INFLUÊNCIA DO MEIO NA INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES E NAS POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS EM SISTEMAS QUÍMICOS UTILIZADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT IN THE INTENSITY OF THE TRANSITIONS AND IN THE POLARIZABILITIES ELECTRONICS IN CHEMICAL SYSTEMS USED LIKE INHIBITORS OF CORROSION

LIMA, F. J. S., LOPES, V. S. M., SILVA, D. R., DANTAS, A. S. e MOURA, D. M. A.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Ciências Exatas e da Terra
Departamento de Química, Cidade Universitária
Av. Senador Salgado Filho, s/n, Natal, RN, CEP 59072-970

e-mail: limafjs@yahoo.com; veva_ejac@yahoo.com.br; djalma@ccet.ufrn.br

Received 4 January 2009; received in revised form 5 January 2009; accepted 7 January 2009

RESUMO

Sistemas químicos têm sido bastante estudados e alguns tem sido usados como inibidores de corrosão para materiais metálicos. Dentre estes, a uréia, a tiouréia e seus derivados tem sido alvo de estudos e aplicação em larga escala devido a seus custos reduzidos e suas propriedades físico-químicas favoráveis. Neste trabalho investigamos os espectros eletrônicos desses sistemas e estudamos os parâmetros de ligação e polarizabilidades eletrônicas, correlacionando com a capacidade inibidora de corrosão destes sistemas.

Palavras-chave: *uréia, tiouréia, polarizabilidades eletrônicas*

ABSTRACT

Chemical systems have been enough studied and some have been used as corrosion inhibitor for metallic materials. Among these, the urea, the thiourea and yours derived it has been objective of studies and application in wide scale due to your reduced costs and your physical-chemistries favorable properties. In this work we investigated the electronic spectra of those systems and we studied the connection parameters and electronic polarizability, correlating with the capacity inhibitor of corrosion of these systems.

Keywords: *urea, thiourea, electronic polarizabilities*

Introdução

Sistemas químicos têm sido bastante estudados e alguns tem sido usados como inibidores de corrosão para materiais metálicos. Dentre estes, a uréia, a tiouréia e seus derivados tem sido alvo de estudos e aplicação em larga escala devido a seus custos reduzidos e suas propriedades físico-químicas favoráveis. Alguns pesquisadores, [EBENSO *et al.* 1999], observaram que compostos que contém o grupo tiocarbonil (tiouréia, tioacetamida e derivados), apresentam maior eficiência na inibição da corrosão do que os sistemas químicos similares que não os contém como por exemplo a uréia, acetamida, entre outros. Esta melhor eficiência tem sido explicada através de um mecanismo de fisissorção que ocorre na superfície do aço pelos compostos citados. Outros estudiosos, [FANG E LI, 2002], observaram uma correlação entre a eficiência de inibição de corrosão com as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Segundo os pesquisadores, a presença do grupo tiocarbonil favorece a transferência do centro de coordenação do nitrogênio para o enxofre, permitindo uma interação química mais efetiva através de ligação covalente coordenada com possibilidades de retrodoação entre o átomo de enxofre e os átomos na superfície metálica através de adsorção química.

Materiais e Métodos

Foram preparadas soluções metanólicas da uréia e da tiouréia de concentrações $2,30 \times 10^{-2}$ e $6,84 \times 10^{-4}$ respectivamente e registrados seus espectros eletrônicos na região do ultravioleta de 190 a 400 nm em um espectrofotômetro Cary 1E da Varian, tendo como branco o metanol. Os índices de refração foram medidos através de um refratômetro Leca Auto Abbe em torno de 28 °C.

A intensidade de transição e a dinâmica da banda de absorção foi quantificada pela equação abaixo e através do programa SIMP2FOS [LIMA, BRITO *et al.*, 1996], obtendo-se os baricentros das transições e a força do oscilador.

$$P_{osc} = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \cdot \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

As polarizabilidades eletrônicas foram avaliadas a partir dos dados obtidos dos espectros eletrônicos e por intermédio da expressão 02 e do programa POLAZ-F [LIMA e SILVA, 2005].

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{ok}(\nu_k^2 - \nu^2)}{(\nu_k^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2 \nu^2}$$

Foram realizados também, estudos preliminares de modelagem molecular, para a uréia e a tiouréia, com o intuito de se avaliar a influência da estrutura molecular e as cargas parciais, na influência das transições, nas polarizabilidades eletrônicas e na capacidade da eficiência do inibidor.

Resultados

As figuras 01 e 02 ilustram os espectros de absorção para os sistemas uréia e tiouréia em solução metanólica, onde se observam maiores absorções na solução metanólica da tiouréia. As tabelas 01 e 02 também ilustram os parâmetros espectrais que revelam que a tiouréia apresenta maiores probabilidades de transição e polarizabilidades eletrônicas. A Figura 03 ilustra a modelagem molecular com a superfície de potencial coulômbico e as cargas parciais, indicando que na uréia, o oxigênio apresenta uma carga parcial de -0,2548 e na tiouréia o enxofre possui uma carga parcial de -0,0541.

Discussão

Através dos espectros eletrônicos de absorção observamos que a tiouréia apresenta valores de absorvidades molares (Tabela 01) mais intensos o que revela um mecanismo de transições eletrônicas moleculares mais prováveis para este sistema, certamente originados pela modificação do grupo C-O presente na uréia pelo grupo C-S, presente na tiouréia.

Na Tabela 01 observa-se que a absorvidade molar e a força do oscilador para a solução de tiouréia em metanol apresentaram maiores valores que a solução da uréia, mostrando que a radiação interage mais com o sistema que apresenta maior efeito inibidor de

corrosão. Provavelmente este efeito de maiores magnitudes para a os dois parâmetros experimentais, se deve a regra da soma de Kuhn-Thomas,

$$\sum_j f_{ij} = N$$

o que mostra ser a força do oscilador proporcional ao número de elétrons presentes [ATKINS, 1983], e consequentemente, ao número de estados eletrônicos acessíveis no sistema, que eventualmente possam permitir e ocorrer transições eletrônicas, ocasionando uma redistribuição de elétrons mais favorável, avaliada também pelas polarizabilidades eletrônicas calculadas e mostradas na Tabela 02. Na tiouréia observamos a presença de uma segunda transição de menor energia, que ocorre em torno de 230 nm, que não ocorre no espectro da uréia, a qual provavelmente se deve a transições eletrônica e vibracionais (vibrônicas), ocasionadas nos orbitais moleculares da ligação C=S → Metal devido a existência de estados eletrônicos metaestáveis e podendo ser também associados a hibridização de orbitais atômicos na teoria de ligação de valência, relativos a $sp^x \rightarrow sp^y d^z$ no sistema, estados eletrônicos excitados estes na molécula, que permitem, o aparecimento da ligação retrodoativa do tipo $p \pi - d \pi$, quando o sistema tiouréia é colocado na presença de cátions metálicos e ocorre a adsorção química, através de uma ligação covalente, do tipo retrodoativa. Este mecanismo, segundo alguns autores, é o que favorece a uma maior estabilidade química a interação metal-ligante favorecendo a atividade do inibidor, contribuindo para o aumento do caráter protetor de corrosão para a molécula da tiouréia [EBENSO *et al.*, 1999; FANG *et al.*, 2002]. A existência destes novos estados eletrônicos através da predisposição dos orbitais d vazios no enxofre, permite a ocorrência de transições eletrônicas entre os mesmos, o que favorece um espectro uv-vis mais composto, observado no aparecimento de mais uma banda de transição na molécula de tiouréia livre, tal como visualizado na Figura 02.

A modelagem molecular com a superfície de potencial coulômbico e as cargas parciais mostraram que na uréia, o oxigênio é o principal agente doador de elétrons e na tiouréia o enxofre é o elemento que o faz. A principal diferença química entre estes dois elementos, é

o fato de o oxigênio, ter mais propriedades de base dura, de certa forma favorecendo interações mais iônicas e o enxofre ter mais propriedades de base mole, favorecendo mais interações moleculares, que dependendo do tipo de ácido (metais de razão carga/raio baixa, mais polarizáveis), favorece ligações mais fortes, especialmente devido a efeitos retrodoativos, permitidos por orbitais d vazios em átomos não-metálicos da terceira fila da classificação periódica. Neste sentido, o oxigênio apresenta uma carga parcial maior (-0,2548) e o enxofre menor (-0,0541), fato que possibilita para o enxofre, esta predisponibilidade tanto do ponto de vista coulômbico como também na versatilidade da expansão da nuvem eletrônica, tornando o sistema com maior polarizabilidade.

Conclusão

A força do oscilador mostrou que a tiouréia possui maior probabilidade de transição quando comparada com a uréia e também possui maior coeficiente de absorção integrado. Foi observado a partir da Tabela 02 que a facilidade de deformação da nuvem eletrônica é mais favorável na tiouréia, o que permite a este sistema, maiores disponibilidades de interações com sistemas deficientes de elétrons, devido a sua maior polarizabilidade. Acreditamos que compostos que apresentam polarizabilidades mais susceptíveis, oferecem uma maior eficiência aos ataques oxidativos dentro de um faixa de variáveis como pHs, temperatura e pressão, mais flexíveis. Obviamente, isto se deve a; natureza dos elementos na composição das moléculas, suas estruturas moleculares, suas reatividades localizadas, seus estados eletrônicos excitados alcançáveis e flexíveis às interações com o meio, e obviamente, a combinação simultânea de todos esses fatores.

Referências Bibliográficas

- 1 - ATKINS, P. W. - **Molecular Quantum Mechanics** - 2ª Ed., Oxford University Press - Printed in Great Britain, (1983).
- 2 - EBENSO, E. E.; EKPE, U.J.; OFFIONG, O.E.; IBOK, U.J. 1999. "Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid". Materials Chemistry and Physics 60, 79-90.
- 3 - FANG, J. AND LI, J. 2002. "Quantum chemistry study on the relation ship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides". Journal of Molecular Structure (Teochem), 593, 179-185.
- 4 - LIMA, F. J. S.; BRITO, H. F.; SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRAGA, C. C. M.; LIMA, A. J. P. e CARDOSO,

M. C. C. 1996. "O uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais". Anais da Associação Brasileira de Química, 45 (1), 31-35.

5 - LIMA, F. J. S. E SILVA, M. A. A. 2005. "Polarizabilidades estáticas e dinâmicas em transições hipersensitivas nos compostos Nd(Pic)3.3(Tmso) e Nd(Pic)3.2(Rac-Besm) em soluções de acetronitrila e nitrometano". Periódico Tchê Química, Vol. 2, No.2, 31-38.

Tabela 01 - Dados experimentais da uréia e tiouréia

Composto	Concentração (*) (mol L ⁻¹)	Índice de refração	Comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absortividade molar $\epsilon_{\text{máx}}$ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ L)	Força do oscilador
Uréia O=C(NH ₂) ₂	2,30x10 ⁻²	1,3266	202	33,662	2,277x10 ⁻⁴
Tiouréia S=C(NH ₂) ₂	6,84x10 ⁻⁴	1,3263	233	5676,471	0,1845

Tabela 02 – Baricentros de transição e polarizabilidades estáticas e dinâmicas

Composto	Baricentro da transição (x10 ¹⁵) Hz	Força do oscilador adim.	α_{est} stc ² s ² g ⁻¹ ou cm ³	α_{min} stc ² s ² g ⁻¹ ou cm ³	$\alpha_{\text{máx}}$ stc ² s ² g ⁻¹ ou cm ³	α' stc ² s ² g ⁻¹ ou cm ³
Uréia O=C(NH ₂) ₂	1,405	2,277x10 ⁻⁴	7,409x10 ⁻²⁸	6,682x10 ⁻²¹	-6,682x10 ⁻²¹	1,336x10 ⁻²⁰
Tiouréia S=C(NH ₂) ₂	1,306	0,1845	6,947x10 ⁻²⁵	6,741x10 ⁻¹⁸	-6,741x10 ⁻¹⁸	1,348x10 ⁻¹⁷

Figuras 01 e 02 – Espectro eletrônico de absorção na região ultravioleta da uréia e da tiouréia, respectivamente, em solução metanólica.

Figura 03 – Modelagem com superfície de potencial coulômbico para a uréia, $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ e a tiouréia, $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, mostrando também as cargas parciais das mesmas. Extremidades azuis mostram deficiência de elétrons e vermelhas, extremidades com maior concentração eletrônica.