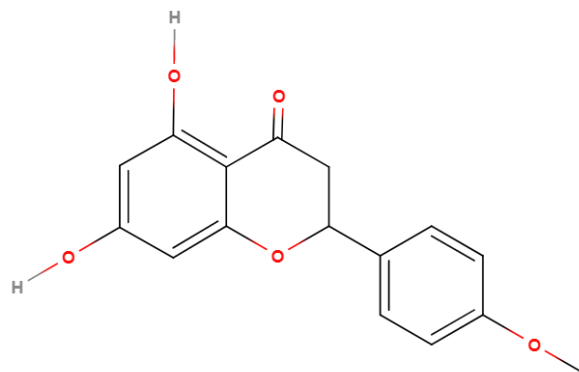


Figura 5 - 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona



Fonte: I.B. OBOT ZUHAIR M. GASEM(2012)

Flavonas presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L*

Figura 6 - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona

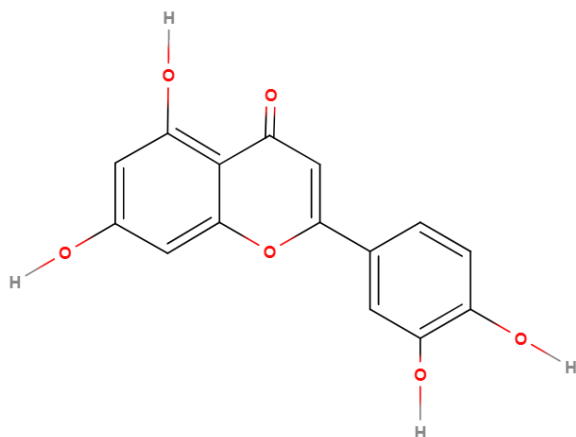
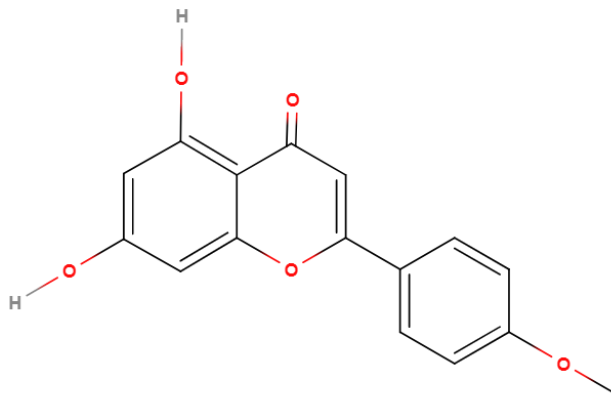


Figura 7 - 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona



Fonte: adaptado de I.B. OBOT ZUHAIR M. GASEM(2012)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

O processo de corrosão é a deterioração de materiais, em geral metálicos, por meio de um agente oxidante ou meio corrosivo com reações químicas ou eletroquímicas associadas ou não a esforços mecânicos. É importante observar a formação de um produto oriundo desse processo sobre a superfície metálica. Nos metais são comumente chamados de ferrugem (GENTIL, 2014).

Dessa forma, a corrosão de metais pode ser definida como a deterioração das propriedades desejadas de determinados metais com certos elementos que se encontram presentes no ambiente, sendo algo normal e inevitável (UMOREN et al., 2019).

Quando uma corrente elétrica circula por meio de um determinado sistema metálico podem ocasionar, então, transformações químicas irreversíveis como é o evento do processo identificado durante a corrosão metálica onde o sistema determinando busca atingir o equilíbrio (TICIANELLI, 2013).

As reações eletroquímicas envolvem a transferência de elétrons na interface (ou eletrólito), que é o meio no qual ocorre o processo de corrosão. Essa interface pode ser o ar atmosférico, a umidade do solo, um meio solvente como a água ou ácido, que quando em contato com o metal causam reações de oxidação-redução atacando a superfície metálica que ocasiona a degradação (CARDOSO et al., 2005).

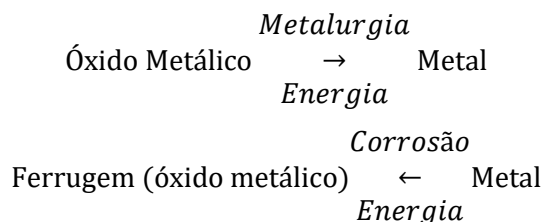
Os metais altamente reativos têm a tendência de serem corroídos em uma maior extensão do que os menos reativos que exigem um meio oxidante mais forte. A temperatura e o pH também podem impactar na taxa de corrosão dos metais (UMOREN et al., 2019).

O processo de corrosão dos metais é um fenômeno espontâneo frequente na natureza, que pode ser causado por diversos fatores como por exemplo: o processo de desgaste por atrito, por erosão ou por outros fatores mecânicos. Porém, há também os processos de oxidação química dos elementos metálicos (TICIANELLI, 2013).

A superfície metálica atua como um agente redutor e o meio corrosivo como um agente oxidante. As semirreações de oxidação e redução acontecem na superfície (interface – ponto de contato entre as espécies envolvidas no processo redox) (GENTIL, 2014).

O processo de corrosão é um fenômeno de reações químicas que ocorrem de forma heterogênea ou por meio de reações eletroquímicas na superfície do substrato metálico no meio corrosivo. Os metais estão, geralmente, presentes na natureza como compostos metálicos (óxidos). A metalurgia faz com que óxido de metal receba uma grande carga de energia para a produção do aço, e o processo de corrosão é um processo termodinâmico que busca fazer com que o material volte ao seu estado fundamental (GENTIL, 2014).

Figura 7 - Processo Termodinâmico da Corrosão



Fonte : Adaptado de GENTIL (2014).

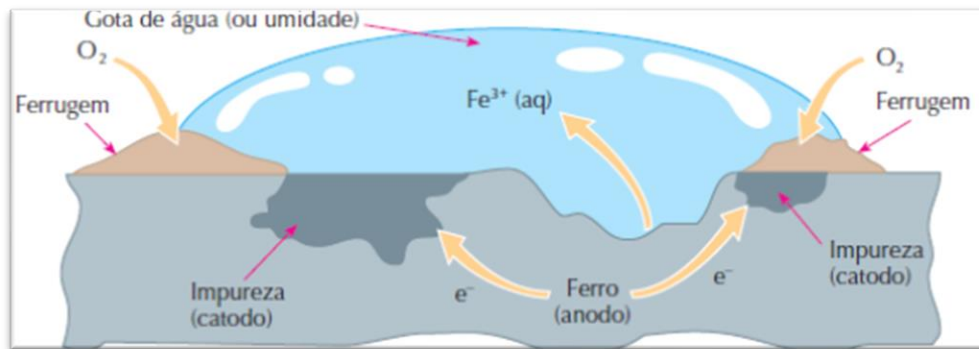
Quando uma corrente elétrica circula por meio de um determinado sistema metálico podem ocasionar, então, transformações químicas irreversíveis como é o evento do processo identificado durante a corrosão metálica até o momento no qual o sistema esteja em equilíbrio (TICIANELLI, 2013).

Os metais têm a tendência de perder elétrons sendo então o processo de corrosão aquele que ocorre espontaneamente. Alguns fatores tornam este processo ainda mais favorável, são eles: reatividades metais, impurezas, pH da solução e temperatura, bem como práticas industriais como acidificação e decapagem ácida por exemplo, facilitando a corrosão de metais (UMOREN et al., 2019).

3.2 CORROSÃO NO SUBSTRATO DE FERRO

A corrosão do Ferro metálico ocorre por meio de um processo eletrolítico. A figura 8 demonstra um esquema do processo (DARIVA; GALIO, 2014; GENTIL, 2014).

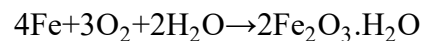
Figura 8 -Processo de Corrosão do Ferro



Fonte : Adaptado de GENTIL (2014).

O processo de corrosão do metal poderia ser exemplificado da seguinte forma: aço + oxigênio + água = ferrugem e a reação pode ser apresentada da seguinte forma:

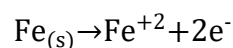
Equação 1 - Equação global da corrosão do Ferro



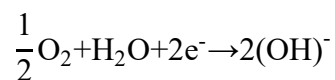
Essa reação passa por duas etapas.

- 1ª Etapa

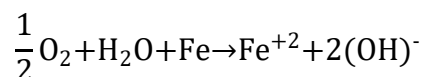
Equação 2 - Semirreação de oxidação do Ferro



Equação 3 - Semirreação de redução do oxigênio em meio aquoso



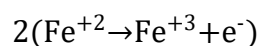
Equação 4 - Reação de oxirredução



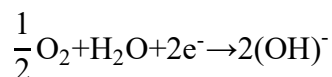
O hidróxido de ferro II ($Fe(OH)_2$) em um meio não aerado se transforma no Fe_3O_4 .

- 2ª Etapa

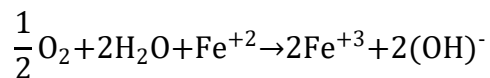
Equação 5 - Oxidação do Ferro da 2ª etapa



Equação 6 - Redução do Oxigênio da 2ª etapa



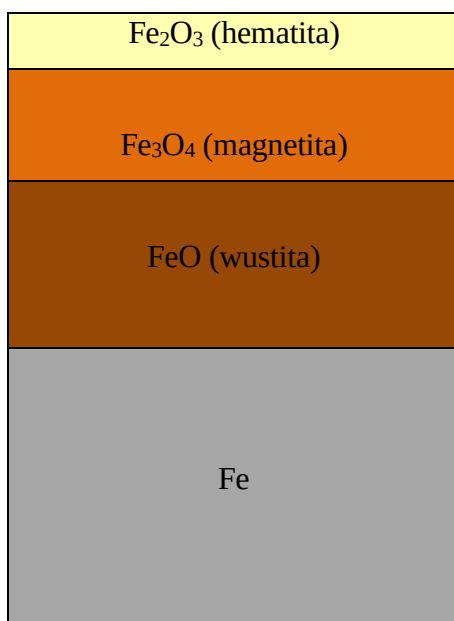
Equação 7 - Reação de Oxirredução da 2ª etapa



Não havendo Fe^{+2} para atingir o equilíbrio há o surgimento do hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) – que é popularmente denominado como ferrugem e é descrito como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A presença de íons dissolvidos na água facilita o fluxo de elétrons, favorecendo a formação da ferrugem. Isso explica por que em regiões litorâneas a corrosão no ferro ocorre rapidamente o que leva a uma rápida formação da ferrugem (GENTIL, 2014).

Figura 9 – Constituintes da película de oxidação de ferro



Fonte : Adaptado de GENTIL (2014).

Um ponto importante em um processo de corrosão é que os eventos ocorrem de uma maneira espontânea, ou seja, a reação eletroquímica global que vem a descrever o processo ocorre naturalmente. Em termos termodinâmicos significa que a variação de energia livre será inferior à zero (TICIANELLI, 2013).

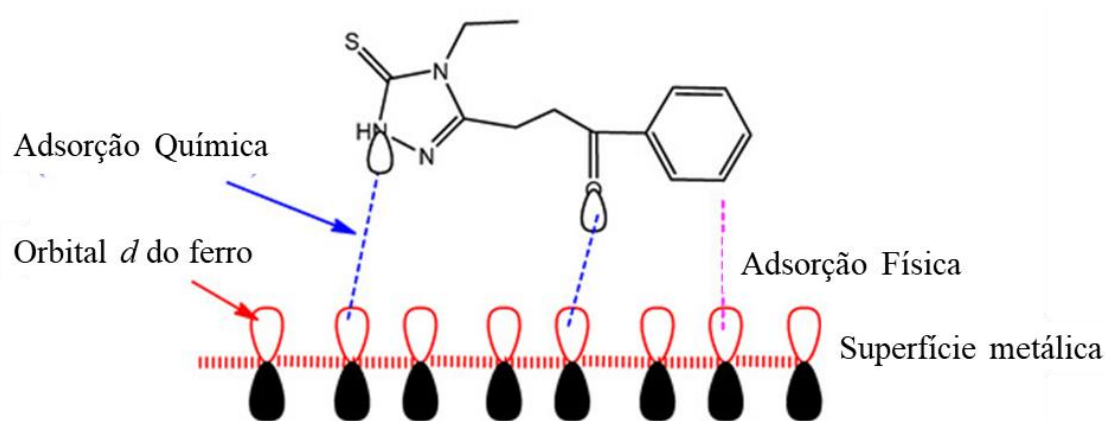
3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO ORGÂNICOS

Os inibidores de corrosão orgânicos são amplamente utilizados na indústria por apresentar boa eficiência relacionada à aplicação em diversas temperaturas, ter uma afinidade adequada aos materiais que passarão a ser protegidos por ele e apresentar boa solubilidade, o que auxilia na aplicação e causa baixa toxicidade. O mecanismo de ação dos inibidores de corrosão orgânicos baseia-se na adsorção sobre a superfície para formar um filme protetor deslocando assim a água da superfície do metal, protegendo-o contra a deterioração.

Esse processo não é uma adsorção puramente física ou química. A adsorção é influenciada pela estrutura química de inibidores orgânicos, pela natureza e superfície de carga, pela a distribuição de carga na molécula e pelos tipos de meios agressivos (pH e / ou potencial de elétron).

A adsorção física está atrelada à interação eletrostática entre a superfície de metal e a molécula do inibidor. Já a adsorção química está ligada às interações doador-receptor entre os pares de elétrons livres e vagos e à baixa energia orbital dos metais (ALKADIR AZIZ et al., 2021; BRYCKI et al., 2018).

Figura 10 - Diagrama esquemático representando o mecanismo de adsorção na superfície do metal



*Adsorção física: interação eletrostática

*Adsorção química: Doação ou retrodoação de elétrons

Fonte: Adaptado de ALKADIR AZIZ et al., (2021)

Deve-se ressaltar que pesquisas no campo dos inibidores de corrosão nos últimos anos têm sido direcionadas para a concepção e busca de inibidores "verdes" devido às novas

regulamentações ambientais para a substituição dos produtos tóxicos (SILVA; PAES, 2018).

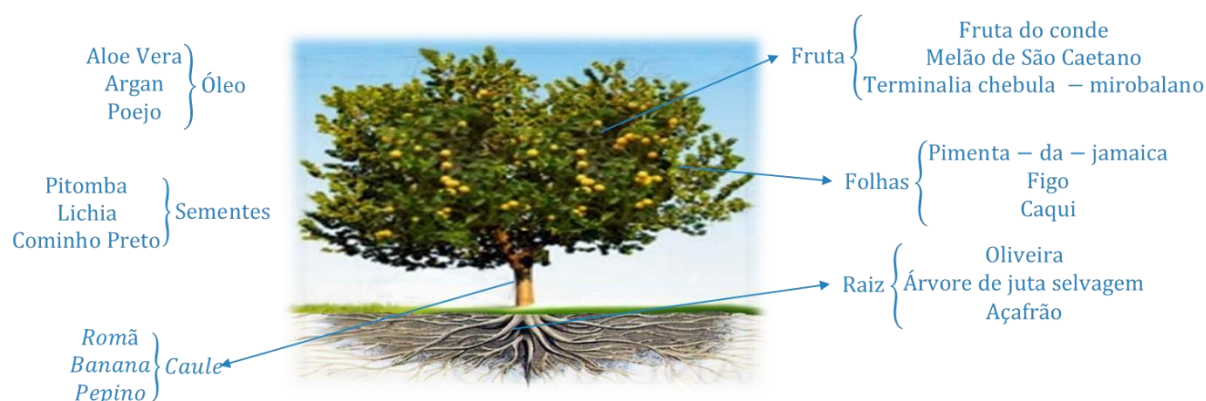
Por conta dessa determinação, os inibidores orgânicos ganham força comercial, pois são obtidos a partir de extratos de plantas ou de algum material biodegradável fazendo com que ocorra o processo de proteção do metal, diminuindo a sua taxa de corrosão.

Esse processo está ocorrendo globalmente porque estão surgindo novas percepções e exigências relacionadas ao meio ambiente, gerando uma preocupação de que os inibidores de corrosão sejam ambientalmente adequados. Existe o crescente interesse pelos antioxidantes naturais, como dos extratos de plantas, porque eles apresentam uma toxicidade menor que os inibidores sintéticos (ROCHA; GOMES, 2017).

Nos últimos anos, devido aos efeitos perigosos do uso de produtos químicos no equilíbrio ecológico, o uso dos inibidores tradicionais mudou gradualmente. Pesquisas realizadas nos últimos anos relatam que as atividades dos inibidores verdes de corrosão se dão pela presença de constituintes heterocíclicos, como alcaloides, flavonoides, ou, igualmente, à presença de flavonas, celulose e compostos policíclicos, que podem levar à formação de um filme sobre a superfície metálica, evitando assim a corrosão (VALLADARES CISNEROS; MELGOZA ALEMÁN; CUEVAS ARTEAGA, 2015).

Na área de inibição de corrosão muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para avaliar a utilização de extratos de diversas partes de plantas como inibidores verdes de corrosão em meio ácido. Na verdade, descobriu-se que os compostos bioativos em extratos de plantas são tão eficazes quanto os inibidores sintéticos (UMOREN et al., 2019).

Figura 11 - Exemplos de inibidores com eficiência superior a 85% no aço carbono em concentração 1,0M de HCl



Fonte: Adaptado de UMOREN et al., (2019)

Os extratos de algumas plantas e subprodutos comuns (cascas, sementes, cascas de frutas, folhas etc.) contêm diferentes compostos orgânicos, que são conhecidos por terem propriedades inibitórias. Portanto, é esperado que os óleos essenciais extraídos das plantas exibam ação inibitória (NARAYANASAMY et al., 2009).

Associando a diversidade ao baixo custo no desenvolvimento dos inibidores naturais, os pesquisadores vêm investigando o uso de extratos aquosos de plantas como inibidores de corrosão em diferentes materiais e meios (ácido, básico e neutro). Geralmente, o desempenho desses inibidores tem sido avaliado usando medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização e impedância eletroquímica (OBOT; EBENSO; GASEM, 2012).

Do ponto de vista econômico e ambiental, os extratos vegetais são uma excelente alternativa como inibidores, devido à sua disponibilidade e biodegradabilidade (RANI; BASU, 2012). Esses extratos podem ser obtidos de uma forma simples e os métodos de purificação não são necessários. Os extratos são geralmente obtidos a partir de solventes baratos que estão amplamente disponíveis, a baixo custo e com baixa toxicidade; o extrato aquoso é mais aliviado, mas devido à baixa solubilidade de muitos produtos naturais na água, extratos etanoicos comuns também são obtidos (BRYCKI et al., 2018).

Esses extratos contêm uma variedade de produtos naturais, tais como óleos essenciais, taninos, pigmentos, esteroides, terpenos, flavonas e flavonoides, entre outras substâncias ativas conhecidas como inibidores de corrosão. Em geral, esses compostos apresentam estruturas aromáticas conjugadas, longas cadeias alifáticas com pares de elétrons livres que estão disponíveis para formar ligações com a superfície do metal. Na maioria dos casos, eles atuam sinergicamente para exibir boa eficiência em relação à proteção contra corrosão (BRYCKI et al., 2018).

Por se tratar de elementos de origem vegetal o ponto fundamental da escolha é que eles sejam ambientalmente amigáveis fazendo com que a sua síntese deva utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente conforme as premissas da química verde (LENARDÃO et al., 2003).

1. Prevenção. Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração.

2. Economia de Átomos. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
3. Síntese de Produtos Menos Perigosos. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. Desenho de Produtos Seguros. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. Solventes e Auxiliares mais seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. Busca pela Eficiência de Energia. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima. Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.
8. Evitar a Formação de Derivados. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. Catálise. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10. Desenho para a Degradação. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem

ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Atualmente, estão sendo desenvolvidos estudos com vários materiais orgânicos que são de fácil acesso e que possibilitam interessantes oportunidades de aplicação, como o extrato de casca de laranja, o óleo de eucalipto, a casca de banana, a casca de laranja, a casca de caju, a casca de maracujá, a semente do mamão e o bagaço da uva (DA ROCHA; GOMES, 2017; M.SANGEETHA J.SATHIYABAMA AND P.PRABHAKAR, 2012; REKKAB et al., 2012b; UMOREN et al., 2019; YANG, 2021).

O principal desafio enfrentado pelo uso de extratos de plantas como inibidores de corrosão de metais é a incapacidade de localizar a molécula bioativa exata responsável pela inibição da corrosão (UMOREN et al., 2019).

Os inibidores orgânicos reduzem a dissolução do aço em ácido, mas é necessário que seja avaliado com cautela pois, ainda há custos elevados e requer experiência para sintetizar determinados inibidores, pois eles vêm demonstrando uma eficiência de mais de 90% no processo de inibição da corrosão nas superfícies metálicas (YANG, 2021).

3.4 TIPOS DE INIBIDORES

Os inibidores de corrosão atuais podem ser diferenciados pela sua natureza, pois podemos ter esses elementos químicos sendo eles orgânicos ou inorgânicos.

Uma outra maneira de diferenciação dos inibidores pode ser feita por meio da forma pela qual ocorre o processo de proteção do substrato por eles. Esse mecanismo de proteção pode ser anódico, catódico, misto (anódico-catódico) ou por adsorção. Em geral, os inibidores inorgânicos possuem ações catódicas ou anódicas e os inibidores orgânicos têm ambas as ações, catódica e anódica e a protetora por adsorção (DARIVA; GALIO, 2014).

Tabela 1 - Classificação dos Inibidores

Inibidores	Composição	Orgânicos
		Inorgânicos
	Comportamento	Anódicos
		Catódicos
		Mistos
		Adsorção

Fonte: Adaptado de DARIVA; GALIO(2014)

3.4.1 INIBIDORES ANÓDICOS

Os inibidores anódicos ou de passivação atuam por uma reação que bloqueia a reação do ânodo e suportam a reação natural de superfície de passivação de metais, também, devido à formação de uma película adsorvida sobre o metal realizando uma camada passivada. Em geral, os inibidores reagem com o produto de corrosão, inicialmente formado, resultando em um filme aderente e insolúvel na superfície do metal (DARIVA; GALIO, 2014).

3.4.2 INIBIDORES CATÓDICOS

Durante o processo de corrosão, os inibidores de corrosão catódica previnem a ocorrência da reação catódica do metal. Esses inibidores têm íons metálicos capazes de produzir uma reação catódica, devido à sua alcalinidade, produzindo os compostos insolúveis que precipitam seletivamente em locais catódicos. Ocorre assim um depósito sobre o metal de uma película compacta e aderente, restringindo ação na área da aplicação (DARIVA; GALIO, 2014).

3.4.3 INIBIDORES ORGÂNICOS/ ADSORÇÃO

Compostos orgânicos utilizados como inibidores, ocasionalmente, agem como catódicos, anódicos ou em conjunto, como inibidores catódicos e anódicos. No entanto, atuam por meio de um processo de adsorção de superfície, designada por película como um formador. Naturalmente, a ocorrência de moléculas apresenta uma forte afinidade para compostos de superfícies metálicas que mostram boa eficiência de inibição e de baixo risco ambiental. Esses inibidores constroem uma película protetora hidrofóbica com moléculas absorvidas na superfície do metal, o que proporciona uma barreira para a dissolução do metal no eletrólito. Eles devem ser solúveis ou dispersáveis no meio circundante do metal (BRYCKI et al., 2018; VALLADARES CISNEROS; MELGOZA ALEMÁN; CUEVAS ARTEAGA, 2015).

3.5 ASPECTOS MOLECULARES DE INIBIÇÃO

A química quântica é uma ferramenta útil para a determinação de estrutura molecular e para elucidar estrutura eletrônica e reatividade (GECE, 2008). Devido a isso, a química quântica tornou-se uma importante para o estudo dos inibidores de corrosão.

A eficiência dos inibidores de adsorção está intimamente ligada à formação de um filme protetor sob a superfície metálica. A formação desse filme depende do tipo de interação que ocorre entre inibidor/metal, que está fortemente ligado aos parâmetros estruturais do composto orgânico em estudo. Desse modo, é possível relacionar eficiência do inibidor com parâmetros estruturais visando identificar e explicar quais são os

responsáveis pela eficiência de um composto, tornando viável o desenho de estruturas com elevado potencial de inibição. Os parâmetros estruturais (moleculares) são obtidos a partir de cálculos computacionais, com auxílio de programas de modelagem molecular. Essa aplicabilidade é evidenciada na correlação existente entre a estrutura e a atividade dos compostos (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015). Assim, um conjunto de compostos pode ser investigado por metodologia computacional, até mesmo antes dos procedimentos experimentais.

A escolha do cálculo computacional foi feita por apresentar vantagens sobre as técnicas experimentais, tais como menor custo e não ser afetada por quaisquer condições experimentais adversas. Além disso, ela fornece informações sobre estado de transição e das espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis.

Alguns parâmetros estruturais devem ser considerados, pois influenciam na eficiência de um composto orgânico como inibidor de corrosão, sendo a densidade eletrônica um fator primordial, visto que é essa região que está diretamente envolvida no processo de adsorção química. Quanto maior a densidade eletrônica no centro, mais fortemente ele se adsorverá na superfície metálica (EFIL; OBOT, 2017).

Os orbitais moleculares de fronteira são utilizados por pesquisadores para avaliar a eficiência de inibição (ZARROUK et al., 2014). O nível de energia do orbital de fronteira indica a tendência de ligação com a superfície do metal. As energias dos orbitais moleculares de fronteira, *HOMO* (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e *LUMO* (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), influenciam no potencial de inibição, sendo que *HOMO* é o orbital que poderia atuar como um doador de elétrons, uma vez que é o orbital mais externo (energia mais alta) com a presença de elétrons. *LUMO* é o orbital que poderia agir como receptor de elétrons, já que apresenta a menor energia dos orbitais livres, permite a acomodação de elétrons externos.

A energia do *HOMO* mede o caráter elétron-doador de um composto e a energia do *LUMO* mede o caráter elétron-aceitador. Dessas propriedades, duas características importantes podem ser observadas: quanto maior a energia do *HOMO*, maior a capacidade elétron-doadora (composto estudado como inibidor orgânico tem boa tendência em doar elétrons), e quanto menor a energia do *LUMO* menor será a resistência para aceitar elétrons (o substrato tem maior facilidade em receber elétrons do inibidor orgânico).

Quanto mais alta a energia do *HOMO* do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais desocupados do metal, promovendo a adsorção química. Assim, em geral, quanto menor for a diferença de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, maior será o potencial de inibição. A partir dessas informações podem-se obter o potencial de ionização, afinidade eletrônica, dureza e polarizabilidade da molécula e então correlacionar com a eficiência de inibição (GUO et al., 2017a).

Outro fator é a densidade eletrônica, visto que é essa região que está diretamente envolvida no processo de adsorção química. Quanto maior a densidade eletrônica no centro, mais fortemente ele se adsorverá na superfície metálica (EFIL; OBOT, 2017).

3.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (TFD)

A teoria funcional da densidade (TFD) é um método de modelagem mecânica quântica, utilizados em Física e Química para investigar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, em particular átomos e moléculas. Essa teoria é baseada na densidade de elétrons, em vez de funções de onda. A grande vantagem da TFD sobre os métodos *ab initio* padrões (a partir equações - HF) está no ganho da velocidade de processamento computacional e espaço em memória necessário para resolução dos cálculos (LEAL et al., 2010).

Em 1900, Drude fez a primeira tentativa para explicar as propriedades de transporte dos elétrons nos materiais, especialmente em metais (HODDESON; BAYM, 1980).

A teoria funcional da densidade emergiu na década passada tornando-se uma alternativa ao método Hatree-Fock. Correlacionando o modelo de orbital molecular à solução aproximada da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos (SHOLL; STECKEL, 2009).

A ideia básica da TFD é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita como uma função da densidade de probabilidade eletrônica, ρ (SZABO; OSTLUND, 1996).

Equação 8 - função da densidade de probabilidade eletrônica, ρ

$$E_0 = E_0[\rho]$$

Se soubermos a densidade $\rho(r)$ do estado eletrônico fundamental, podemos, em princípio, calcular todas as propriedades do sistema, inclusive sua energia.

Em 1964, Hohenberg e Kohn propuseram um modelo em que a energia exata de um sistema de muitos corpos poderia ser determinada por meio de sua densidade eletrônica, apontando apenas para a existência de um funcional de densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Em 1965, Kohn e Sham substituíram o modelo original de muitos corpos por um modelo auxiliar de partículas independentes. Nesse caso, o teorema aponta um caminho para a construção de um funcional de densidade. As equações do método KS levam em consideração a correlação eletrônica, além da interação de troca entre os elétrons (KOHN; SHAM, 1965).

Com essa descrição a energia pode ser escrita como o funcional de densidade a seguir:

Equação 9 - Funcional de densidade

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Onde $T[\rho]$ é a energia cinética, $E_{ne}[\rho]$ é a energia de atração elétron-núcleo. A energia E_{ee} é dividida em duas partes, uma parte coulombiana $J[\rho]$ e uma parte de troca $E_{XC}[\rho]$, incluindo-se correlações implicitamente nos dois termos, reescrevendo teremos:

Equação 10 - Funcional de densidade reescrita

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne} + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

O modelo KS possui uma dificuldade em estabelecer com exatidão a parte do funcional de troca e correlação eletrônica, uma vez que a forma analítica exata do potencial de troca-correlação não é conhecida muitos trabalhos têm sido devotados ao desenvolvimento e teste das diferentes aproximações dos funcionais de troca-correlação (MORGON; COUTINHO, 2007).

Assim, a diferença entre os métodos de TFD reside na escolha da forma funcional da energia de correlação-troca. Os métodos da Teoria do Funcional de Densidade incluem diversos tipos de efeitos derivados das correlações eletrônicas.

3.7 FUNÇÕES DE BASE

A função de base requer uma compreensão para representar os orbitais moleculares e por extensão a densidade eletrônica da molécula.

As funções de base sugerem a combinação de funções aproximadas dos orbitais atômicos com o intuito de formar os orbitais moleculares (ROOTHAAN, 1951; SZABO; OSTLUND, 1996), no qual previu a expansão de cada função de um elétron (orbital de spin) em termos de um número finito de funções conhecidas.

Os conjuntos de base têm, dessa forma, o objetivo de representar a densidade eletrônica com uma alta qualidade de informação e um custo computacional baixo, sendo uma solução que de acordo com a base escolhida e a sua precisão pode influenciar diretamente na qualidade dos resultados. Uma função de base é sintetizada por meio de uma abreviação, por exemplo 6-311g(d,p).

As bases são classificadas conforme o seu número de funções, seja a de base mínima (*single zeta*), a base estendida (*double, triple, quadrupla*, etc. *zeta*) e a base de valência dividida, que pode ser observada em uma combinação de funções (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2014).

A base mínima é a que apresenta o mais baixo custo computacional, pois apresenta a aproximação mais simples, porém baixa qualidade quantitativa. Nessa função de base é utilizada apenas uma função primitiva para a representação de cada orbital na camada de valência para a otimização da molécula (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2014).

As bases estendidas podem ser utilizadas para aprimorar a acuracidade do resultado, aperfeiçoando os cálculos atômicos e moleculares. Aumentando o número de funções há uma melhora significativa dos resultados e um aumento do custo computacional ampliando o tempo para a conclusão dos experimentos (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2014).

Já a função de base de valência desdobrada inclui os orbitais externos aos átomos que estão envolvidos na ligação química, nos quais os orbitais mais internos (compactos) são representados por apenas uma única gaussiana e a parte externa (difusa) vem a ser representada por uma ou mais gaussianas primitivas (SETS, 2000). A representação de uma função de base se dá por uma sequência numeral que representa o número de equações gaussianas envolvido na função de base, como a utilizada nesse trabalho (6-311g(d,p)). Os orbitais mais internos são representados por 6 gaussianas enquanto os orbitais de valência

(externos) são simulados por 3 funções primitivas combinadas para a primeira função. Na segunda e na terceira função, apenas uma gaussiana primitiva (triple zeta) é utilizada (SHODOR EDUCATION FOUNDATION, [s.d.]).

Outros pontos podem ser considerados na decisão da função de base a ser utilizada e elas são definidas como funções difusas e de polarização.

A função de polarização tem o papel de realizar eventuais correções por deformações nos orbitais que estão envolvidas na ligação química, apresentando um momento angular mais elevado do que o estado fundamental definido para cada átomo. A representação das funções de polarização são realizadas por um ou dois asteriscos (* ou **) ou pelas letras “d” e “p” (FRISCH et al., 2013).

3.8 FUNÇÃO DE FUKUI E MACIEZ LOCAL

A Função de Fukui é um dos descritores do funcional de densidade local amplamente usado para modelar reatividade química e seletividade de local de um sistema, e é definida em termos da derivada de $\rho(r)$ em relação ao número de elétrons N do sistema (GEERLINGS; DE PROFT; LANGENAEKER, 2003).

Equação 11 - Função de Fukui

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}$$

A Função de Fukui reflete a capacidade de um sítio molecular em aceitar ou doar elétrons. Altos valores desta função estão relacionados a uma alta reatividade em um determinado ponto. Aplicando uma aproximação de diferença finita para a Equação 6 são obtidas duas definições de funções Fukui dependendo das densidades eletrônicas totais.

Equação 12 - Função de Fukui correspondente a um ânion

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$$

Equação 13 - Função de Fukui correspondente a um cátion

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$$

Entenda-se q é a carga natural do átomo na molécula, ou seja, a densidade do elétron em um ponto no espaço ao redor da molécula, k é o átomo em análise, N corresponde ao

número de elétrons na molécula neutra, $N+1$ corresponde a um ânion, com um elétron adicionado ao *LUMO* da molécula neutra, e $N-1$ corresponde a um cátion, com um elétron removido do *HOMO* da molécula neutra.

Essas são medidas de reatividade química, bem como uma indicação das regiões reativas e do comportamento nucleofílico e eletrofílico da molécula. A função f^+_k , é associada à reatividade para um ataque nucleofílico de modo que mede a reatividade no local em relação a um reagente nucleofílico. O f^-_k é associado à reatividade para um ataque eletrofílico. O local para o ataque nucleofílico é onde o valor de f^+ é máximo, enquanto o local para ataque eletrofílico é controlado pelos valores de f^- .

Recentemente, um novo descritor foi introduzido para a determinação de locais individuais dentro da molécula com comportamentos específicos. (MORELL; GRAND; TORO-LABBÉ, 2005, 2006). Uma análise permitiu estabelecer que esse descritor é uma ferramenta mais precisa do que as funções nucleofílicas e eletrofílicas de Fukui. Esse descritor é definido como:

Equação 14 - Função de Fukui com comportamentos específicos

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}$$

Sendo a forma condensada do descritor dado como:

Equação 15 - Função de Fukui condensada

$$\Delta f_k(r) = f_k^+ - f_k^-$$

Quando $\Delta f_k(r) > 0$, o processo é conduzido por um ataque nucleofílico e o átomo k atua como um eletrófilo; inversamente, quando, $\Delta f_k(r) < 0$ o processo é conduzido por um ataque eletrofílico no átomo k , que atua como um nucleófilo. Uma análise matemática revela que esse descritor é uma ferramenta mais precisa do que as funções nucleofílicas e eletrofílicas de Fukui (MARTÍNEZ-ARAYA, 2015).

As regiões de uma molécula na qual a função Fukui é grande são quimicamente mais macias que as regiões onde a função Fukui é pequena. Ao invocar o princípio HSAB

(PEARSON, 1963) em um sentido local, pode-se estabelecer o comportamento de os diferentes locais no que diz respeito a reagentes duros ou macios.

A maciez local dos átomos em uma molécula pode ser calculada a partir das funções de Fukui e a maciez global (PARR; YANG, 1984) utilizando as seguintes expressões:

Equação 16 - Maciez local dos átomos

$$S^+ = (f^+)S$$

$$S^- = (f^-)S$$

A maciez local contém informações semelhantes às obtidas a partir da função Fukui. Outros índices que podem ser usados para prever os locais reativos de um inibidor de corrosão são a nucleofilicidade e a eletrofilicidade relativa, que é definida como (S^+/S^-) e (S^-/S^+) , respectivamente. Os valores máximos do índice de nucleofilicidade relativa (S^+/S^-) e do índice de eletrofilicidade relativa (S^-/S^+) são aplicados para a previsão dos locais prováveis de ataques nucleofílicos e eletrofílicos, respectivamente.

Após a otimização em fase gás as moléculas foram simuladas com meio ácido clorídrico (HCl). Para essa simulação com solvente foi utilizado o método definido como *Conductor Polarizable Continuum Model* (CPCM) ou modelo de contínuo polarizável para simular assim a ação das moléculas inibidores no substrato metálico em meio ácido. Esse modelo trata o solvente como um condutor polarizável, o que permite descrever moléculas que interagem como solventes polares (COSSI et al., 2003).

3.9 MÉTODO DE SOLVATAÇÃO IMPLÍCITO (CPCM)

Nos modelos contínuos de solvatação, o solvente é representado implicitamente por um contínuo infinito, definido por propriedades macroscópicas características do meio. Desta forma, não há estrutura do solvente definida (YU; KARPLUS, 1988).

O modelo contínuo de solvatação mais popular é o PCM (*“Polarizable Continuum Model”*) ou modelo do contínuo polarizável desenvolvido no grupo de Jacopo Tomasi no

início da década de 80 (MIERTUŠ; SCROCCO; TOMASI, 1981), ele descreve o soluto de forma quântica, no qual se determina por diferenciação numérica o potencial da superfície, enquanto que de forma auto consistente, se integra o solvente junto com o potencial da superfície. Assim, o soluto é representado por uma distribuição de cargas (calculada quanto-mecanicamente) e o solvente continua representado por um dielétrico contínuo. A distribuição de cargas do soluto polariza o dielétrico ao seu redor e induz novas cargas aparentes sobre a superfície da cavidade que envolve o soluto. Essas cargas induzidas geram o campo de reação que é introduzido no hamiltoniano molecular do soluto como uma perturbação. A diversificação deste modelo com várias modificações ao longo dos anos, fez com que ele se tornasse conhecido como PCMs, no plural (CAMMI; TOMASI, 1995; FLORIS et al., 1995).

Estes modelos contemplam, além dos efeitos eletrostáticos, as contribuições de cavitação, dispersão e repulsão. Além disso, permitem a criação de cavidades mais flexíveis à simetria da molécula o que aumenta a aplicabilidade destes métodos. Existem outros métodos de solvatação implícita, se diferenciam pela criação da cavidade e pela descrição do potencial eletrostático de interação soluto-solvente. O modelo CPCM é utilizado para melhorar a energia livre de solvatação e a geometria das moléculas envolvidas em mecanismos de reações e interações químicas.

3.10 PARÂMETROS QUÂNTICOS

3.10.1 ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA

Uma vez que boa parte das reações químicas são do tipo ácido-base a energia dos orbitais envolvidos nestas reações ocorrer como seus orbitais de fronteira. O estudo da energia destes orbitais assim como sua forma tem sido reportado como fatores que governam a reatividade de reagentes e a estereosseletividade de reações (PARR; PEARSON, 1983). Os orbitais de fronteira *HOMO* (orbital molecular ocupado de maior energia) e *LUMO* (orbital molecular desocupado de menor energia) de uma espécie química são de grande importância na reatividade das espécies e no entendimento do

mecanismo e espontaneidade de reações químicas. Esse tipo de interação é encontrado em inibidores orgânicos usados para evitar a corrosão de materiais metálicos. Esses sistemas contêm pelo menos um heteroátomo e um anel aromático. Adsorvem-se na superfície do metal por meio dos pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo e / ou elétrons π (doadores) que interagem com os orbitais d vazios dos átomos do metal (receptores) (GECE, 2008).

A energia dos orbitais de fronteira podem ser obtidas por meio de cálculos TFD e correlacionados com a eficiência de inibição. Quanto menos negativo o *HOMO* maior é a basicidade e maior a interação metal-inibidor (EBENSO et al., 2010). Por outro lado, quanto mais negativo valor de energia *LUMO* maior a capacidade de aceitação de elétrons (ZARROUK et al., 2014).

A diferença de energia entre os orbitais de fronteira o *HOMO* e *LUMO* é definida como ΔE apresenta uma importância pela relação dos orbitais de fronteira e se apresenta como um parâmetro importante para reatividade. Quanto menor a diferença entre a energia destes orbitais maior a eficiência de inibição. (ZHAO et al., 2019).

Equação 17 - Diferença entre as energias dos orbitais de fronteira.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Segundo o teorema Koopmans (KOOPMANS, 1934) as energias do *HOMO* e *LUMO* da molécula do inibidor são relacionadas ao potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A), respectivamente. Tanto **I** quanto **A** são utilizadas para cálculos de eletronegatividade como será apresentado a frente. A afinidade eletrônica está associada ao orbital molecular de menor energia (*LUMO*).

Equação 18 - Afinidade eletrônica

$$A = -E_{LUMO}$$

A energia de ionização por sua vez, pode ser aproximada ao valor negativo da energia correspondente ao orbital molecular ocupado de mais alta energia (*HOMO*).

Equação 19 - Energia de ionização

$$I = -E_{HOMO}$$

3.10.2 ELETRONEGATIVIDADE E POTENCIAL QUÍMICO

A eletronegatividade (χ), que por conceito pode ser definida como “o poder de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si”, foi considerada uma ferramenta útil para a correlação de um vasto campo de conhecimento e experiência química. Apesar de vários estudos encontrados na literatura sobre o assunto, nenhuma definição rigorosa de eletronegatividade foi sugerida. A falta de definição resultou em alguma confusão com relação ao conceito físico representado pela eletronegatividade (GYFTOPOULOS; HATSOPOULOS, 1968).

Para um sistema de n -elétrons com um potencial externo $v(r)$ e energia eletrônica total (E), o potencial químico que é o negativo da eletronegatividade (χ), foi definido como a primeira derivada de E em relação a N em $v(r)$ (CHERMETTE, 1999).

Equação 20 - Derivada parcial da energia – E em relação ao número de elétrons

$$\mu = -\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{v(r)}$$

A equação acima pode ser reescrita usando uma diferença de aproximação finita e pode-se aproximá-las em termos de potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) como mostram as equações abaixo (ICZKOWSKI; MARGRAVE, 1961).

Equação 21 - Eletronegatividade

$$\mu = -\chi = \left(\frac{I+A}{2}\right)$$

$$\chi = -\left(\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}\right)$$

O princípio de equalização de eletronegatividade (SANDERSON, 1952, 1955) afirma que: "Quando dois ou mais átomos com eletronegatividades inicialmente diferentes combinam-se quimicamente suas eletronegatividades tornam-se equalizadas na molécula". A equalização da eletronegatividade ocorre pelo ajuste das polaridades das ligações que são retratadas como resultante de uma carga parcial em cada átomo.

De acordo com o princípio de equalização, a interação de uma molécula do inibidor com átomos de metal ocorre de modo que os elétrons são transferidos do inibidor menos eletronegativo para os átomos de metal mais eletronegativos até a equalização ser alcançada. Moléculas de inibidoras com alta eletronegatividade atingem rapidamente a equalização com os átomos do metal e, portanto, exibem uma baixa eficiência de inibição de corrosão. Assim, para uma inibição efetiva da corrosão, uma molécula deve possuir um valor mínimo de eletronegatividade (GAD; AZZAM; HALIM, 2018; JONH; JOSEPH, 2012).

3.10.3 DUREZA E MACIEZ GLOBAIS

A dureza global (η) pode ser calculada como sendo a segunda derivada da energia (E) em relação ao número de elétrons (N) com um potencial externo constante, ($v(r)$) (PEARSON, 1987, 1989). Esses índices são chamados de descritores globais porque eles descrevem as propriedades de uma molécula como um todo.

Equação 22 - Dureza Global

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)_{v(r)}$$

A dureza (η) é avaliada com base na aproximação de diferenças finitas, como combinações lineares de I e A calculados.

Equação 23 - Dureza Global Com Base na Aproximação

$$\eta = \frac{I-A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

A dureza química (η) e a maciez (σ) fornecem informações sobre a resistência de uma molécula para carregar a transferência e sua capacidade para receber elétrons (BRYCKI et al., 2018). A maciez global (σ), é o inverso da dureza.

Equação 24 - Maciez Global

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

A relação entre a dureza e a diferença de energia *HOMO-LUMO* é fisicamente clara. A estrutura molecular mais estável terá a maior diferença de energia *HOMO – LUMO* (ΔE). Portanto, um sistema eletrônico com uma diferença de energia *HOMO – LUMO* maior deve ser menos reativo do que um com uma diferença de energia menor. A literatura relata que esta relação está entre os princípios eletrônicos mais amplamente aceitos de reatividade química (PARR; CHATTARAJ, 1991).

Assim, a correlação entre as quantidades químicas quânticas e a inibição da corrosão é baseada na teoria de ácidos e bases duros e macios de Pearson (PEARSON, 1963). As moléculas macias têm uma pequena diferença de energia *HOMO-LUMO*, e dessa forma, são mais eficazes para a inibição de corrosão de metal.

3.10.4 A FRAÇÃO DE ELÉTRONS TRANSFERIDOS (ΔN)

A fração de elétrons transferida da molécula do inibidor para a superfície metálica é dada pela Equação 25.

Equação 25 - Fração de elétrons transferidos

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inibidor}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inibidor}})}$$

Observa-se χ_{Fe} e χ_{inibidor} que denotam a eletronegatividade absoluta do metal e da molécula do inibidor, respectivamente, e η_{Fe} e η_{inibidor} denotam a dureza absoluta do metal e a molécula do inibidor.

Assim, para a reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades (como um metal e uma molécula de inibidor), o seguinte mecanismo ocorrerá: a densidade eletrônica flui da molécula com a eletronegatividade mais baixa (molécula inibidora) em relação à de um valor mais alto (metal), até que os potenciais químicos sejam os mesmos.

Para se calcular a fração de elétrons transferidos (ΔN) é necessário utilizar os valores teóricos de eletronegatividade e de dureza do metal no qual o inibidor será

aderido. No caso do ferro seria; (Fe) $\chi_{\text{Fe}} = 7,0\text{eV}$ e $\eta_{\text{Fe}} = 0,0\text{eV}$, respectivamente (MORAD, 2008; RODRIGUEZ-VALDEZ et al., 2006). Deve-se notar que os valores de ΔN não indicam exatamente o número de elétrons que saem do doador e chegam ao aceptor. Se $\Delta N < 3,6$, a eficiência de inibição do inibidor orgânico cresce com o aumento da capacidade de doação de elétrons na superfície do metal (LUKOVITS; KÁLAMAN; ZUCCHI, 2001).

3.10.5 ÍNDICE GLOBAL DE ELETROFILICIDADE

Os sítios de reação em uma molécula podem ser divididos em: eletrofílicos e nucleofílicos. A parte eletrofílica é o ponto que tem uma maior probabilidade de atuar com um ácido de Lewis enquanto a parte nucleofílica tem predisposição de realizar um ataque doando elétrons para um centro com baixa densidade eletrônica.

O conceito de eletrofilicidade é conhecido por várias décadas, embora não tenha havido uma definição rigorosa até os trabalhos publicados por Maynard e colaboradores (MAYNARD et al., 1998) e Parr e colaboradores (PARR; SZENTPÁLY; LIU, 1999). O índice de eletrofilicidade (ω) foi definido como sendo a redução de energia associada a uma quantidade máxima de fluxo de elétrons entre duas espécies, ou seja uma medida do poder eletrofílico de uma molécula.

O índice de eletrofilicidade (ω) se refere somente aos valores de eletronegatividade e dureza das moléculas, e pode ser considerado como uma medida de redução de energia devido a troca de elétrons entre doador e receptores correlacionando a eletronegatividade e a dureza da seguinte forma (EFIL; OBOT, 2017).

Equação 26 - Índice de eletrofilicidade

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = \frac{(I+A)^4}{4(I-A)}$$

A escala de eletrofilicidade permitiu a classificação de moléculas orgânicas como eletrófilos fortes com $\omega > 1,5\text{ eV}$, eletrófilos moderados com $0,8 < \omega < 1,5\text{ eV}$ e eletrófilos marginais com $\omega < 0,8\text{ eV}$ (DOMINGO et al., 2002). Um bom eletrófilo é caracterizado

por um elevado valor de ω , e um nucleófilo é caracterizado por baixo valor ω . Quando duas moléculas reagem, a escolha de qual delas atuará como um eletrófilo ou nucleófilo dependerá da apresentação de um valor maior ou menor desse índice.

3.10.6 MOMENTO DE DIPOLO

O momento de dipolo é a medida da polaridade de um sistema de cargas elétricas. É uma medida da separação das duas cargas elétricas opostas (positiva e negativa), definida como o produto da carga nos átomos e a distância entre os dois átomos ligado (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018; LAWRENCE; HOLME, 2014).

Equação 27 - Momento de dipolo

$$\mu=qR$$

Onde q representa a carga e R é a distância. O momento de dipolo total, no entanto, reflete apenas a polaridade global de uma molécula, em vez de uma única ligação. Este parâmetro é frequentemente usado no estudo de inibição de corrosão. O elevado valor do momento dipolo potencializa a adsorção na superfície metálica, que por sua vez contribui para uma maior eficácia de inibição (GECE, 2008; RADOVANOVIĆ et al., 2019)

Recentemente foi encontrado uma elevada correlação ($R^2= 0,999$) entre momento de dipolo e eficiência de inibição de corrosão do benzimidazol e dois de seus derivados; o 2-metilbenzimidazol (2-CH₃BI) e 2 mercaptobenzimidazol (2-SHBI) utilizando modelagem molecular nível de teoria TFD (OBOT; OBI-EGBEDI, 2010). Desta forma, concluíram que um elevado valor do momento de dipolo provavelmente aumenta a força de adsorção entre o inibidor e à superfície do metálica.

3.11 ENERGIA DE ADSORÇÃO

Outro parâmetro importante é a quantificação do grau de interação entre a molécula do inibidor e a superfície metálica é definida como energia de adsorção, onde é calculado como a diferença entre a energia gerada entre o substrato metálico e o inibidor

de corrosão e as energias das moléculas envolvidas conforme pode ser observado na Equação 28 (ARANDA et al., 2001).

Equação 28 - Energia de Adsorção

$$E_{ADS}=E_{inibidor/substrato}-(E_{inibidor}-E_{substrato})$$

Sendo que E_{ads} representa a energia de adsorção; $E_{inibidor/substrato}$ energia do inibidor adsorvido; $E_{inibidor}$ e $E_{substrato}$ são as energias do inibidor e do aglomerado separado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será tratado os métodos e materiais aplicados para a obtenção dos dados necessários para avaliação da eficiência inibidora das moléculas estudadas de flavanonas e flavonas presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L.*

Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Modelagem Molecular do Departamento de Ciências Exatas/VCE/EEIMVR/UFF, por meio do programa Gaussian09W e Gaussview 05 (FRISCH et al., 2013), além do programa UCA para os cálculos de índice de reatividade de FUKUI.

Dessa forma foram realizados os cálculos químico quânticos seguindo a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) para os inibidores de corrosão propostos, pois para muitos sistemas os funcionais TFD são suficientes para calcular diversas propriedades moleculares com significativa precisão (QUATTROCIOCHI et al., 2020)

Nesse estudo foram calculadas as propriedades quânticas tais como, a diferença de energia (ΔE) a afinidade eletrônica (A), a energia de ionização (I), a eletronegatividade (χ), a dureza (η), a fração de elétrons transferidos (ΔN) e a eletrofilicidade (ω) (KOOPMANS, 1934; OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015).

Pelo teorema de Koopman (KOOPMANS, 1934) a primeira energia de ionização de um sistema molecular é igual a energia negativa de orbital molecular orbital ocupado mais alto (*HOMO*). Dessa forma, o potencial de ionização (I), a afinidade eletrônica (A), a eletronegatividade (χ) a dureza (η) e a maciez (σ) e eles podem ser definidos em termos da energia do *HOMO* e do *LUMO*.

Também foi calculado o momento de dipolo (μ) (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018; LAWRENCE; HOLME, 2014). O momento dipolo das moléculas pode refletir a sua capacidade de proteger a superfície metálica. Foi relatado que uma molécula com um momento dipolo superior favorece a sua acumulação na camada superficial, levando a uma maior eficácia de inibição.

Os métodos químicos quânticos são úteis para projetar novos inibidores verdes de corrosão, porque ocorre uma relação da estrutura eletrônica dos compostos à sua reatividade.

A primeira etapa constituiu no cálculo da estrutura e das propriedades dos modelos computacionais das moléculas estudadas, testando os funcionais B3P86 e o conjunto de

base 6-311G (d,p) para a primeira análise com os elementos e para poder efetuar o cálculo de adsorção ao substrato metálico escolhido.

Nessa etapa, será selecionada a melhor combinação método/base. O meio ácido será obtido por meio da constante dielétrica para o HCl por meio de cálculos com o método CPCM e em meio gasoso.

Com base nos valores obtidos para cada molécula foram relacionados os parâmetros quânticos (dureza e maciez) com os orbitais moleculares de fronteira *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), além de calcular a diferença de energia entre estes orbitais ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), e os índices de reatividade de FUKUI. Esses parâmetros são amplamente utilizados teoricamente com a finalidade de propor novos inibidores de corrosão com grande eficiência (BRYCKI et al., 2018; UDHAYAKALAA; RAJENDIRANB; GUNASEKARANC, 2012).

A próxima etapa foi um cálculo “*Single Point*” do aglomerado metálico variando as multiplicidades do aglomerado de ferro, para determinar o estado eletrônico de menor energia.

Posteriormente foram calculadas as interações inibidor/metálico, parâmetro importante para quantificar o grau de interação entre a molécula do inibidor e as superfícies metálicas por meio da energia de adsorção, onde foi calculada a diferença entre a energia do inibidor adsorvido e a energia das moléculas em separação infinita.

Entenda-se que o termo E_{ADS} representa a energia de adsorção, $E_{inibidor/Aglomerado}$ é a energia do conjunto inibidor adsorvido no aglomerado metálico; $E_{inibidor}$ e $E_{Aglomerado}$ são as energias do inibidor e do aglomerado separadamente.

As próximas etapas foram as análises dos orbitais de fronteira, análise da densidade de carga das 4 moléculas de flavanonas e as 2 de flavonas antes e após a adsorção no modelo do aglomerado metálico. Analisar os índices de Fukui. Utilizar o modelo solvente CPCM utilizando como solvente meio gasoso e o meio ácido para e analisar as mudanças ocorridas na diferença de energia *HOMO/LUMO* e densidade de carga nos sistemas inibidor-metal estudados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

A análise do desempenho do conjunto funcional e da base foi realizada por meio dos cálculos de otimização e das frequências vibracionais, sendo utilizado o método do funcional da densidade (TFD) com o funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente) para as moléculas selecionadas de flavanonas e de flavona presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L.*

Para facilitar o entendimento as moléculas foram nomeadas como:

- Molécula I - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona;
- Molécula II - 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona;
- Molécula III - 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona;
- Molécula IV - 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona;
- Molécula V - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e
- Molécula VI - 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona.

As figuras 13, 14, 15 e 16, apresentam as estruturas dos derivados da flavanonas e as figuras 17 e 18 apresentam as estruturas dos derivados das flavonas contidas no extrato da *Chlomolaena Odorata L* que foram otimizadas para esse trabalho no nível de teoria funcional da densidade com o conjunto B3P86/ 6-311G (d, p) na fase gasosa. As estruturas otimizadas com método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente) apresentaram estruturas similares quando comparada seus parâmetros geométricos.

Figura 12 - Estrutura otimizada molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

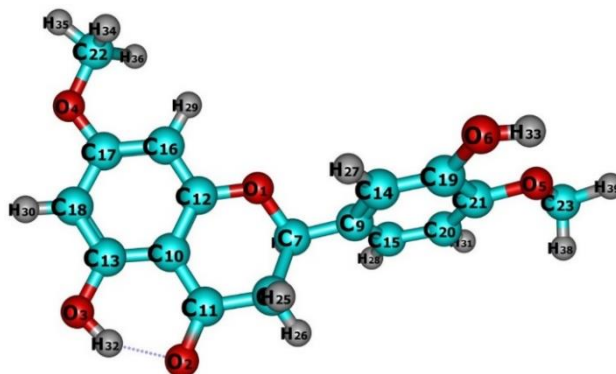


Figura 13 - Estrutura otimizada molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

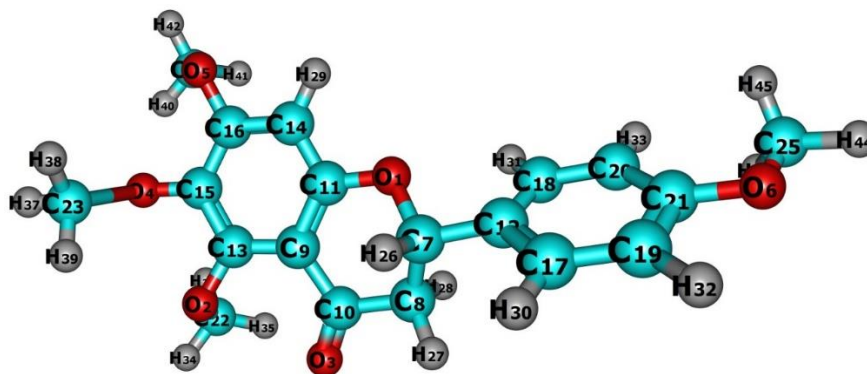


Figura 14 - Estrutura otimizadas Molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

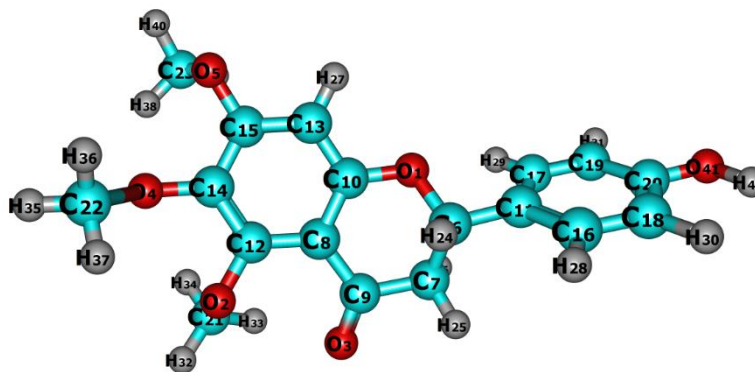


Figura 15 - Estrutura otimizada Molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

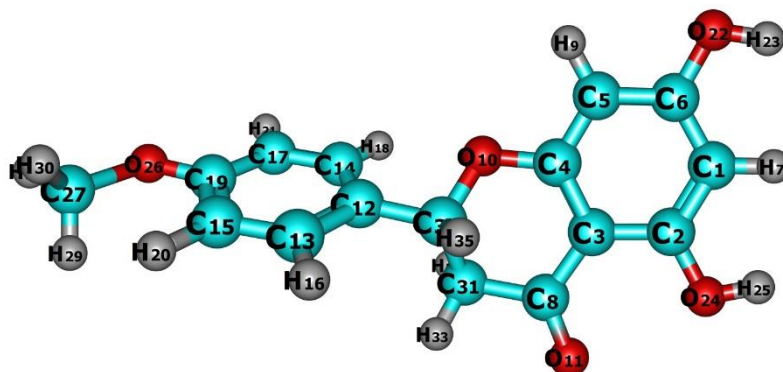


Figura 16 - Estrutura otimizada Molécula V – 5,7,3,4-tetrahydroxi flavona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

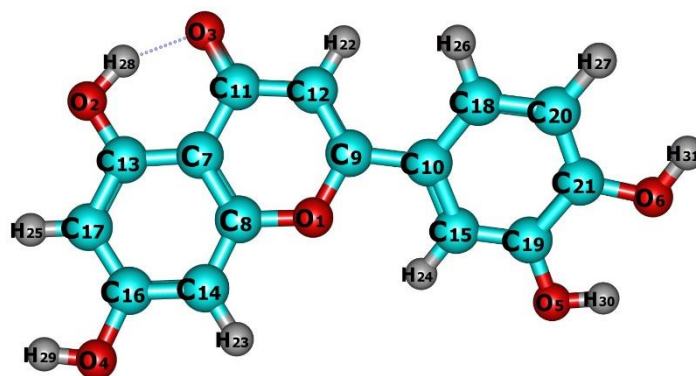
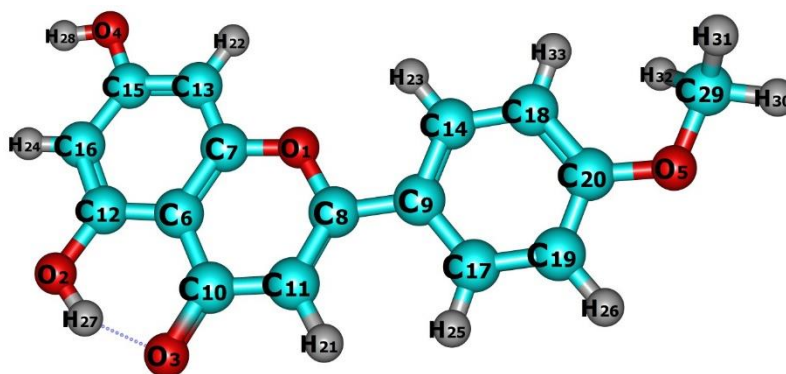


Figura 17 - Estrutura otimizada Molécula VI – 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)



Os parâmetros geométricos das moléculas foram avaliados em relação aos dois funcionais B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente), não sendo identificados valores divergentes, se comparado seus valores de distância (tabela 2) e ângulo (tabela3) entre os átomos que constituem as moléculas analisadas.

Tabela 2 - Comprimento de ligação das estruturas (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona. com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente).

Distância (Å)	Posição	Ligação	CPCM	Fase Gasosa
Molécula I	R (2,11)	C=O	1,240	1,235
	R (3,13)	C-O	1,335	1,330
	R (13,18)	C-C	1,382	1,384
	R (9,14)	C=C	1,399	1,396
	R (10,12)	C=C	1,411	1,409
	R (1,7)	C-O	1,447	1,437
	R (7,8)	C-C	1,522	1,523
Molécula II	R(3,10)	C=O	1,214	1,214
	R(1,11)	C-O	1,352	1,355
	R(17,19)	C-C	1,384	1,382
	R(14,16)	C=C	1,387	1,387
	R(9,11)	C=C	1,412	1,410
	R(1,7)	C-O	1,442	1,434
	R(7,8)	C-C	1,516	1,518
Molécula III	R(3,9)	C=O	1,218	1,214
	R(20,41)	C-O	1,358	1,358
	R(17,19)	C=C	1,384	1,384
	R(6,11)	C-C	1,501	1,501
	R(8,10)	C=C	1,410	1,410
	R(2,12)	C-O	1,356	1,356
	R(10,13)	C-C	1,388	1,388
Molécula IV	R (8,11)	C=O	1,220	1,213
	R (2,24)	C-O	1,344	1,344
	R (14,17)	C=C	1,382	1,382
	R (4,5)	C-C	1,385	1,387
	R (15,19)	C=C	1,394	1,394
	R (31,34)	C-C	1,516	1,518
	R (10,34)	C-O	1,442	1,435
Molécula V	R(1,8)	C-O	1,362	1,364
	R(2,13)	C-O	1,334	1,327
	R(9,10)	C-C	1,462	1,465
	R(9,12)	C=C	1,360	1,356
	R(15,19)	C-C	1,381	1,382
	R(19,21)	C=C	1,404	1,401
Molécula VI	R(2,12)	C-O	1,324	1,327
	R(1,7)	C-O	1,364	1,364
	R(8,9)	C-C	1,460	1,463
	R(6,7)	C=C	1,399	1,398
	R(10,11)	C-C	1,434	1,440
	R(9,14)	C=C	1,398	1,396

Tabela 3 - Ângulo de ligação das estruturas (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona.com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente)

Ângulo (°)	Posição	Ligação	CPCM	Fase Gasosa
Molécula I	A (1,7,9)	C-C-O	107,83	108,24
	A (7,8,11)	C-C-C	111,05	110,89
	A (21,5,23)	C-O-C	118,15	117,94
	A (12,10,13)	C=C-C	118,41	118,52
	A (17,4,22)	C-O-C	118,80	118,65
	A (2,11,8)	O=C-C	121,23	121,21
	A (16,17,18)	C=C-C	121,56	121,71
	A (4,17,16)	O=C-C	123,23	123,07
Molécula II	A(1,7,12)	O-C-C	108,46	108,46
	A(7,8,10)	C-C-C	112,33	112,43
	A(15,4,23)	C-O-C	113,35	113,55
	A(11,9,13)	C=C-C	117,55	117,65
	A(4,15,13)	O-C=C	119,62	120,08
	A(3,10,8)	O=C-C	120,21	120,36
	A(1,11,9)	C=C-C	122,84	122,57
	A(6,21,20)	O-C-C	124,45	124,61
	A(3,10,9)	O=C-C	124,88	124,84
Molécula III	A(7,6,11)	C-C-C	111,13	113,54
	A(10,1,6)	C-O-C	112,92	115,29
	A(17,19,20)	C=C-C	120,00	119,64
	A(41,20,18)	O-C=C	119,98	122,82
	A(3,9,7)	O=C-C	122,51	120,36
	A(5,15,14)	O-C-C	120,54	121,93
	A(3,9,8)	O=C-C	121,46	124,86
	A(13,15,14)	C=C-C	120,14	120,05
Molécula IV	A (10,34,31)	C-C-O	109,07	109,30
	A (3,8,31)	C-C-C	114,65	114,65
	A (13,15,19)	C=C-C	119,48	119,49
	A (11,8,31)	O=C-C	120,10	120,10
	A (1,6,22)	C-C-O	122,06	121,89
	A (3,4,5)	C=C-C	122,24	122,37
	A (2,3,8)	C-C-C	123,44	123,03
Molécula V	A(1,9,10)	O-C-C	112,30	112,23
	A(1,9,12)	O-C=C	121,51	121,91
	A(10,9,12)	C=C-C	126,18	125,85
	A(8,14,16)	C=C-C	117,71	117,57
	A(6,21,19)	O-C=C	114,89	114,90
	A(6,21,20)	O-C-C	125,12	124,86
Molécula VI	A(1,8,9)	O-C-C	112,31	112,19
	A(1,8,11)	O-C=C	121,46	121,75
	A(17,19,20)	C=C-C	120,38	120,30
	A(12,16,15)	C=C-C	119,58	119,76
	A(1,7,6)	O-C=C	120,33	120,38
	A(20,5,29)	O-C-C	118,33	118,22

As tabelas 2 e 3 apresentam os principais parâmetros estruturais calculados nas simulações computacionais, apresentando o comprimento e ângulo de ligação, respectivamente, para cada molécula analisada com o funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente). Os comprimentos de ligação das estruturas otimizadas estão em concordância com o encontrado na literatura (ALLEN et al., 1987).

5.2 FREQUÊNCIA

A análise das frequências vibracionais foi realizada com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações de geometria, com a finalidade de verificar se as estruturas possuem todas as frequências reais positivas (mínimo local) ou se representam alguma frequência negativa (imaginária) que desse forma pode estar indicando um possível estado de transição.

Uma importante informação que se pode obter por meio dos cálculos de frequência é saber a natureza dos pontos estacionários encontrados pela otimização. A inexistência de modos vibracionais com frequência negativa demonstra que as estruturas otimizadas não se apresentam em estado de transição.

5.3 PARÂMETROS QUÂNTICOS

Na tabela 4 e 5 são apresentados os valores dos parâmetros químico-quânticos calculados o funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente).

Tabela 4 - Parâmetros quânticos das estruturas em solvente gasoso (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona.

	Moléculas					
Parâmetros Quânticos - Fase Gasosa	I	II	III	IV	V	VI
Energia absoluta [u.a.]	-1112,04	-1190,91	-1151,45	-997,175	-1031,88	-995,95
<i>HOMO</i> (eV)	-6,66	-6,75	-6,82	-6,69	-6,70	-6,73
<i>LUMO</i> (eV)	-2,16	-2,19	-2,20	-1,84	-2,57	-2,57
ΔE (eV)	4,50	4,56	4,62	4,85	4,13	4,16
χ (eV)	4,41	4,47	4,51	4,26	4,64	4,65
η (eV)	2,25	2,28	2,31	2,43	2,06	2,08
ΔN	0,58	0,55	0,54	0,56	0,57	0,57
ω (eV)	4,31	4,38	4,40	3,75	5,21	5,19
$\mu(D)$	6,76	2,87	1,56	2,26	5,08	5,08

Tabela 5 - Parâmetros quânticos das estruturas em meio ácido - HCl (Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona.

	Moléculas					
Parâmetros Quânticos - CPCM	I	II	III	IV	V	VI
Energia absoluta [u.a.]	-1112,06	-1190,92	-1151,47	-997,20	-1031,90	-995,97
<i>HOMO</i> (eV)	-6,70	-6,91	-6,87	-6,92	-6,74	-6,85
<i>LUMO</i> (eV)	-2,42	-2,45	-2,35	-2,14	-2,74	-2,74
ΔE (eV)	4,28	4,46	4,53	4,78	3,99	4,11
χ (eV)	4,56	4,68	4,61	4,53	4,74	4,79
η (eV)	2,14	2,23	2,26	2,39	2,00	2,06
ΔN	0,57	0,52	0,53	0,52	0,57	0,54
ω (eV)	4,86	4,90	4,69	4,29	5,63	5,59
$\mu(D)$	9,14	4,08	2,63	3,74	6,95	7,74

Das tabelas 4 e 5 observamos que a molécula V - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona, quando comparada às demais poderá apresentar um melhor desempenho para a inibição de corrosão por oferecer a menor diferença de energia do *HOMO* e *LUMO* que é reportada como um indicador da atividade do inibidor de corrosão, de modo que os menores valores representam uma maior eficiência de inibição.

Observando o momento dipolo das moléculas, considerando a sua capacidade de proteger a superfície metálica indica uma capacidade de que a molécula I - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona apresente resultados

As figuras 18,19,20 e 21 apresentam os diagramas de contorno *HOMO* e *LUMO* para as estruturas dos derivados da flavanonas assim como as figuras 22 e 23 apresentam o diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* dos derivados da flavona calculados neste trabalho no nível de teoria funcional da densidade com os funcionais B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa.

Figura 18 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)

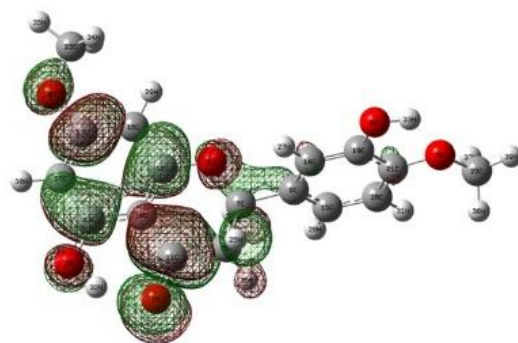
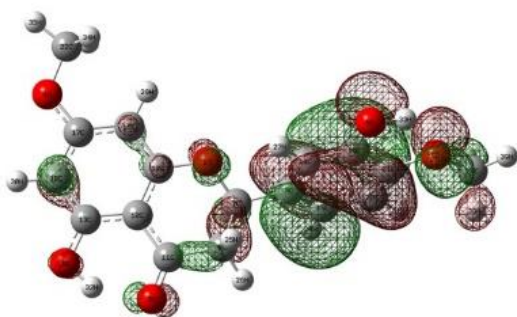


Figura 19 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)

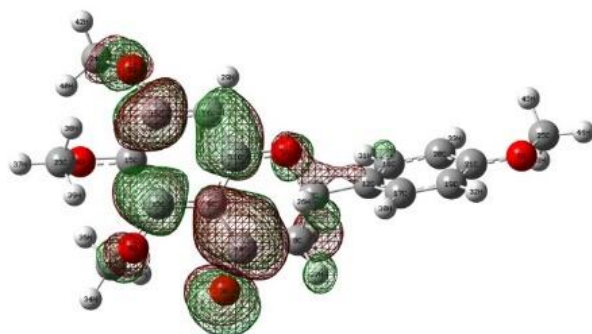
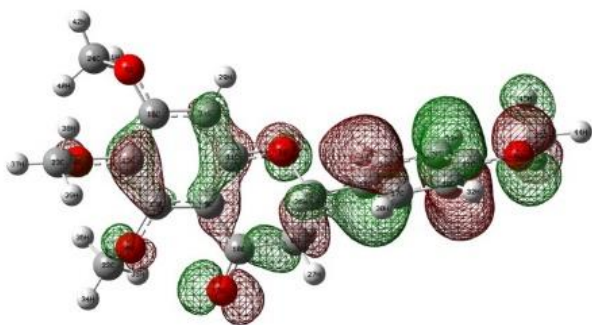


Figura 20 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)

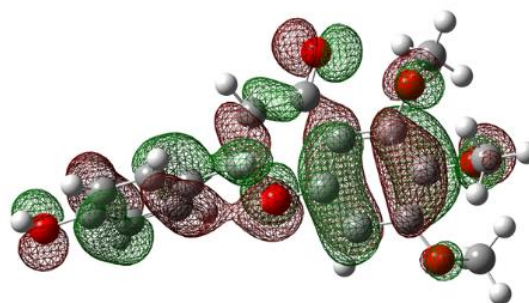
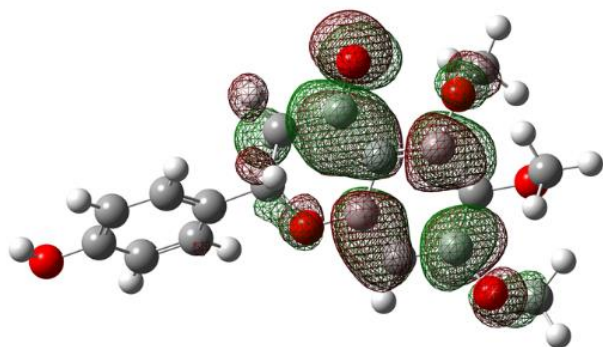


Figura 21 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)

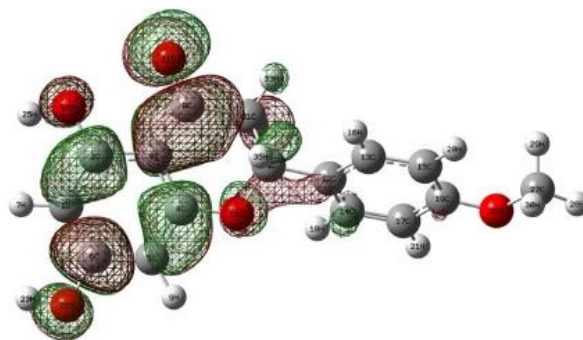
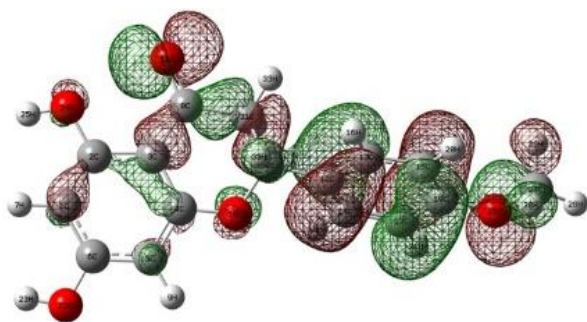


Figura 22 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula V – 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)

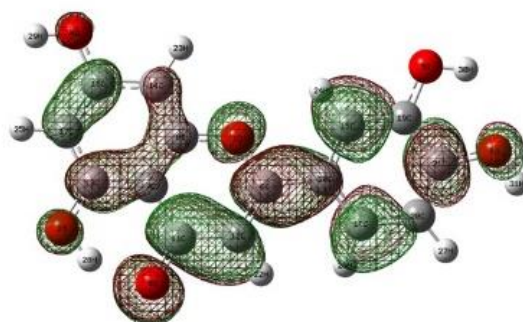
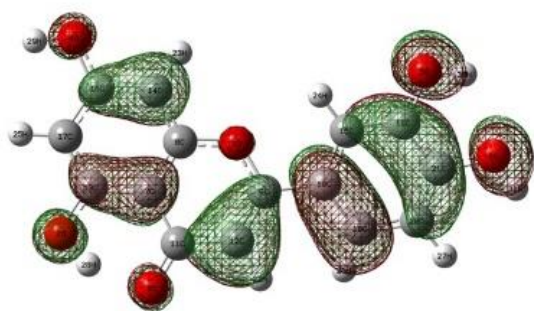
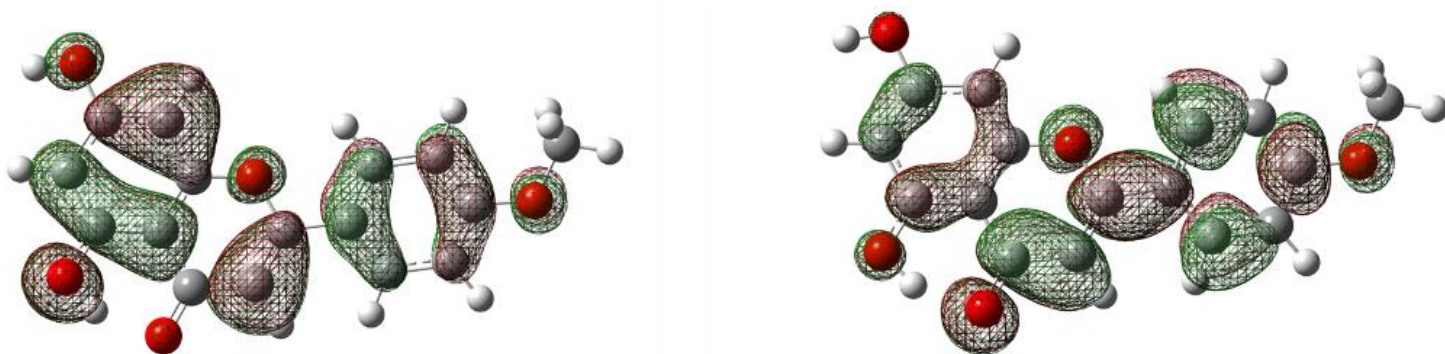


Figura 23 - Diagrama de contorno *HOMO* e *LUMO* da Molécula VI – 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p)



Com descrito anteriormente, quanto maior a energia no orbital molecular ocupado de maior energia (*HOMO*) maior será a capacidade que a molécula tem de doar elétron. Com isso, irá ocorrer a troca com a superfície metálica onde terá mais disponibilidade de receber elétrons nos orbitais disponíveis (Fe^{2+} : $[\text{Ar}]3d^6$).

A eletronegatividade (χ) e a dureza (η) sofrem variações de acordo como o heteroátomo existente na molécula do inibidor apresentando uma relação direta entre o *HOMO-LUMO*. Uma eletronegatividade elevada apresentará uma baixa reatividade o que por sua vez irá indicar uma baixa eficiência de inibição. A diferença de eletronegatividade entre as moléculas é muito pequena, não sendo possível mensurar entre as avaliadas a que apresenta uma melhor eficiência de inibição.

Observando os valores de fração de elétrons transferidos (ΔN) calculados pela transferência de elétrons da molécula do inibidor para a superfície metálica, considerando o funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa e com o método B3P86/6-311g(d,p) por meio do CPCM (solvente), para a otimização das moléculas por meio do TFD. Foi considerado como superfície metálica o Ferro para a realização do cálculo da fração de elétrons transferidos (ΔN) utilizando os valores teóricos do ferro para a eletronegatividade e de dureza do metal onde o inibidor será aderido:

Tabela 6 - Valores quânticos do substrato

Substrato	Eletronegatividade (eV)	Dureza (eV)
Ferro - Fe	$\chi_{\text{Fe}} = 7,0\text{eV}$	$\eta_{\text{Fe}} = 0,0\text{eV}$

Analisando os resultados da tabela 4 e 5, a molécula IV - 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona é, em comparação às demais, a molécula mais estável e apresentará mais dificuldade na doação de elétrons ao substrato metálico nos dois meios avaliados. A molécula IV - 5,7-dihidroxi 4-metoxiflavona apresentou uma estabilidade superior em meio ácido, ao comparada com as outras.

Dessa forma, observamos que a molécula V - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona apresentou uma melhor capacidade de transferência de elétrons se comparada às outras moléculas estudadas.

Quanto à eletrofilicidade (ω) a molécula V - 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona apresentou uma melhor capacidade de receber elétrons (eletrólito) em comparação com as demais moléculas de inibidores com o método B3P86/6-311g(d,p) e no meio do CPCM (solvente) apresentando a melhor capacidade na recepção de elétrons em relação as moléculas avaliadas. Quanto maior o valor de ω , maior será a sua capacidade de aceitar elétrons.

5.4 FUNÇÃO DE FUKUI E MACIEZ LOCAL

5.4.1 FASE GÁS

Molécula I em Fase Gás

Tabela 7 - Função de Fukui da Molécula I (5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(O)	0,0311	0,0256	0,03152	0,07649	0,1121	0,0923	0,8233	1,2146
2(O)	0,0353	0,1125	0,13861	0,08686	0,1273	0,4060	3,1888	0,3136
3(O)	0,0553	0,0453	0,05580	0,13607	0,1995	0,1634	0,8193	1,2205
4(O)	0,0222	0,0356	0,04384	0,05471	0,0802	0,1284	1,6013	0,6245
5(O)	0,0428	0,0137	0,01686	0,10540	0,1545	0,0494	0,3196	3,1285
6(O)	0,0588	0,0161	0,01988	0,14487	0,2124	0,0582	0,2743	3,6461
7(C)	0,0094	0,0115	0,01413	0,02310	0,0339	0,0414	1,2220	0,8183
8(C)	0,0113	0,0201	0,02473	0,02786	0,0408	0,0724	1,7740	0,5637
9(C)	0,0297	-0,0012	-0,00154	0,07315	0,1072	-0,0045	-0,0420	-23,824
10(C)	0,0092	0,0205	0,02523	0,02262	0,0332	0,0739	2,2283	0,4488
11(C)	0,0107	0,1076	0,13264	0,02643	0,0387	0,3885	10,0265	0,0997
12(C)	0,0253	0,0503	0,06195	0,06221	0,0912	0,1815	1,9897	0,5026
13(C)	0,0313	0,0381	0,04702	0,07711	0,1130	0,1377	1,2183	0,8208
14(C)	0,0203	0,0137	0,01687	0,05005	0,0734	0,0494	0,6735	1,4848
15(C)	0,0509	0,0096	0,01186	0,12529	0,1837	0,0348	0,1892	5,2848
16(C)	0,0441	0,0309	0,03814	0,10854	0,1591	0,1117	0,7021	1,4243
17(C)	0,0209	0,0651	0,08027	0,05149	0,0755	0,2351	3,1151	0,3210
18(C)	0,0812	0,0366	0,04510	0,20001	0,2932	0,1321	0,4505	2,2196
19(C)	0,0430	0,0157	0,01930	0,10593	0,1553	0,0565	0,3641	2,7468
20(C)	0,0276	0,0257	0,03171	0,06804	0,0997	0,0929	0,9313	1,0738
21(C)	0,0445	0,0253	0,03114	0,10962	0,1607	0,0912	0,5676	1,7618
22(C)	0,0105	0,0154	0,01898	0,02589	0,0380	0,0556	1,4647	0,6827
23(C)	0,0147	0,0074	0,00912	0,03628	0,0532	0,0267	0,5026	1,9898
24(H)	0,0171	0,0140	0,01724	0,04223	0,0619	0,0505	0,8159	1,2257
25(H)	0,0107	0,0313	0,03862	0,02624	0,0385	0,1131	2,9411	0,3400
26(H)	0,0139	0,0280	0,03447	0,03435	0,0504	0,1010	2,0047	0,4988
27(H)	0,0152	0,0066	0,00817	0,03739	0,0548	0,0239	0,4365	2,2911
28(H)	0,0242	0,0088	0,01088	0,05949	0,0872	0,0319	0,3653	2,7377
29(H)	0,0192	0,0236	0,02907	0,04721	0,0692	0,0852	1,2306	0,8126
30(H)	0,0314	0,0290	0,03577	0,07730	0,1133	0,1048	0,9248	1,0814
31(H)	0,0211	0,0164	0,02016	0,05199	0,0762	0,0591	0,7748	1,2906
32(H)	0,0157	0,0159	0,01962	0,03864	0,0566	0,0575	1,0146	0,9856
33(H)	0,0205	0,0106	0,01301	0,05056	0,0741	0,0381	0,5140	1,9454
34(H)	0,0083	0,0145	0,01790	0,02054	0,0301	0,0524	1,7413	0,5743
35(H)	0,0160	0,0207	0,02557	0,03943	0,0578	0,0749	1,2956	0,7718
36(H)	0,0087	0,0148	0,01823	0,02143	0,0314	0,0534	1,6992	0,5885
37(H)	0,0150	0,0068	0,00840	0,03690	0,0541	0,0246	0,4549	2,1981
38(H)	0,0151	0,0065	0,00805	0,03714	0,0544	0,0236	0,4333	2,3077
39(H)	0,0179	0,0116	0,01425	0,04400	0,0645	0,0417	0,6469	1,5458

onde E representa a função eletrofílica e N a função nucleofílica

Molécula II em Fase Gás

Tabela 8 - Função de Fukui da Molécula II (5-6-7-4-tetrametoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(O)	0,0381	0,0213	0,02711	0,09039	0,1381	0,0773	0,5593	1,7878
2(O)	0,0195	0,0168	0,02139	0,04611	0,0705	0,0610	0,8650	1,1560
3(O)	0,0609	0,1132	0,14383	0,14421	0,2204	0,4098	1,8596	0,5377
4(O)	0,0279	0,0122	0,01548	0,06618	0,1011	0,0441	0,4361	2,2928
5(O)	0,0198	0,0294	0,03733	0,04691	0,0717	0,1064	1,4839	0,6739
6(O)	0,0587	0,0129	0,01638	0,13908	0,2125	0,0467	0,2196	4,5545
7(C)	0,0122	0,0090	0,01137	0,02902	0,0443	0,0324	0,7308	1,3684
8(C)	0,0176	0,0184	0,02336	0,04164	0,0636	0,0666	1,0460	0,9560
9(C)	0,0179	0,0330	0,04188	0,04242	0,0648	0,1193	1,8410	0,5432
10(C)	0,0169	0,0989	0,12566	0,04002	0,0611	0,3580	5,8555	0,1708
11(C)	0,0271	0,0380	0,04834	0,06422	0,0981	0,1377	1,4035	0,7125
12(C)	0,0385	-0,0062	-0,00789	0,09131	0,1395	-0,0225	-0,1611	-6,2075
13(C)	0,0246	0,0481	0,06107	0,05834	0,0892	0,1740	1,9517	0,5124
14(C)	0,0297	0,0411	0,05219	0,07040	0,1076	0,1487	1,3824	0,7234
15(C)	0,0517	0,0251	0,03193	0,12252	0,1872	0,0910	0,4860	2,0578
16(C)	0,0237	0,0695	0,08828	0,05611	0,0857	0,2515	2,9336	0,3409
17(C)	0,0239	0,0092	0,01168	0,05653	0,0864	0,0333	0,3852	2,5960
18(C)	0,0260	0,0124	0,01575	0,06152	0,0940	0,0449	0,4772	2,0955
19(C)	0,0419	0,0246	0,03126	0,09939	0,1519	0,0891	0,5864	1,7054
20(C)	0,0362	0,0174	0,02215	0,08586	0,1312	0,0631	0,4811	2,0786
21(C)	0,0422	0,0191	0,02426	0,09992	0,1527	0,0691	0,4526	2,2094
22(C)	0,0098	0,0146	0,01849	0,02321	0,0355	0,0527	1,4857	0,6731
23(C)	0,0126	0,0097	0,01237	0,02997	0,0458	0,0352	0,7695	1,2995
24(C)	0,0095	0,0178	0,02258	0,02243	0,0343	0,0643	1,8773	0,5327
25(C)	0,0163	0,0067	0,00851	0,03861	0,0590	0,0242	0,4110	2,4331
26(H)	0,0207	0,0117	0,01490	0,04899	0,0749	0,0424	0,5671	1,7635
27(H)	0,0165	0,0279	0,03547	0,03910	0,0597	0,1011	1,6918	0,5911
28(H)	0,0135	0,0287	0,03649	0,03202	0,0489	0,1040	2,1253	0,4705
29(H)	0,0185	0,0287	0,03651	0,04380	0,0669	0,1040	1,5542	0,6434
30(H)	0,0183	0,0076	0,00967	0,04330	0,0662	0,0276	0,4164	2,4017
31(H)	0,0154	0,0051	0,00642	0,03653	0,0558	0,0183	0,3276	3,0521
32(H)	0,0244	0,0165	0,02097	0,05786	0,0884	0,0597	0,6757	1,4799
33(H)	0,0208	0,0123	0,01567	0,04939	0,0755	0,0447	0,5918	1,6899
34(H)	0,0152	0,0216	0,02742	0,03595	0,0549	0,0781	1,4222	0,7032
35(H)	0,0069	0,0080	0,01017	0,01644	0,0251	0,0290	1,1535	0,8670
36(H)	0,0091	0,0148	0,01878	0,02147	0,0328	0,0535	1,6307	0,6133
37(H)	0,0169	0,0182	0,02310	0,04005	0,0612	0,0658	1,0755	0,9298
38(H)	0,0104	0,0090	0,01145	0,02466	0,0377	0,0326	0,8658	1,1550
39(H)	0,0075	0,0063	0,00799	0,01784	0,0273	0,0228	0,8348	1,1979
40(H)	0,0063	0,0107	0,01364	0,01504	0,0230	0,0389	1,6914	0,5912
41(H)	0,0089	0,0157	0,01993	0,02112	0,0323	0,0568	1,7595	0,5683
42(H)	0,0147	0,0229	0,02905	0,03479	0,0532	0,0828	1,5572	0,6422
43(H)	0,0168	0,0056	0,00716	0,03989	0,0610	0,0204	0,3347	2,9878
44(H)	0,0191	0,0109	0,01379	0,04523	0,0691	0,0393	0,5686	1,7588
45(H)	0,0167	0,0058	0,00731	0,03948	0,0603	0,0208	0,3454	2,8954

onde E representa a função eletrofílica e N a função nucleofílica

Molécula III em Fase Gás

Tabela 9 - Função de Fukui da Molécula III (4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(O)	0,0444	0,0225	0,1406	0,1406	0,1565	0,0794	0,5074	1,9710
2(O)	0,0220	0,0174	0,0699	0,0699	0,0778	0,0613	0,7886	1,2681
3(O)	0,0652	0,1160	0,2068	0,2068	0,2302	0,4095	1,7786	0,5623
4(O)	0,0310	0,0126	0,0983	0,0983	0,1094	0,0443	0,4054	2,4668
5(O)	0,0222	0,0301	0,0705	0,0705	0,0784	0,1063	1,3549	0,7381
6(C)	0,0124	0,0088	0,0393	0,0393	0,0437	0,0312	0,7138	1,4010
7(C)	0,0179	0,0182	0,0569	0,0569	0,0633	0,0641	1,0122	0,9879
8(C)	0,0205	0,0329	0,0650	0,0650	0,0723	0,1162	1,6068	0,6224
9(C)	0,0180	0,1002	0,0571	0,0571	0,0635	0,3537	5,5673	0,1796
10(C)	0,0314	0,0387	0,0996	0,0996	0,1108	0,1367	1,2331	0,8109
11(C)	0,0347	-0,0059	0,1099	0,1099	0,1224	-0,0207	-0,1690	-5,9157
12(C)	0,0265	0,0487	0,0841	0,0841	0,0936	0,1720	1,8389	0,5438
13(C)	0,0324	0,0399	0,1029	0,1029	0,1145	0,1409	1,2306	0,8126
14(C)	0,0573	0,0253	0,1815	0,1815	0,2021	0,0892	0,4416	2,2645
15(C)	0,0256	0,0710	0,0812	0,0812	0,0904	0,2506	2,7713	0,3608
16(C)	0,0268	0,0109	0,0849	0,0849	0,0945	0,0384	0,4070	2,4572
17(C)	0,0199	0,0132	0,0630	0,0630	0,0701	0,0466	0,6654	1,5029
18(C)	0,0377	0,0244	0,1194	0,1194	0,1329	0,0861	0,6476	1,5442
19(C)	0,0381	0,0203	0,1207	0,1207	0,1344	0,0717	0,5338	1,8733
20(C)	0,0439	0,0207	0,1393	0,1393	0,1551	0,0729	0,4699	2,1282
21(C)	0,0102	0,0139	0,0324	0,0324	0,0361	0,0491	1,3614	0,7345
22(C)	0,0134	0,0094	0,0425	0,0425	0,0473	0,0333	0,7047	1,4190
23(C)	0,0099	0,0171	0,0314	0,0314	0,0349	0,0603	1,7279	0,5787
24(H)	0,0202	0,0115	0,0640	0,0640	0,0713	0,0405	0,5682	1,7598
25(H)	0,0176	0,0273	0,0558	0,0558	0,0621	0,0962	1,5496	0,6453
26(H)	0,0142	0,0275	0,0452	0,0452	0,0503	0,0971	1,9303	0,5181
27(H)	0,0204	0,0284	0,0646	0,0646	0,0719	0,1001	1,3919	0,7184
28(H)	0,0181	0,0081	0,0574	0,0574	0,0639	0,0285	0,4464	2,2402
29(H)	0,0135	0,0051	0,0427	0,0427	0,0475	0,0180	0,3783	2,6436
30(H)	0,0235	0,0164	0,0746	0,0746	0,0830	0,0580	0,6991	1,4305
31(H)	0,0230	0,0149	0,0729	0,0729	0,0812	0,0526	0,6484	1,5422
32(H)	0,0161	0,0212	0,0511	0,0511	0,0569	0,0749	1,3152	0,7603
33(H)	0,0077	0,0069	0,0243	0,0243	0,0270	0,0244	0,9030	1,1075
34(H)	0,0094	0,0145	0,0297	0,0297	0,0331	0,0512	1,5477	0,6461
35(H)	0,0181	0,0182	0,0575	0,0575	0,0640	0,0643	1,0044	0,9956
36(H)	0,0113	0,0089	0,0358	0,0358	0,0398	0,0313	0,7869	1,2708
37(H)	0,0081	0,0058	0,0256	0,0256	0,0285	0,0206	0,7245	1,3803
38(H)	0,0064	0,0102	0,0202	0,0202	0,0225	0,0361	1,6069	0,6223
39(H)	0,0098	0,0149	0,0310	0,0310	0,0346	0,0527	1,5253	0,6556
40(H)	0,0158	0,0223	0,0499	0,0499	0,0556	0,0786	1,4143	0,7071
41(O)	0,0622	0,0201	0,1973	0,1973	0,2196	0,0708	0,3226	3,1003
42(H)	0,0233	0,0113	0,0739	0,0739	0,0822	0,0399	0,4846	2,0635

onde E representa a função eletrofílica e N a função nucleofílica

Molécula IV em Fase Gás

Tabela 10 - Função de Fukui da Molécula IV (5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(C)	0,0405	0,0337	0,03713	0,09840	0,1385	0,1154	0,8331	1,2003
2(C)	0,0243	0,0427	0,04696	0,05912	0,0832	0,1460	1,7537	0,5702
3(C)	0,0110	0,0281	0,03098	0,02673	0,0376	0,0963	2,5599	0,3906
4(C)	0,0157	0,0407	0,04483	0,03807	0,0536	0,1393	2,5999	0,3846
5(C)	0,0483	0,0340	0,03747	0,11741	0,1653	0,1165	0,7046	1,4192
6(C)	0,0242	0,0685	0,07545	0,05890	0,0829	0,2345	2,8284	0,3536
7(H)	0,0233	0,0276	0,03042	0,05676	0,0799	0,0946	1,1835	0,8449
8(C)	0,0248	0,0924	0,10169	0,06022	0,0848	0,3161	3,7286	0,2682
9(H)	0,0212	0,0263	0,02900	0,05150	0,0725	0,0901	1,2435	0,8042
10(O)	0,0226	0,0214	0,02360	0,05500	0,0774	0,0734	0,9474	1,0555
11(O)	0,0904	0,1128	0,12414	0,21967	0,3093	0,3859	1,2477	0,8015
12(C)	0,0468	-0,0004	-0,00042	0,11383	0,1602	-0,0013	-0,0081	-123,00
13(C)	0,0344	0,0186	0,02045	0,08367	0,1178	0,0636	0,5396	1,8533
14(C)	0,0249	0,0274	0,03014	0,06043	0,0851	0,0937	1,1014	0,9079
15(C)	0,0423	0,0341	0,03758	0,10285	0,1448	0,1168	0,8068	1,2395
16(H)	0,0218	0,0128	0,01409	0,05309	0,0747	0,0438	0,5861	1,7061
17(C)	0,0445	0,0302	0,03323	0,10826	0,1524	0,1033	0,6777	1,4755
18(H)	0,0174	0,0120	0,01319	0,04219	0,0594	0,0410	0,6903	1,4486
19(C)	0,0477	0,0242	0,02664	0,11599	0,1633	0,0828	0,5071	1,9719
20(H)	0,0239	0,0196	0,02157	0,05819	0,0819	0,0670	0,8183	1,2221
21(H)	0,0259	0,0197	0,02166	0,06300	0,0887	0,0673	0,7591	1,3173
22(O)	0,0274	0,0485	0,05336	0,06664	0,0938	0,1659	1,7678	0,5657
23(H)	0,0159	0,0246	0,02709	0,03871	0,0545	0,0842	1,5453	0,6471
24(O)	0,0332	0,0306	0,03367	0,08064	0,1135	0,1047	0,9220	1,0845
25(H)	0,0201	0,0245	0,02698	0,04893	0,0689	0,0839	1,2175	0,8214
26(O)	0,0658	0,0150	0,01657	0,15989	0,2251	0,0515	0,2288	4,3709
27(C)	0,0182	0,0083	0,00909	0,04415	0,0622	0,0282	0,4545	2,2002
28(H)	0,0209	0,0130	0,01428	0,05074	0,0714	0,0444	0,6216	1,6087
29(H)	0,0189	0,0073	0,00802	0,04594	0,0647	0,0249	0,3855	2,5942
30(H)	0,0191	0,0076	0,00842	0,04645	0,0654	0,0262	0,4000	2,4998
31(C)	0,0224	0,0179	0,01965	0,05447	0,0767	0,0611	0,7967	1,2552
32(H)	0,0158	0,0270	0,02970	0,03849	0,0542	0,0923	1,7038	0,5869
33(H)	0,0163	0,0256	0,02822	0,03973	0,0559	0,0877	1,5685	0,6375
34(C)	0,0118	0,0102	0,01128	0,02867	0,0404	0,0351	0,8686	1,1513
35(H)	0,0182	0,0135	0,01483	0,04422	0,0623	0,0461	0,7406	1,3503

onde E representa a função eletrofílicas e N a função nucleofílicas

Molécula V em Fase Gás

Tabela 11 - Função de Fukui da Molécula V (5,7,3,4-tetrahidroxi flavona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(O)	0,0180	0,0315	0,04725	0,04358	0,0691	0,1208	1,7490	0,5717
2(O)	0,0687	0,0371	0,05577	0,16634	0,2637	0,1426	0,5408	1,8490
3(O)	0,0394	0,0832	0,12490	0,09542	0,1513	0,3194	2,1115	0,4736
4(O)	0,0384	0,0301	0,04527	0,09309	0,1476	0,1158	0,7845	1,2747
5(O)	0,0497	0,0273	0,04094	0,12051	0,1911	0,1047	0,5481	1,8246
6(O)	0,0493	0,0386	0,05801	0,11947	0,1894	0,1484	0,7834	1,2766
7(C)	0,0313	0,0076	0,01138	0,07578	0,1201	0,0291	0,2422	4,1290
8(C)	0,0133	0,0080	0,01202	0,03219	0,0510	0,0307	0,6025	1,6599
9(C)	0,0213	0,0771	0,11572	0,05152	0,0817	0,2959	3,6231	0,2760
10(C)	0,0257	0,0255	0,03830	0,06236	0,0989	0,0979	0,9907	1,0094
11(C)	0,0146	0,0669	0,10047	0,03533	0,0560	0,2569	4,5877	0,2180
12(C)	0,0659	0,0511	0,07680	0,15957	0,2530	0,1964	0,7764	1,2881
13(C)	0,0358	0,0290	0,04355	0,08684	0,1377	0,1114	0,8091	1,2360
14(C)	0,0748	0,0250	0,03748	0,18112	0,2871	0,0958	0,3338	2,9958
15(C)	0,0167	0,0422	0,06333	0,04052	0,0642	0,1620	2,5210	0,3967
16(C)	0,0313	0,0334	0,05015	0,07571	0,1200	0,1283	1,0686	0,9358
17(C)	0,0357	0,0318	0,04778	0,08656	0,1372	0,1222	0,8904	1,1231
18(C)	0,0436	0,0372	0,05583	0,10573	0,1676	0,1428	0,8519	1,1739
19(C)	0,0377	0,0275	0,04126	0,09130	0,1447	0,1055	0,7291	1,3716
20(C)	0,0284	0,0329	0,04936	0,06888	0,1092	0,1262	1,1559	0,8652
21(C)	0,0488	0,0554	0,08314	0,11820	0,1874	0,2126	1,1347	0,8813
22(H)	0,0249	0,0267	0,04009	0,06034	0,0957	0,1025	1,0718	0,9330
23(H)	0,0283	0,0180	0,02704	0,06845	0,1085	0,0692	0,6373	1,5692
24(H)	0,0130	0,0210	0,03153	0,03161	0,0501	0,0806	1,6094	0,6213
25(H)	0,0250	0,0237	0,03566	0,06060	0,0961	0,0912	0,9492	1,0535
26(H)	0,0190	0,0198	0,02972	0,04612	0,0731	0,0760	1,0397	0,9618
27(H)	0,0228	0,0252	0,03783	0,05525	0,0876	0,0967	1,1044	0,9055
28(H)	0,0165	0,0134	0,02006	0,03999	0,0634	0,0513	0,8095	1,2354
29(H)	0,0204	0,0172	0,02584	0,04939	0,0783	0,0661	0,8441	1,1846
30(H)	0,0189	0,0159	0,02388	0,04574	0,0725	0,0611	0,8424	1,1871
31(H)	0,0228	0,0210	0,03147	0,05521	0,0875	0,0805	0,9196	1,0875

onde E representa a função eletrofílicas e N a função nucleofílicas

Molécula VI em Fase Gás

Tabela 12 - Função de Fukui da Molécula VI (5,7-dihidroxi -4'-metoxiflavona) com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Posição	f-	f+	E	N	s-	s+	s+/s-	s-/s+
1(O)	0,0182	0,0324	0,0315	0,0596	0,0688	0,1227	1,7841	0,5605
2(O)	0,0720	0,0375	0,0365	0,2366	0,2729	0,1422	0,5211	1,9190
3(O)	0,0407	0,0843	0,0819	0,1338	0,1543	0,3191	2,0681	0,4835
4(O)	0,0409	0,0304	0,0296	0,1342	0,1547	0,1152	0,7444	1,3434
5(O)	0,0509	0,0311	0,0302	0,1671	0,1927	0,1177	0,6108	1,6372
6(C)	0,0338	0,0065	0,0064	0,1112	0,1282	0,0247	0,1930	5,1808
7(C)	0,0131	0,0080	0,0078	0,0432	0,0498	0,0305	0,6118	1,6345
8(C)	0,0247	0,0774	0,0752	0,0812	0,0936	0,2932	3,1328	0,3192
9(C)	0,0303	0,0234	0,0228	0,0996	0,1149	0,0887	0,7719	1,2956
10(C)	0,0142	0,0670	0,0651	0,0466	0,0537	0,2536	4,7204	0,2118
11(C)	0,0743	0,0493	0,0479	0,2439	0,2813	0,1867	0,6635	1,5070
12(C)	0,0365	0,0287	0,0279	0,1199	0,1382	0,1087	0,7863	1,2717
13(C)	0,0755	0,0245	0,0238	0,2480	0,2860	0,0928	0,3246	3,0807
14(C)	0,0261	0,0451	0,0438	0,0856	0,0987	0,1707	1,7301	0,5780
15(C)	0,0322	0,0335	0,0326	0,1059	0,1221	0,1269	1,0391	0,9623
16(C)	0,0350	0,0305	0,0297	0,1148	0,1324	0,1156	0,8735	1,1448
17(C)	0,0217	0,0353	0,0343	0,0713	0,0822	0,1338	1,6268	0,6147
18(C)	0,0353	0,0288	0,0280	0,1161	0,1339	0,1091	0,8151	1,2268
19(C)	0,0341	0,0320	0,0311	0,1119	0,1291	0,1211	0,9378	1,0663
20(C)	0,0415	0,0569	0,0553	0,1362	0,1571	0,2154	1,3714	0,7292
21(H)	0,0270	0,0256	0,0248	0,0886	0,1021	0,0968	0,9474	1,0555
22(H)	0,0286	0,0176	0,0171	0,0940	0,1084	0,0666	0,6147	1,6267
23(H)	0,0137	0,0209	0,0203	0,0451	0,0519	0,0792	1,5247	0,6559
24(H)	0,0251	0,0229	0,0223	0,0823	0,0949	0,0868	0,9152	1,0926
25(H)	0,0143	0,0188	0,0183	0,0469	0,0540	0,0713	1,3195	0,7579
26(H)	0,0223	0,0246	0,0239	0,0733	0,0846	0,0933	1,1033	0,9064
27(H)	0,0166	0,0131	0,0127	0,0545	0,0628	0,0496	0,7897	1,2662
28(H)	0,0206	0,0168	0,0164	0,0676	0,0780	0,0637	0,8175	1,2232
29(C)	0,0142	0,0130	0,0127	0,0465	0,0536	0,0494	0,9202	1,0868
30(H)	0,0179	0,0181	0,0176	0,0587	0,0677	0,0685	1,0110	0,9891
31(H)	0,0144	0,0123	0,0119	0,0473	0,0545	0,0464	0,8519	1,1738
32(H)	0,0143	0,0123	0,0120	0,0471	0,0543	0,0467	0,8614	1,1610
33(H)	0,0200	0,0213	0,0207	0,0658	0,0759	0,0805	1,0611	0,9424

onde E representa a função eletrofílica e N a função nucleofílica

Uma análise dos índices de Fukui apresentado nas tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12 das simulações das moléculas por meio do funcional B3P86 e a base 6-311g(d,p) na fase gás é possível observar que os sítios mais suscetíveis para o ataque eletrofílico indicando que os elétrons pertencentes a esse átomo são capazes de interagir como o substrato metálico.

Tabela 13 - Sítios mais suscetíveis para ataque nucleofílico - Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso.

Molécula	Sítio	f^-
1	18(C)	0,0812
2	3(O)	0,0609
3	3(O)	0,0652
4	11(O)	0,0904
5	14(C)	0,0748
6	13(C)	0,0755

Enquanto os átomos com maior f^+ são os sítios que apresentam maior tendência para o ataque nucleofílico.

Tabela 14 - Sítios mais suscetíveis para ataque eletrofílico - Molécula I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; Molécula V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e Molécula VI: 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso

Molécula	Sítio	f^+
1	2(O)	0,1125
2	3(O)	0,1132
3	3(O)	0,1160
4	11(O)	0,1128
5	3(O)	0,0832
6	3(O)	0,0843

5.5 ENERGIA DE ADSORÇÃO

A energia de adsorção é calculada por meio da diferença entre a energia do inibidor adsorvido formado entre o substrato metálico e o inibidor, e a energia das moléculas isoladas.

Com base nessa equação foi calculado a energia de adsorção entre as moléculas de inibidores com o método B3P86/6-311g(d,p) no meio gasoso tendo como o substrato Ferro (Fe), onde o valor de sua energia absoluta calculada foi de 123,61h. Vale ressaltar que não foram realizados cálculos de erro de correção de base para os cálculos das energias de adsorção.

Tabela 15 - Valor da energia de adsorção do ferro nas moléculas I: 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona; II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona; V: 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e VI: 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavona, com o conjunto TFD/B3P86/6-311g(d,p) com solvente gasoso

Nº	E absoluta [u.a.]	E substrato	Posição	E adsorção	E _{ads} (Hartrees)	E _{ads} (kcal / mol)
I	-1112,04	-123,61	18(C)	-1235,72	-0,071	-44,55
II	-1190,91	-123,61	3(O)	-1314,56	-0,042	-26,36
III	-1151,45	-123,61	3(O)	-1275,10	-0,042	-26,36
IV	-997,18	-123,61	11(O)	-1120,83	-0,043	-26,98
V	-1031,88	-123,61	14(C)	-1155,56	-0,064	-40,28
VI	-995,95	-123,61	13(C)	-1119,63	-0,064	-40,16

Observa-se que todos os valores de energia de adsorção são negativos indicando a estabilidade termodinâmica destes complexos. Esta aproximação é válida pois boa parte dos trabalhos encontrados na literatura reportam que a isoterma de Langmuir possui um melhor ajuste que as demais aplicadas ao mesmo estudo

As figuras 24,25,26 e 27 apresentam as flavanonas adsorvida ao ferro assim como as figuras 28 e 29 apresentam as flavonas, calculados neste trabalho no nível de teoria funcional da densidade com os funcionais B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa, adsorvida ao ferro.

Figura 24 - Estrutura otimizada da molécula I – 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

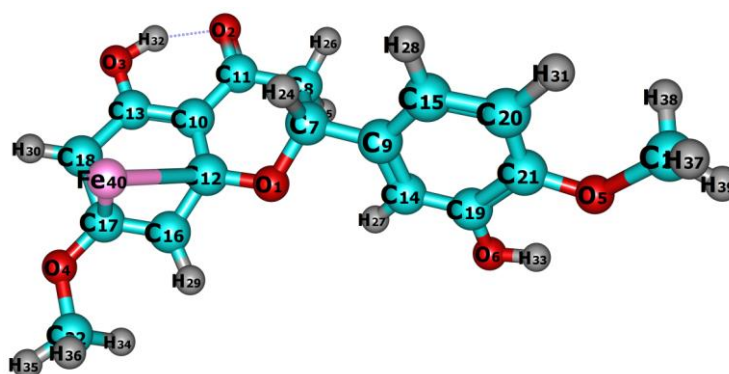


Figura 25 - Estrutura otimizada da molécula II – 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

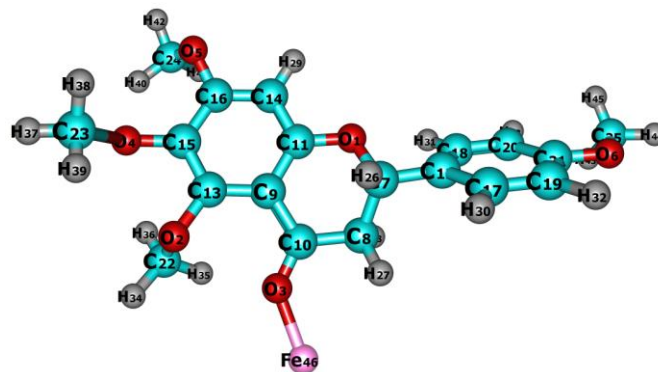


Figura 26 - Estrutura otimizada da molécula III – 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

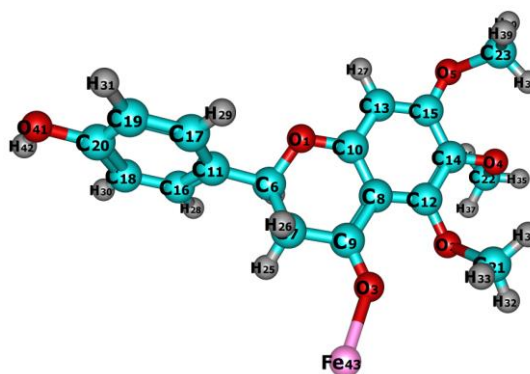


Figura 27 - Estrutura otimizada da molécula IV – 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

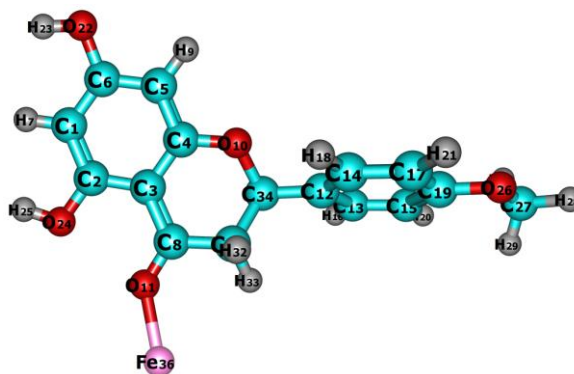


Figura 28 - Estrutura otimizada da molécula V – 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)

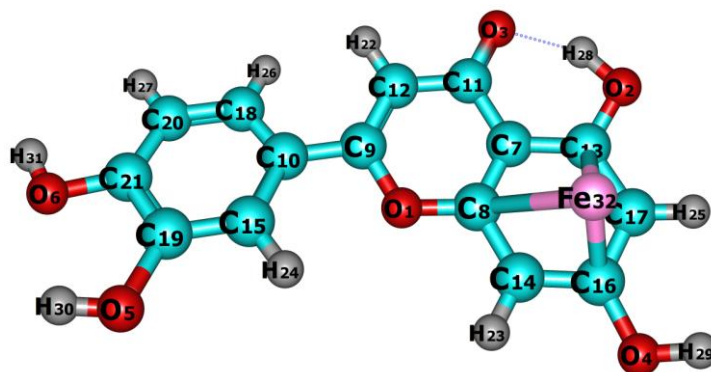
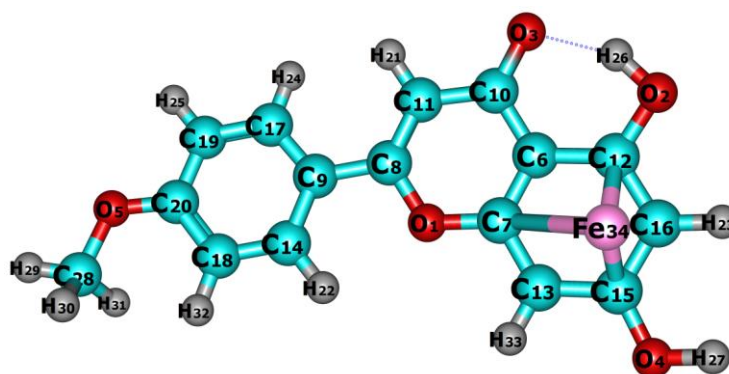


Figura 29 - Estrutura otimizada da molécula VI – 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona adsorvida ao ferro no conjunto TFD/B3P86/6-311G(d,p)



As moléculas II, III e IV derivados das flavanonas apresentaram a adsorção do átomo de ferro com o oxigênio fazendo uma única ligação (Fe-O) com intervalo de 1,842 – 1,846 Å, sugerindo que apenas o oxigênio está envolvido na formação da ligação.

Tabela 16 - Comprimento de ligação das estruturas (Molécula II: 5-6-7-4-tetrametoxi flavanona; Molécula III: 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona; Molécula IV: 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona) adsorvida ao ferro. com funcional B3P86/6-311g(d,p) na fase gasosa.

Nº	Posição	Distância (Å)
II	R(3,46)	1,842
III	R(3,43)	1,844
IV	R(11,36)	1,846

No entanto, para a estrutura I, onde o sítio é o carbono C o átomo de ferro durante a otimização foi para um arranjo paralelo, de modo que a interação se dá através da região deslocalizada C-C-C do anel, apresentando desta forma, uma energia de adsorção maior.

Para os derivados das flavonas, observa-se que as interações ocorrem também em uma região de deslocalização C-C-C do anel, e tal característica estrutural é a favor da adsorção paralela do átomo de ferro.

As análises dos resultados apontam para que a molécula 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona presente no extrato de *Chlomolaena Odorata L.* apresenta o valor mais negativo de energia de adsorção seguido pelas flavonas 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona e 5,7-dihidroxi -4-metoxi flavonas (I>V>VI>IV>II≡III).

6 CONCLUSÃO

O método TFD auxilia muito no processo de decisão com boa qualidade e custo computacional acessível para a determinação da estrutura molecular e a avaliação da estrutura eletrônica e de sua reatividade. O uso de métodos quânticos atuais e modernos auxiliam na descrição das propriedades eletrônicas e na reatividade para a tomada de decisão do melhor inibidor de corrosão a ser adotado, o que pode ser muito prático para o desenvolvimento de novos inibidores atrelado à otimização da performance da molécula.

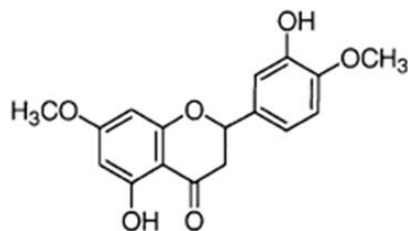
O uso da simulação computacional constituiu uma ferramenta útil para análise de moléculas com possíveis aplicações como inibidores de corrosão. E, por meio das análises dos resultados quânticos, pode-se concluir que, as moléculas de flavanonas e flavonas presentes no extrato da *Chlomolaena Odorata L* sugerem que ocorra a adsorção sob o substrato metálico.

As correlações entre as propriedades eletrônicas dos derivados e as eficiências deles foram apenas obtidas para aqueles compostos que possuem a mesma função química.

Por meio das análises dos parâmetros quânticos obtidos, foi possível atribuir a molécula 1 - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona, presente no extrato da *Chlomolaena Odorata L* como tendo a maior contribuição como inibidor de corrosão, o que poderá ajudar na síntese de novas moléculas com propriedades inibidoras, a partir disso podemos auxiliar os experimentalistas partir para a síntese de novas moléculas inibidoras.

A molécula provavelmente irá adsorver fortemente sobre a superfície de aço resultando numa melhor proteção superficial contra a corrosão havendo uma probabilidade relativamente forte de interação metal-inibidor em comparação com os outros complexos

Figura 30 - 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona



A diferença entre os valores de energia de adsorção tem como principal fator os tipos de átomos que coordenam no metal, pois os cálculos dos índices de Fukui apontaram como maiores valores de f^- o átomo carbono no anel aromático na 5,3-dihidroxi 7,4-dimetoxi flavanona (molécula I) – 18(C), 5,7,3,4-tetrahidroxi flavona (molécula V) – 14(C) e 5,7-dihidroxi -4'-metoxi flavona (molécula VI) – 13(C) e a ligação C=O para 5,6,7,4-tetrametoxi flavanona (molécula II) – 3(O), 4-hidroxi 5,6,7-trimetoxi flavanona (molécula III) – 3(O) e 5,7-dihidroxi 4-metoxi flavanona (molécula IV) – 8(O).

Os anéis aromáticos são os responsáveis pela maior aderência na superfície metálica, pois a coordenação do inibidor com o átomo de ferro se faz por meio de três sítios de coordenação, favorecendo uma maior transferência de carga, o que pode ser observado nos valores de ΔN na tabela 4.

Os valores negativos de E_{ads} indicam um comportamento espontâneo das interações metal-inibidor.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente pesquisa sugere para futuros trabalhos:

- Investigar a influência da temperatura nesse sistema;
- Investigar a adsorção entre as moléculas inibidoras de corrosão e um substrato contendo 3 átomos de ferro, realizando a avaliação do conjunto inibidor/substrato formado.
- Realizar cálculos utilizando outros funcionais de densidade.

8 REFERÊNCIAS

AHMED, Mohammed H. Othma.; AL-AMIERY, Ahmed A.; AL-MAJEDY, Yasmin K.; KADHUM, Abdul Amir H.; MOHAMAD, Abu Bakar; GAAZ, Tayser Sumer. Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. **Results in Physics**, Kebangsaan - Malaysia, 2018.

AL-FAKIH, A. M.; ABDALLAH, H. H.; AZIZ, M. Experimental and theoretical studies of the inhibition performance of two furan derivatives on mild steel corrosion in acidic medium. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 1, p. 135–148, 2019.

ALKADIR AZIZ, Israa A.; ANNON, Iman A.; ABDULKAREEM, Makarim H.; HANOON, Mahdi M.; ALKAABI, Mohammed H.; SHAKER, Lina M.; ALAMIERY, Ahmed A.; WAN ISAHAK, Wan N.; TAKRIFF, Mohd S. **Insights into Corrosion Inhibition Behavior of a 5-Mercapto-1, 2, 4-triazole Derivative for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: Experimental and DFT Studies** *Lubricants*, 2021.

ALLEN, Frank H.; KENNARD, Olga; WATSON, David G.; BRAMMER, Lee; ORPEN, A. Guy; TAYLOR, Robin. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. **Journal of the Chemical Society**, Cambridge, England, n. 12, p. S1–S19, 1987.

ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; OLIVEIRA, C. S. B.; PASSOS, F. B.; SOUZA, P. R. N.; ANTUNES, O. A. C. A semiempirical study of the conformational behavior of cinchonidine and its interaction with methyl pyruvate. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Rio de Janeiro - Brasil, v. 18, n. 3, p. 287–298, 2001.

ATING, E. I.; UMOREN, S. A.; UDOUSORO, I. I.; EBENSO, E. E.; UDOH, A. P. Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions. **Green Chemistry Letters and Reviews**, Oxfordshire, England, v. 3, n. 2, p. 61–68, 2010.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **PHYSICAL CHEMISTRY Quanta, Matter, and Change**. Washington, USA: W. H. Freeman and Company, 2014.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química:- Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. : Bookman Editora, 2018.

BRESTON, J. n. Corrosion Control with Organic Inhibitors. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 1755–1761, 1952.

BRYCKI, BOGUMIŁ EUGENIUSZ; KOWALCZYK, IWONA H.; SZULC, ADRIANNA; KACZEREWSKA, OLGA; PAKIET, MARTA. Organic Corrosion Inhibitors. **Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications**, London, England, p. 3–33, 2018.

CAMMI, Roberto; TOMASI, Jacopo. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges. **Journal of computational chemistry**, v. 16, n. 12, p. 1449–1458, 1995.

CARDOSO, Sheila Pressesntin et al. Avaliação de indicadores de uso diversos como inibidores de corrosão. **Química Nova**, São Paulo, Brasil, v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.

CHERMETTE, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, Villeurbanne - France, v. 20, n. 1, p. 129–154, 1999.

COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, Napoli - Italy, v. 24, p. 669–681, 2003.

DA ROCHA, Janaina Cardozo; GOMES, José Antônio da Cunha Ponciano. Inibidores de corrosão naturais- Proposta de obtenção de produtos ecologicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Revista Materia**, Rio de Janeiro - Brasil, v. 22, 2017.

DARIVA, Caila G.; GALIO, Alexandre F. Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications. **Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications**, London - England, p. 1–161, 2014.

DOMINGO, L. R.; AURELL, M. J.; PÉREZ, P.; CONTRERAS, R. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels–Alder reactions. **Tetrahedron**, Baltimore, USA, v. 58, n. 22, p. 4417–4423, 2002.

EBENSO, E. E.; ARSLAN, T.; KANDEMIRLI, F.; CANER, N.; LOVE, I. Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken - USA, v. 110, n. 5, p. 1003–1018, 2010.

EFIL, KÜRŞAT; OBOT, I. B. Quantum Chemical Investigation of the Relationship Between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole and its Alkyl-Derivatives on Iron. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, London - UK, v. 53, n. 6, p. 1139–1149, 2017.

FLORIS, Franca; PERSICO, Maurizio; TANI, Alessandro; TOMASI, Jacopo. Free energies and structures of hydrated cations, based on effective pair potentials. **Chemical physics**, v. 195, n. 1–3, p. 207–220, 1995.

FRISCH, MJ; TRUCKS, GW; SCHLEGEL, HB; SCUSERIA, GE. **Gaussian 03Gaussian, Inc.**, 2013.

GAD, E. A. M.; AZZAM, E. M. S.; HALIM, S. A. Theoretical approach for the performance of 4-mercapto-1-alkylpyridin-1-ium bromide as corrosion inhibitors using DFT. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cayro - Egypt, v. 27, n. 4, p. 695–699, 2018.

GECE, Gökhan. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. **Corrosion Science**, Ankara - Turkey, v. 50, n. 11, p. 2981–2992, 2008.

GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual Density Functional Theory. **Chemical Reviews**, Washington - USA, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, 2003.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2014.

GONZAGA, L.; BRAUNS, MÁRCIA D. O. ROSÁRIO; SIGOLO, MARISA; RIBEIRO, MÔNICA PIMENTEL CINELLI; CAVARARO, ROBERTO. Contas Nacionais - Divulga os resultados do Sistema de Contas Nacionais relativos às tabelas de recursos e usos, contas econômicas integradas, contas regionais do Brasil, produto interno bruto dos municípios e matriz de insumo-produto. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE**, Brasília - Brasil, 2015.

GOYAL, Madhusudan; KUMAR, Sudershan; BAHADUR, Indra; VERMA, Chandrabhan; EBENSO, Eno E. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, New York - USA, v. 256, p. 565–573, 2018.

GUO, L. E. I.; OBOT, I. M. E.; ZHENG, XINGWEN; SHEN, X. U. N.; QIANG, YUJIE; KAYA, SAVAŞ; KAYA, CEMAL. Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. **Applied Surface Science**, Tongren - China, v. 406, p. 301–306, 2017. a.

GUO, L.; KAYA, S.; OBOT, I. B.; ZHENG, X.; QIANG, Y. Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 506, p. 478–485, 2017. b.

GYFTOPOULOS, E. P.; HATSOPOULOS, G. N. Quantum-thermodynamic definition of electronegativity. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington - USA, v. 60, n. 3, p. 786–793, 1968.

HODDESON, Lillian H.; BAYM, G. The Development of the Quantum Mechanical Electron Theory of Metals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.**, Illinois - USA, v. 371, n. 1744, p. 8–23, 1980.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, New York - USA, v. 136, n. 3B, 1964.

HOU, Baorong; LI, Xiaogang; MA, Xiumin; DU, Cuiwei; ZHANG, Dawei; ZHENG, Meng; XU, Weichen; LU, Dongzhu; MA, Fubin. The cost of corrosion in China. **NPJ Materials Degradation**, Qingdao - China, v. 1, n. 1, p. 4, 2017.

I.B. OBOT ZUHAIR M. GASEM, E. E. Ebenso. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chlomolaena Odorata* L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. **International Journal of Eletrochemical Science**, Uyo - Nigeria, v. 7, p. 1997–2008, 2012.

ICZKOWSKI, R. P.; MARGRAVE, J. I. Electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington - USA, v. 83, n. 17, p. 3547–3551, 1961.

JONH, S.; JOSEPH, A. Effective inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid using substituted triazines: an experimental and theoretical study. **RSC Advances**, Calicut - India, v. 2, n. 26, p. 9944–9951, 2012.

KANOJIA, Rajni; SINGH, Gurmeet. An interesting and efficient organic corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Surface Engineering**, v. 21, n. 3, 2005.

KOCH, Gerhardus. Cost of corrosion. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission**, Dublin - USA, p. 3–30, 2017.

KOCH, Gerhardus H.; BRONGERS, Michiel P. H.; THOMPSON, Neil G.; VIRMANI, Y. Paul; PAYER, Joe H. Cost of corrosion in the United States. **Handbook of Environmental Degradation of Materials**, Berkeley - USA, 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **American Physical Society**, California - USA, p. A1133–A1138, 1965.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 104–113, 1934.

LAWRENCE, S. Brown; HOLME, Thomas A. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. São Paulo - Brasil: Trad, 2014.

LEAL, Régis C.; NETO, José Machado M.; LIMA, Francisco Das Chagas A.; FEITOSA, Chistiane M. A química quântica na compreensão de teorias da química orgânica. **Quimica Nova**, Teresina - Brasil, v. 33, n. 5, p. 1211–1215, 2010.

LENARDÃO, Eder João; FREITAG, Rogério Antônio; DABDOUB, Miguel J.; BATISTA, Antônio C. Ferreira; SILVEIRA, Claudio da Cruz. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quimica Nova**, Pelotas - Brasil, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

LUKOVITS, I.; KÁLAMAN, E.; ZUCCHI, F. Corrosion Inhibitors—Correlation Between Electronic Structure and Efficiency. **Corrosion Science**, Budapest, - Hungary, v. 57, n. 1, p. 3,8, 2001.

M.SANGEETHA J.SATHIYABAMA AND P.PRABHAKAR, S. Rajendra. Eco friendly extract of Banana peel as corrosion inhibitor for carbon steel in sea water . **Scholars Research Library**, 2012.

MARTÍNEZ-ARAYA, J. I. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions? **Journal of Mathematical Chemistry**, Santiago - Chile, v. 53, n. 2, p. 451–465, 2015.

MAYNARD, A. T.; HUANG, M.; RICE, W. G.; COVELL, D. Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Frederick - USA, v. 95, n. 20, p. 11578, 1998.

MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117–129, 1981.

MORAD, M. S. Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential. **Corrosion Science**, Assiut - Egypt, v. 50, n. 2, p. 436–448, 2008.

MORELL, C.; GRAND, A.; TORO-LABBÉ, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. **The Journal of Physical Chemistry**, Santiago - Chile, v. 109, n. 1, p. 205–212, 2005.

MORELL, C.; GRAND, A.; TORO-LABBÉ, A. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. **Chemical Physics Letters**, Santiago - Chile, v. 425, n. 4, p. 342–346, 2006.

MORGON, Nelson; COUTINHO, Kaline. **Metodos De Quimica Teorica E Modelagem Molecular**. São Paulo - Brasil: Editora Livraria da Física, 2007.

NARAYANASAMY, POONGOTHAI; RAMACHANDEREN, T.; NATESAN, M.; MURUGAVEL, S. C. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Essential Oils in an HCl Environment. **Materials Performance**, Coimbatore - India, v. 48, p. 52–56, 2009.

NETO, Antonio; SOUZA, Amanda; PASSOS, Raimundo; PEREIRA, Marcelo; POGRIFKA, Leandro; DE SOUZA, Rodrigo; RIOS, Emerson. Evaluation of Paullinia Cupana as a green corrosion inhibitor for carbon steel utilizing gravimetric and electrochemical noise techniques. **Materials Research Express**, Guaratinguetá- Brasil, v. 6, 2019.

NNAJI, Nnaemeka J. N.; OBI-EGBEDI, Nelson O.; OKOYE, Chukwuma O. B. Cashew Nut Tannin: Assessing its Effects on the Corrosion of Aluminium in HCl. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Ikwo - Nigeria, v. 32, p. 157–182, 2014.

OBOT, I. B.; EBENSO, E. E.; GASEM, ZUHAI M. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chlomolaena Odorata* L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. **International Journal of Eletrochemical Science**, Uyo - Nigeria, v. 7, p. 1997–2008, 2012.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, Uyo - Nigeria, v. 99, p. 1–30, 2015.

OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O. Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 657–660, 2010.

OKAFOR, P. C.; IKPI, M. E.; UWAH, I. E.; EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; UMOREN, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, Calabar - Nigeria, v. 50, n. 8, p. 2310–2317, 2008.

ÖZKIR, DEMET; BAYOL, EMEL; GÜRTEK, A. A. L. I.; SÜRME, YAVUZ. **THERMODYNAMIC STUDY AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF CALCEIN AS CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION** *Journal of the Chilean Chemical Society* scielocl, 2013.

PARR, Robert G.; CHATTARAJ, P. K. Principle of maximum hardness. **Journal of the American Chemical Society**, Zürich - Switzerland, v. 113, n. 5, p. 1854–1855, 1991.

PARR, Robert G.; PEARSON, Ralph G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, Zürich - Switzerland, v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983.

PARR, Robert G.; SZENTPÁLY, László V; LIU, Shubin. Electrophilicity Index. **Journal of the American Chemical Society**, Zürich - Switzerland, v. 121, n. 9, p. 1922–1924, 1999.

PARR, Robert G.; YANG, Weitao. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, Zürich - Switzerland, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, 1984.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American**, Evanston - USA, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PEARSON, R. G. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. **J Chem Edu.**, California - USA, v. 64, n. 7, p. 561, 1987.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, California - USA, v. 54, n. 6, p. 1423–1430, 1989.

QUATTROCIOCCI, Daniel Garcez Santos; INOCÊNCIO, Nathália da Silva; OLIVEIRA, Antonio Rafael; PAES, Lilian Weitzel Coelho. Estudo teórico da relação dos orbitais de fronteira com eficiência de inibição de compostos modelo de derivados da 2-Aminopirazina. **Brazilian Journal of Development**, Niterói - Brasil, v. 6, n. 3, p. 13544–13560, 2020.

QURAISHI, M. A.; SARDAR, R. Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. **Materials Chemistry and Physics**, Aligar - India, 2003.

RADOVANOVIĆ, M. B.; TASIĆ, Ž. Z.; MIHAJLOVIĆ, M. B. P.; SIMONOVIĆ, A. T.; ANTONIJEVIĆ, M. M. Electrochemical and DFT studies of brass corrosion inhibition in 3% NaCl in the presence of environmentally friendly compounds. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, 2019.

RAJA, Pandian Bothi; SETHURAMAN, Mathur Gopalakrishnan. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, Tamil Nadu - Índia, v. 62, n. 1, p. 113–116, 2008.

RANI, B. E. Amitha; BASU, Bharathi Bai J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, Bangalore - India, v. 2012, p. 1–15, 2012.

REKKAB, S.; ZARROK, H.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L. H.; HAMMOUTI, B.; KABOUCHE, Z.; TOUZANI, R.; ZOUGAGH, M. Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 613–627, 2012. a.

REKKAB, S.; ZARROK, H.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L. H.; HAMMOUTI, B.; KABOUCHE, Z.; TOUZANI, R.; ZOUGAGH, M. Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Constantine - Algeria, v. 3, n. 4, p. 613–627, 2012. b.

ROCHA, Janaina Cardozo Da; GOMES, José Antônio da Cunha Ponciano. Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria**, Rio de Janeiro - Brasil, v. 22, 2017.

RODRIGUEZ-VALDEZ, L. M.; VILLAMISAR, W.; CASALES, M.; GONZÁLEZ-RODRIGUES, J. G.; MARTINEZ-VILLAFÑE; MARTINEZ, L.; GLOSSMAN-MITNIK, D. Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors. **Corrosion Science**, Chihuahua - Mexico, v. 48, n. 12, p. 4053–4064, 2006.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, Chicago - USA, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.

SANDERSON, R. T. An Interpretation of Bond Lengths in Alkali Halide Gas Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, Chicago - USA, v. 74, n. 1, p. 272–274, 1952.

SANDERSON, R. T. Partial Charges on Atoms in Organic Compounds. **Science**, Chicago - USA, v. 121, n. 3137, p. 207–208, 1955.

SANTO, Paulo E.; RODRIGUES, Mariuza. Brasil perde 4% do PIB com corrosão. **Grandes Construções**, São Paulo - Brasil, v. 79, p. 19, 2017.

SANTOS, André de Mendonça; ALMEIDA, Thassia Felix De; COTTING, Fernando; AOKI, Idalina Vieira; MELO, Hercílio Gomes De; CAPELOSSI, Vera Rosa. Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. **Materials Research**, Ilhéus - Brasil, v. 20, p. 492–505, 2017.

SETS, Background Reading for Basis. **Some Considerations About Gaussian Basis Sets for Electric Property Calculations**. 2000.

SHARMA, Sanjay K.; MUDHOO, Ackmez; JAIN, Gargi; SHARMA, Jyoti. Corrosion inhibition and adsorption properties of Azadirachta indica mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO₃. **Green Chemistry Letters and Reviews**, Rajasthan - India, v. 3, n. 1, p. 7–15, 2010.

SHODOR EDUCATION FOUNDATION, Inc. **Background Reading for Basis Sets**. [s.d.]. Disponível em: <http://www.shodor.org/chemviz/basis/students/background.html>. Acesso em: 24 abr. 2021.

SHOLL, David S.; STECKEL, Jan. **Density functional theory : a practical introduction**. New Jersey - USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

SILVA, FREDERICO M. D. A.; PAES, LILLIAN W. C. Estudo teórico da eficiência de inibidores orgânicos de corrosão derivados do benzimidazol. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, Volta Redonda - Brasil, v. 1, n. 1, p. 27–40, 2018.

SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Massachusetts - USA: Courier Corporation, 1996.

TICIANELLI, Edson A. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo - Brasil.

UDHAYAKALAA, P.; RAJENDIRANB, T. V; GUNASEKARANC, S. Quantum Chemical Investigations on Some Quinoxaline Derivatives as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel. **Der Pharmacia Lettre**, Chennai - India, v. 4, n. 4, p. 1285–1298, 2012.

UMOREN, Saviour A.; SOLOMON, Moses M.; OBOT, Ime B.; SULEIMAN, Rami K. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Dhahran - Saudi Arabia, v. 76, p. 91–115, 2019.

VALLADARES CISNEROS, María Guadalupe; MELGOZA ALEMÁN, Rosa María; CUEVAS ARTEAGA, Cecilia. Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos. **Inventio**, Morelos - Mexico, v. 11, n. 25, p. 37–41, 2015.

YANG, Hyun-Min. Role of Organic and Eco-Friendly Inhibitors on the Corrosion Mitigation of Steel in Acidic Environments - A State-of-Art Review. **Molecules - MDPI journals**, Riverside - USA, v. 26, n. 11, p. 3473, 2021.

YU, Hsiang-Ai; KARPLUS, Martin. A thermodynamic analysis of solvation. **The Journal of chemical physics**, v. 89, n. 4, p. 2366–2379, 1988.

ZARROUK, A.; HAMMOUTI, B.; DAFALI, A.; BOUACHRINE, M.; ZARROK, H.; BOUKHRIS, S.; AL-DEYAB, S. S. A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid. **Journal of Saudi Chemical Society**, Oujda - Marrocos, v. 18, n. 5, p. 450–455, 2014.

ZHAO, X.; CHEN, C.; SUN, Q.; LIU, Y.; YU, H. Molecular structure optimization design of inhibitors based on frontier orbitals theory. **Applied Surface Science**², Beijing - China, v. 494, p. 895–907, 2019.