

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

MATHEUS GOMES SILVA

**“ESTUDOS DAS PROPRIEDADES INIBIDORAS DE CORROSÃO E  
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO CARBONO POR  
COMPOSTOS DERIVADOS DA FAMÍLIA DOS AZÓIS EM MEIO  
ÁCIDO”**

Volta Redonda, RJ

Dezembro de 2021

**MATHEUS GOMES SILVA**

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES INIBIDORAS DE CORROSÃO E  
PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇO CARBONO POR  
COMPOSTOS DERIVADOS DA FAMÍLIA DOS AZÓIS EM MEIO  
ÁCIDO**

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais  
Linha de Pesquisa: Fenômenos de superfície

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. Dr.: Elivelton Alves Ferreira

Coorientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.: Lilian Weitzel Coelho Paes

Volta Redonda, RJ

Dezembro de 2021

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

S586e Silva, Matheus Gomes  
Estudos das propriedades inibidoras de corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono por compostos derivados da família dos azóis em meio ácido / Matheus Gomes Silva ; Elivelton Alves Ferreira, orientador ; Lilian Weitzel Coelho Paes, coorientadora. Volta Redonda, 2021. 188 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.11178959716>

1. Aço carbono. 2. Inibidor de Corrosão. 3. Inibidor de permeação. 4. TFD. 5. Produção intelectual. I. Ferreira, Elivelton Alves, orientador. II. Weitzel Coelho Paes, Lilian, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

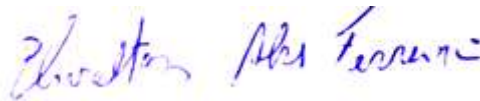
**MATHEUS GOMES SILVA**

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES INIBIDORAS DE CORROSÃO E PERMEAÇÃO  
DE HIDROGÊNIO EM AÇO CARBONO POR COMPOSTOS DERIVADOS DA  
FAMÍLIA DOS AZÓIS EM MEIO ÁCIDO**

Aprovada em 07 de dezembro de 2021.

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

**BANCA EXAMINADORA:**



---

Prof. Dr.: Elivelton Alves Ferreira (Orientador)  
ICEX – UFF – Universidade Federal Fluminense



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>.: Lilian Weitzel Coelho Paes (Coorientadora)  
EEIMVR – UFF – Universidade Federal Fluminense



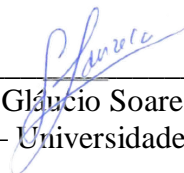
---

Prof. Dr.: Sérgio de Paula Machado  
IQ – UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>.: Adriana Evaristo de Carvalho  
FACET – UFGD – Universidade Federal da Grande Dourados



---

Prof. Dr.: Gláucio Soares da Fonseca  
EEIMVR – UFF – Universidade Federal Fluminense



## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente à Deus pelas incontáveis bênçãos e milagres proporcionados, por estar sempre ao meu lado diante dos desafios e ter me permitido chegar até bem mais longe do que eu havia sonhado!*

*Agradeço a minha família! A Esposa Deumara Galdino de Oliveira que esteve sempre presente e incentivadora. Aos filhos Lucas de Oliveira Gomes e Davi de Oliveira Gomes, que não colaboraram com a tese, mas amo esses moleques de mais!*

*Aos meus pais Gilmar Gomes e Rosane Conceição por estarem comigo e por educar, mesmo frente às dificuldades que a vida nos ofereceu, ensinar valores e colaborar com a formação da pessoa que sou hoje. Agradeço também aos meus irmãos, os quais eu amo, Camila Gomes Silva, Pedro Paulo Gomes Silva e Tadeu Gomes Silva!*

*Na parte acadêmica preciso agradecer aos meus orientadores na rural, Professores Paulo Jansen e Carolina Fioravante, que são grandes amigos e incentivadores e acreditaram em mim que até eu comecei a acreditar e sonhar que poderia chegar mais longe....*

*Agradeço à minha orientadora Professora Lilian Weitzel que me aceitou como orientado no PPGEM. Desenvolvemos um projeto de tese que culminou na minha aprovação para a pós-graduação. Sem ela eu nem teria iniciado esta jornada.*

*Ao meu orientador Professor Elivelton Alves Ferreira que assumiu a titularidade no meio do trabalho, implementando mudanças que deram muito certo. O professor Elivelton tem muita visão e está sempre junto. Agradeço a Deus por ter enviado ele pois sem ele eu não conseguiria, muito obrigado!*

*Agradeço ao PPGEM e a UFF pela oportunidade de prosseguir com meus estudos. Aos professores Luciano Peçanha e José Adilson que estiveram à frente do programa sempre atentos e auxiliando.*

*Agradeço ao professor Diego Sangi (ICEX), que forneceu as moléculas 2-(nitrometileno)imidazolidina e 2-(nitrometileno)oxazolidina para os estudos de inibição, sempre esteve disponível e possibilitou a realização e boa continuidade do trabalho!*

*Não poderia deixar de lembrar dos meus “funcionários” Rodrigues que me ensinaram a utilizar o potenciostato. O Marassi sempre muito solícito ajudando sempre que eu precisava e precisei muito!!! e a trabalhar com a célula de permeação (o Gomes) que aos 45 do segundo tempo, onde tudo estava atrasado, ele esteve presente, tirou dúvidas e tudo deu certo, valeu!! Agradeço aos amigos técnicos lá da UFF, pessoal da CSN que deram uma força com o MEV e a todos que colaboraram seja direta ou indiretamente na construção dessa tese.*

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001*

## RESUMO

Atualmente, as preocupações ambientais e de segurança relacionadas aos processos de inibição de corrosão têm atraído a atenção de pesquisadores para explorar alternativas não tóxicas e ecologicamente aceitáveis para uso como inibidor de corrosão. Os aços submetidos à galvanoplastia devem ter a superfície limpa, isenta de incrustações e de óxidos após a laminação à quente. Para remover esses óxidos, os aços devem ser imersos em soluções aquosas com altas concentrações de HCl. Inibidores de corrosão são adicionados a esta solução para minimizar a corrosão do aço, bem como o consumo de ácido. No entanto, normalmente não faz parte do protocolo de avaliação do inibidor avaliar a inibição da penetração do hidrogênio atômico no metal. Neste estudo, foi avaliado pela primeira vez, os efeitos dos compostos não tóxicos 2- (nitrometileno) imidazolidina (IMD) e 2- (nitrometileno) oxazolidina (OXA) como inibidores de corrosão e permeação de hidrogênio no aço carbono em decapagem ácida. Foram realizados também estudos de inibição contra corrosão e permeação de hidrogênio pelos líquidos iônicos (LIs) atóxicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF<sub>4</sub>) e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]Cl). Análises eletroquímicas e de perda de massa demonstraram que o composto de IMD, na concentração máxima de 2,0 mmol L<sup>-1</sup>, foi mais eficaz, atuando como inibidor do tipo misto e obedecendo à isoterma de Langmuir. As análises de microscopia eletrônica de varredura confirmaram os resultados eletroquímicos. A inibição da corrosão tem sido relatada pela presença de um filme protetor na superfície, formando uma camada de óxido que reduz as reações de corrosão. Os testes de inibição da permeação de hidrogênio foram realizados usando a célula Devanathan-Stachurski. Os inibidores de IMD e OXA não foram eficazes inibição da permeação de hidrogênio, os LIs apresentaram eficiência de aproximadamente 59% contudo na inibição de corrosão tiveram eficiência de aproximadamente 18%. Cálculos teóricos com a teoria do funcional da densidade (TFD) utilizando os funcionais B3LYP e BPW91 com conjuntos de base 6-311G (d, p) e DEF2TZVP indicaram que as duas abordagens utilizadas neste estudo são eficientes e corroboraram com os dados experimentais, evidenciando que o IMD apresenta melhor inibição da corrosão.

**Palavras-chave:** Aço carbono, corrosão, inibidor de corrosão, permeação de hidrogênio, TFD.

## ABSTRACT

Nowadays, the environmental and safety concerns related to corrosion inhibition processes have attracted the attention of researchers to explore alternatives that are non-toxic and ecologically acceptable for use as a corrosion inhibitor. Steels subjected to electroplating they must have a clean surface and free from oxide encrustation after hot rolling. To remove these oxides, steels must be immersed in aqueous solutions with high concentrations of HCl. Corrosion inhibitors are added to this solution to minimize steel corrosion as well as acid consumption. However, it is not normally part of the inhibitor evaluation protocol evaluate the inhibition of atomic hydrogen penetration into the metal. In this study, has been studied for the first time, the effects of non-toxic compounds 2-(nitromethylene) imidazolidine (IMD) and 2-(nitromethylene) oxazolidine (OXA) as corrosion inhibitors and hydrogen permeation on carbon steel in aqueous pickling solution. Corrosion inhibition studies and hydrogen permeation by non-toxic ionic liquids (ILs) were also carried out with 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF<sub>4</sub>) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl). Electrochemical and mass loss analyzes demonstrated that the IMD compound, with a maximum concentration of 2.0 mmol L<sup>-1</sup>, was more effective, acting as a mixed-type inhibitor and obeying the Langmuir isotherm. Scanning Electron Microscopy Analyzes confirmed the electrochemical results. Corrosion inhibition has been reported to the presence of a protective film on the surface, forming a layer that reduced corrosion reactions. Hydrogen permeation inhibition tests were carried out using the Devanathan-Stachurski cell. IMD and OXA inhibitors were not as effective as ionic liquids in the inhibition of hydrogen permeation, both showing approximately 18% efficiency. The LIs had an efficiency of approximately 59%. Theoretical calculations with density functional theory (DFT) using B3LYP and BPW91 functionals with 6-311G(d,p) and DEF2TZVP basis sets indicated that the two approaches used in this study are efficient to corroborate the experimental data, evidencing that the IMD presents better inhibition corrosion.

**Keywords:** Carbon steel, corrosion, corrosion inhibitor, hydrogen permeation, TFD

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

$\mu$ (D)	Momento dipolar.
$\omega_a$	Frequência angular
$\omega$	Índice de eletrofilicidade
$\mu$	Potencial químico.
$\rho(r)$	Densidade de eletrônica
(N+1)	Cargas de Mulliken após a adição de um elétron
(N-1)	Cargas de Mulliken após a remoção de um elétron
$R_{ct}$	Resistência a Transferência de Carga na presença do inibidor
$R_{ct}^o$	Resistência a Transferência de Carga na ausência e na do inibidor
$i_{corr}$	Densidades de Corrente de Corrosão na presença do inibidor
$i_{corr}^o$	Densidades de Corrente de Corrosão na ausência do inibidor,
[Bmim]BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e
[Bmim]Cl	Cloreto de 1- butil-3-metilimidazólio
A	Afinidade eletrônica.
a	Área do corpo de prova (cm <sup>2</sup> ),
APN	Análise de População Natural
BSE	Backscattered Electron (Elétrons Retroespalhados)
C	Concentração de inibidor,
C <sub>EDL</sub>	Capacitância associada ao processo físico da dupla camada elétrica.
CEE	Circuito Elétrico Equivalente.
CPE1-P	Capacitância C ideal, em relação à superfície do metal
CPE-T	Respostas Capacitivas não Ideais da Dupla Camada
CPP	Curvas de Polarização Potenciodinâmica
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CV	Curva Voltamétrica
D	Coefficiente de Difusão
E	Energia do Sistema
E <sub>0</sub>	Energia do Sistema no Estado Fundamental
E <sub>c</sub>	Potencial Catódico
<i>E<sub>corr</sub></i>	Potencial de Corrosão
EDS	Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva
E <sub>ee</sub>	Energia dividida em parte coulombiana e de troca e correlação

Ef(%)	Eficiência de Inibição.
$E_{HOMO}$	Energia do orbital molecular ocupado
EI (%)	Eficiência de Inibição
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$E_{LUMO}$	Energia do orbital molecular desocupado
Ene [ $\rho$ ]	Energia de atração elétron-núcleo
Eps	Constante Dielétrica Estática do solvente
epsinf	Constante Dielétrica Dinâmica do solvente à 293K
ETC	Energia de Troca e Correlação
Ev	Eletrovolts
f	Frequência
f-	Sítio doadores de elétron
f+	Sítio aceitadores de elétron
FF	Função de Fukui.
G	Fator de ajuste para as interações não homogêneas.
g	Grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.
GGA	Gradient Generalized Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)
HF	Hartree-Fock
HSAB	Hard and Soft Acid and Bases (Ácido e base duro e macio)
I	Potencial de ionização
ICEX	Instituto de Ciências Exatas
icorr	Densidade de Corrente
IEp (%)	Eficiências de Inibição da Permeação de Hidrogênio
IE <sub>Tafel</sub> (%)	Eficiências de inibição de corrosão no ensaio CPP
IMD	2 - nitrometileno - imidazolidina
$i_p^{ss}$	Correntes de permeação em estado estacionário na presença do inibidor
$i_p^{ss(o)}$	Correntes de permeação em estado estacionário na ausência do inibidor
J[ $\rho$ ]	Parte coulombiana
K	Constante (mm/ano = 87600),
ka e kd	Coefficientes cinéticos com dependência do tipo Arrhenius
Kads	Constante de adsorção
Kf	Constante de Freundlich
L	Espessura da chapa de aço

LDA	Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)
LIs	Líquidos Iônicos
LSDA	Local Spin Density Approximation (Aproximação da Densidade Local de Spin)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MM	Peso atômico
MPE	Mapa de Potencial Eletrostático
n	Número de elétrons transferidos
IEz	Eficiência de Inibição no ensaio EIE
OMF	Orbitais moleculares de fronteira
OXA	2 - nitrometileno - oxazolidina
PCA	Potencial em Circuito Aberto
PCM	Modelo Contínuo Polarizável
PH	Permeação de hidrogênio
PM	Perda de massa
PTH	Permeação Transiente de Hidrogênio
qN	Populações eletrônicas do átomo k em espécies neutras
qN+1	Populações eletrônicas do átomo k em espécies catiônicas
qN-1	Populações eletrônicas do átomo k em espécies aniônicas.
R	Constante dos gases ideais
R <sub>Ω</sub>	Resistência Ôhmica do Eletrólito,
R <sub>ct</sub>	Resistência à Transferência de Carga
SCRf	Campo de Reação Auto-Consistente.
SE	Secondary Electrons (Elétrons Secundários)
T	Temperatura (em Kelvin)
t	Tempo de exposição
T[ρ]	Energia Cinética,
Tb	Momento em que se iniciou a injeção de ácido (Tempo de Ruptura)
Tc	Taxa de Corrosão
TFD	Teóricos do Funcional da Densidade
UFF	Universidade Federal Fluminense
W	Perda de Massa em presença de inibidor
ΔE retro doação	Quantidade de elétrons retro doados.
ΔE	Variação do potencial
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G^0_{ads}$	Energia livre de Gibbs de adsorção padrão
$\Delta I$	Variação de Corrente
$\Delta N$	Fração de elétrons transferidos
$c_{hs}$	Coefficiente de heterogeneidade da superfície (adimensional).
$\eta$	Dureza química
FH	Expoente do modelo de Flory-Huggins
$\Theta$	Fração de moléculas adsorvidas
$\theta$	Grau de recobrimento da superfície
$\rho$	Densidade
$\rho_e$	Densidade de Probabilidade Eletrônica
$\rho(r)$	Densidade Eletrônica no Estado Fundamental
$v$	Taxas de Corrosão
$v(r)$	Potencial Externo Sentido Pelos
$\Phi$	Função trabalho
$\chi$	Eletronegatividade

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama de Pourbaix mostrado simplificada para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O à 25°C (MARCUS, 2012) .....	22
Figura 3.2: Ciclo de corrosão do ferro e aço (SAHAN <i>et al.</i> , 2018) .....	24
Figura 3.3: Entrada e difusão do hidrogênio em metais (OHTSUKA <i>et al.</i> , 2018) .....	29
Figura 3.4: Bolhas de hidrogênio (a) e rachaduras de aço (b) na superfície interna do vaso de pressão (REVIE, 2000) .....	30
Figura 3.5: Defeitos no revestimento em pó plástico causados pelo hidrogênio (KUKLÍK & KUDLÁCEK, 2016) .....	31
Figura 3.6: Imagem de MEV da seção transversal da amostra de aço após oxidação a 850 °C em ar com umidade relativa de 15% durante 15 min (MOUAYD <i>et al.</i> , 2014). .....	34
Figura 3.7: Manchas pretas em um substrato contaminado por uma substância pouco solúvel na solução de decapagem (KUKLÍK & KUDLÁCEK, 2016) .....	35
Figura 3.8: Mecanismo de adsorção do inibidor orgânico sobre a superfície do metal. Fonte: Adaptado de (ARANTES, 2019) .....	38
Figura 3.9: Classificação dos inibidores de interface (REVIE, 2000) .....	39
Figura 3.10: apresenta as estruturas dos compostos da família dos azóis dentre eles o imidazol e oxazol. Fonte: Adaptado de EL IBRAHIMI e GUO, 2020). .....	42
Figura 3.11: Aumento dos artigos publicados na plataforma CAPES relacionadas ao termo “líquidos iônicos” .....	46
Figura 3.12 (a) e (b): Aumento dos artigos publicados sobre líquidos iônicos. Adaptado de: (EL IBRAHIMI e GUO, 2020). .....	46
Figura 3.13: Ilustração da escada de Jacó para os funcionais (TFD). Adaptado de (ZHANG & XU, 2020). .....	51
Figura 3.14: Representação dos funcionais TFD mais utilizados, adaptado de (BURKE, 2012). .....	53
Figura 3.15: Circuito equivalente para interface condutor metálico/eletrólito (TAIT, 1994)..55	
Figura 3.16: Representação do Diagrama de Nyquist.(AMETEK AMT - Princeton Applied Research and Solartron Analytical).....	56
Figura 3.17: Típica curva de polarização (OLDHAM <i>et al.</i> , 2013). .....	57
Figura 3.18: Transiente de permeação do aço S355. O hidrogênio atômico é gerado através da decapagem do aço pela solução aquosa com 16,5% de HCl (AROMAA <i>et al.</i> , 2018) .....	59
Figura 3.19: Interações entre matéria e o feixe de elétrons, Fonte: Adaptado de (MALISKA, 2006) .....	60



Figura 4.1: Síntese dos inibidores 2-(nitrometileno) oxazolidina (4) e 2-(nitrometileno) imidazolidina (5). Fonte (SILVA, <i>et al.</i> , 2021). .....	65
Figura 4.2: Representação esquemática do método de lixamento com trabalho em sentido alternado. Fonte: Adaptado de ROHDE, 2010.....	68
Figura 4.3: Ilustração da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos de PCA, EIE e CPP.....	69
Figura 4.4: Ilustração da célula utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio.....	70
Figura 4.5: Moléculas dos inibidores IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	72
Figura 5.1: Ensaio de PCA para aço carbono em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> na ausência e presença do inibidor IMD em diferentes concentrações.....	78
Figura 5.2: Ensaio de PCA para aço carbono em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> na ausência e presença do inibidor OXA em diferentes concentrações.....	79
Figura 5.3: Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD em diferentes concentrações. ....	81
Figura 5.4: Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA em diferentes concentrações. ....	82
Figura 5.5: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância.....	83
Figura 5.6: Curvas de polarização Potenciodinâmica para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD. ....	86
Figura 5.7: Curvas de polarização Potenciodinâmica para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD. ....	87
Figura 5.8: Imagens de MEV para aço SAE 1020 amostra superfície polida. ....	91
Figura 5.9: Imagens de MEV para aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ensaio em branco. ....	92
Figura 5.10: Imagens de MEV para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em presença de IMD 2,0 mmol. L <sup>-1</sup> .....	92
Figura 5.11: Imagens de MEV para aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em presença de OXA 2,0 mmol. L <sup>-1</sup> .....	93
Figura 5.12: Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de EIE, Tafel (CPP) e PM em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor IMD.....	95
Figura 5.13: Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de EIE, Tafel (CPP) e PM em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor OXA. ....	95
Figura 5.14: Isoterma de Langmuir dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.....	97

Figura 5.15: Isoterma de Temkin dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.....	98
Figura 5.16: Isoterma de Freundlich dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.....	98
Figura 5.17: Isoterma de Frumkin dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020. ....	99
Figura 5.18: Isoterma de Flory-Huggins dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020. ....	99
Figura 5.19: Voltametria linear obtida a $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ para o aço SAE 1020 em solução aquosa de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	102
Figura 5.20: Permeação de hidrogênio em aço SAE 1020 com espessura de 1,3 mm.....	104
Figura 5.21: Permeação de hidrogênio no aço SAE 1020 em HCl $5,4 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de [Bmim]Cl ( $1,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) e [Bmim]BF <sub>4</sub> ( $1,1 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) .....	105
Figura 5.22: Permeação de hidrogênio no aço SAE 1020 em HCl $5,4 \text{ mol. L}^{-1}$ , na ausência e presença de IMD e OXA ( $2,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) .....	106
Figura 5.23: Perda de massa do aço SAE 1020 polido e imerso por 4,5 h. em HCl $5,4 \text{ mol. L}^{-1}$ , na ausência e presença de [Bmim]Cl ( $1,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) e [Bmim]BF <sub>4</sub> ( $1,1 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) .....	107
Figura 5.24: Perda de massa do aço SAE 1020 polido e imerso por 4 horas e 30 min em HCl $5,4 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de IMD e OXA em concentração de $2,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ .....	108
Figura 5.25: Estrutura otimizada da 2- nitrometileno - imidazolidina (IMD).....	109
Figura 5.26: Estrutura otimizada da 2 - nitrometileno - oxazolidina (OXA). ....	109
Figura 5.27: Estrutura otimizada do Cloreto de 1-butyl-3-metilimidazólio [Bmim]Cl.....	110
Figura 5.28: Estrutura otimizada do Tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metil-imidazolina. [Bmim]BF <sub>4</sub> . ....	110
Figura 5.29: Superfície de contorno Kohn-Sham da IMD otimizada na fase gás (a) <i>HOMO</i> e (b) <i>LUMO</i> .....	112
Figura 5.30: Superfície de contorno Kohn-Sham da OXA otimizada na fase gás (a) <i>HOMO</i> e (b) <i>LUMO</i> . ....	113
Figura 5.31: Superfície de contorno Kohn-Sham da [Bmim]Cl otimizada na fase gás (a) <i>HOMO</i> e (b) <i>LUMO</i> . ....	113
Figura 5.32: Superfície de contorno Kohn-Sham da [Bmim]BF <sub>4</sub> otimizada na fase gás (a) <i>HOMO</i> e (b) <i>LUMO</i> . ....	113
Figura 5.33: Mapa de potencial eletrostático (MPE), (a) IMD e (b) OXA.....	115
Figura 5.34: Mapa de potencial eletrostático (MPE), (a) [Bmim]Cl e (b) [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	116

## LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 3.1: Composição Química do aço SAE 1020. (CALLISTER, 2002) .....	21
Tabela 3.2: Estudo sobre aplicação de inibidor em indústria siderúrgica Fonte: Adaptado de CORR Solution Brasil. ....	27
Tabela 3.3: Coeficientes de difusão e concentrações críticas de hidrogênio em ferro e aço carbono a 25 °C (BOCKRIS & REDDY, 2000) .....	33
Tabela 3.4: Exemplos de funções de base e seus modos de descrição dos orbitais atômicos. Adaptado de (PEREIRA, 2008) .....	49
Tabela 3.5: Escada de Jacó dos funcionais (TFD) .....	52
Tabela 4.1: Concentrações dos inibidores IMD e OXA em solução de HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> .....	67
Tabela 4.2: Concentrações dos inibidores em solução de HCl 5,4 mol. L <sup>-1</sup> .....	67
Tabela 5.1: Parâmetros de polarização para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de IMD em diferentes concentrações.....	84
Tabela 5.2: Parâmetros de polarização para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de OXA em diferentes concentrações. ....	84
Tabela 5.3: Parâmetros corrosão derivados dos segmentos lineares (regiões de Tafel) para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD.....	89
Tabela 5.4: Parâmetros corrosão derivados dos segmentos lineares (regiões de Tafel) para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA.....	89
Tabela 5.5: Ensaios de perda de massa para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD e OXA.....	94
Tabela 5.6: Equações para plotagem dos gráficos das isotermas de adsorção.....	97
Tabela 5.7: Parâmetros quânticos calculados para a molécula de IMD. ....	117
Tabela 5.8: Parâmetros quânticos calculados para a molécula de OXA. ....	117
Tabela 5.9: Parâmetros quânticos calculados para as moléculas de [Bmim]Cl.....	118
Tabela 5.10: Parâmetros quânticos calculados para as moléculas de [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	118

Tabela 5.11: Índices de Fukui calculados para a molécula de IMD.....	121
Tabela 5.12: Índices de Fukui calculados para a molécula de OXA.....	122
Tabela 5.13: Índices de Fukui calculados para as moléculas de [Bmim]Cl.....	123
Tabela 5.14: Índices de Fukui calculados para as moléculas de [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	124
Tabela 8.1: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da IMD e energia absoluta (HF).....	148
Tabela 8.2: Ângulos otimizados em (Å) da IMD.....	148
Tabela 8.3: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da OXA e energia absoluta (HF).....	149
Tabela 8.4: Ângulos otimizados em (Å) da OXA.....	149
Tabela 8.5: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da [Bmim]Cl e energia absoluta (HF). .....	150
Tabela 8.6: Ângulos otimizados em (Å) da [Bmim]Cl.....	150
Tabela 8.7: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da [Bmim]BF <sub>4</sub> e energia absoluta (HF). .....	151
Tabela 8.8: Ângulos otimizados em (Å) da [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	151

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVO .....	20
2.1 - GERAL.....	20
2.2 - ESPECÍFICO.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
3.1- Aço Carbono .....	21
3.2 - Corrosão .....	23
3.3 - Fragilização de metais e ligas por hidrogênio .....	27
3.4 - Decapagem ácida de Aços Carbono.....	33
3.5 - Inibidores de Corrosão Metálica .....	35
3.5.1 - Inibidores orgânicos de corrosão em decapagens ácidas .....	40
3.6 - Imidazóis.....	41
3.6.1 - Imidazodinas e Oxazolidinas .....	43
3.7 - Líquidos Iônicos .....	45
3.8 - Química Computacional – Teoria do funcional de Densidade .....	47
3.9 - Técnicas eletroquímicas nos estudos de inibidores de corrosão.....	53
3.9.1 - Potencial em circuito aberto .....	54
3.9.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	54
3.9.3 - Curvas de polarização Potenciodinâmica .....	56
3.9.4 - Transientes de permeação de hidrogênio em aços.....	58
3.10 - Microscopia eletrônica de varredura com espectro de dispersão de raios X (MEV / EDS) .....	59
3.11 - Modelos Isotermas de Adsorção.....	61
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	65
4.1 - Materiais e Equipamentos .....	65
4.2 - Metodologia Experimental.....	66
4.2.1 - Preparo de soluções .....	66
4.2.2 - Experimentos eletroquímicos .....	67
4.2.3 - Ensaio de Perda de Massa .....	70
4.3 - Detalhes Computacionais .....	71
4.3.1 - Cálculos de parâmetros eletrônicos quânticos .....	72

4.3.2 - Cálculo do índice de Fukui .....	75
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1 - Estudos eletroquímicos de inibição contra corrosão pelos compostos IMD e OXA em HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	77
5.1.1 - Ensaio de Potencial em circuito aberto .....	77
5.1.2 - Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	81
5.1.3 - Ensaio de Curva de Polarização Potenciodinâmica .....	86
5.1.4 - Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
5.1.5 - Ensaio de Perda de Massa .....	93
5.1.6 - Análises das Isotermas de Adsorção.....	96
5.2 - Estudos eletroquímicos de inibição da permeação de hidrogênio pelos compostos IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	101
5.2.1 - Determinação do potencial de detecção .....	101
5.2.2 - Geração de hidrogênio atômico.....	103
5.2.3 - Efeito dos inibidores nas correntes de permeação .....	105
5.2.4 - Ensaio de Perda de Massa.....	107
5.3 - Estudos teóricos de inibição pelos compostos IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF <sub>4</sub> .....	108
6. CONCLUSÕES .....	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128
8. ANEXOS:.....	148
8.1 – Tabelas.....	148
8.2 - Publicações e participação em eventos .....	152

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil possui trinta e um parques produtores de aço sendo o sétimo exportador líquido de aço e décimo segundo maior exportador mundial de produtos siderúrgicos, empregando mais de 100 mil colaboradores e apresentando um saldo anual de mais de três milhões de dólares anuais (Instituto aço Brasil, 2020).

O aço carbono é uma das commodities mais utilizados no mundo devido a sua alta resistência mecânica e excelente custo-benefício quando comparado com aços ligados, possui: baixa dureza, alta tenacidade e ductilidade, sendo usinável e soldável. Contudo o ferro compõe cerca de 99 % da liga de aço, sendo extremamente suscetível aos ataques corrosivos (RODRIGUES *et al.*, 2014; CORTES *et al.*, 2017; HANSSON, 2011).

Nas indústrias siderúrgicas, durante o processo de fabricação na etapa de laminação a quente, a superfície do aço fica em contato com o ar úmido a altas temperaturas (aproximadamente 1200 °C no forno de aquecimento a cerca de 700 °C no processo de bobinamento). Nessas condições uma camada de óxido comumente chamada de "carepa" é formada. Esta camada é removida por dissolução em um banho de ácido para se obter uma superfície de aço limpa e lisa compatível com os requisitos de qualidade de superfície (ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

Para minimizar o ataque do metal e o consumo do ácido, inibidores de corrosão são adicionados à solução de decapagem nas indústrias de galvanoplastia. O ácido clorídrico é comumente utilizado no banho de decapagem (SASTRI, 2010; MONTICELLI, 2018; HIGGINS *et al.*, 2019; CHEN e YANG, 2019).

Os inibidores como o benzotriazol provocam a diminuição da penetração do hidrogênio atômico no aço. Além disso, verificou-se que alguns compostos orgânicos portadores de nitrogênio, como a imidazolina, são altamente eficazes na inibição da penetração de hidrogênio em aços de baixo carbono (AROMAA, *et al.*, 2018).

No processo de galvanização por imersão a quente o hidrogênio pode ser absorvido no aço durante a fase de decapagem por meio de contato com o ácido clorídrico que oxida o metal e forma hidrogênio adsorvido que entra parcialmente na estrutura metálica. Um fenômeno que pode acontecer após a galvanização por imersão a quente, por exemplo, seria a camada de zinco impedir ou atrasar a saída do hidrogênio do aço (HYUN & AHJEONG, 2021; AROMAA, *et al.*, 2018).

O uso de inibidores de decapagem para minimizar a entrada de hidrogênio no metal normalmente não faz parte do protocolo de avaliação dos inibidores, uma vez que nenhum

teste envolvendo medição de permeação de hidrogênio é realizado. Testar um inibidor apenas baseando-se na dissolução de metal pode ser prejudicial, pois não há relação direta entre a inibição da dissolução do metal e a inibição da entrada do hidrogênio no metal (SASTRI, 2010).

Inibidores químicos de corrosão são compostos ou misturas que adicionadas ao meio corrosivo inibem, retardam ou até eliminam o desenvolvimento de reações de corrosão, quando em quantidades adequadas (MAINIER e ROCHA, 2003; ŞAHIN *et al.*, 2008). Apesar de muito eficientes, a maioria dos inibidores disponíveis comercialmente são compostos tóxicos que devido a crescente preocupação ambiental são preteridos frente à produtos compatíveis com a conservação dos recursos ambientais para gerações futuras (MAINIER & SILVA, 2004).

Neste sentido, inibidores provenientes de síntese orgânica se apresentam como alternativa ambiental e ecologicamente aceitável, com baixo custo, alta disponibilidade, eficientes e de fontes renováveis, são amplamente estudados, principalmente os compostos biodegradáveis, de simples obtenção, baixo custo e que atendam critérios observados na literatura para funcionarem como inibidor (BOUKLAH *et al.*, 2005; OSTOVARI, *et al.*, 2009; SHUKLA, *et al.*, 2008)

Os inibidores mais eficientes são compostos orgânicos heterocíclicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, ligações conjugadas, duplas ou triplas que aumentam a densidade eletrônica da molécula e, por consequência, o número de doadores de elétrons os quais facilitam a adsorção na superfície do metal. O mecanismo de inibição é geralmente devido às interações das moléculas com os sítios de adsorção da superfície metálica, onde grupos funcionais são geralmente os centros de reação responsáveis pela adsorção (FERGACHI *et al.*, 2018; BENABDELLAH *et al.*, 2011).

Nesta Tese são apresentados os estudos do efeito inibição contra corrosão e permeação de hidrogênio atômico em meios altamente ácidos tais como os de decapagem ácida pelos derivados de imidazolidina, 2 - nitrometileno - imidazolidina (IMD) e oxazolidina, 2 - nitrometileno - oxazolidina (OXA), obtidos via reação de dupla substituição vinílica (SANGI *et al.*, 2014).

O IMD é um composto cíclico, contendo dois átomos de nitrogênio que formam um anel com cinco membros, o OXA é um derivado do IMD, com a substituição de um dos átomos de nitrogênio do anel por um átomo de oxigênio, pertencentes à família dos azóis. Eles são utilizados como medicamentos antiprotozoários, anti-hipertensivo, fungicidas e



ambas as moléculas foram sugeridas como candidatas para o tratamento da doença de Alzheimer (SANGI *et al.*, 2014; 2019).

Para complementar os estudos, foram avaliados também os efeitos inibição contra corrosão e permeação de hidrogênio pelos líquidos iônicos (LIs) atóxicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF<sub>4</sub>) e cloreto de 1- butil-3-metilimidazólio ([Bmim]Cl) também derivados da família dos azóis. Os líquidos iônicos derivados de imidazólicos (LIs) também têm sido usados como inibidores de corrosão. Eles são sais não tóxicos e exibem pressão de vapor desprezível, excelente estabilidade térmica e alta solubilidade (CUI *et al.*, 2020; SOLOMON *et al.*, 2020).

Recentemente, imidazóis e seus derivados têm sido estudados como inibidores de corrosão eficientes em diferentes meios agressivos e eficazes para diversos aços (ODOZI *et al.*, 2015; ÖGRETIR *et al.*, 2003; GOURON *et al.*, 2018; CRUZ *et al.*, 2004; WAZZAN *et al.*, 2018, 2019). Para investigar o potencial de inibição dos compostos, utilizou-se cálculos teóricos de funcional da densidade (TFD) e ensaios eletroquímicos.

A teoria do funcional de densidade surgiu como um método confiável e barato para prever propriedades químicas e descrever as propriedades estruturais e eletrônicas dos inibidores de corrosão (GANASH, 2018; SALMAN *et al.*, 2019; HSISSOU *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2019). Este estudo foi realizado utilizando os funcionais B3LYP e BPW91 e os conjuntos de bases DEF2TZVP e 6-311G (d, p). Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09w e os meios utilizados foram gás e ácido clorídrico.

Os resultados apresentados nesta tese foram subdividido em três grandes blocos. No primeiro bloco são apresentados os resultados que contemplam ensaios de corrosão em soluções com e sem a presença dos inibidores IMD e OXA em solução aquosa de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. No segundo bloco foram realizados também os ensaios de permeação de hidrogênio no aço 1020 sem e com a presença dos inibidores IMD e OXA em soluções aquosas com 5,4 mol. L<sup>-1</sup> de HCl. Para complementar os estudos foram realizados estudos de inibição da permeação de hidrogênio pelos compostos [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>. Finalmente, no terceiro bloco são apresentados os resultados dos cálculos quânticos para as moléculas IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 - GERAL**

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar o comportamento da 2 - nitrometileno - imidazolidina (IMD), 2 - nitrometileno - oxazolidina (OXA), cloreto de 1-butiril-3-metil-imidazolina [Bmim]Cl e tetrafluorborato de 1-etil-3-metil-imidazolina [Bmim]BF<sub>4</sub> como inibidor de corrosão e permeação de hidrogênio no aço carbono SAE 1020 em meios com altas concentrações de ácido clorídrico.

### **2.2 - ESPECÍFICO**

(I) Visto que a diferença entre as estruturas do composto IMD e OXA é devido à substituição de um átomo de nitrogênio pelo de oxigênio, avaliou-se o efeito desta substituição na inibição contra corrosão e permeação de hidrogênio no aço utilizando-se as técnicas de Potencial em Circuito Aberto (PCA), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CPP), perda de massa (PM) e permeação de hidrogênio (PH).

(II) Para complementar os estudos foi verificado também o efeito dos líquidos iônicos derivados da família dos azóis [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> na eficiência de inibição da corrosão e permeação de hidrogênio;

(II) Realizar o estudo químico quântico, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) para o 2 - nitrometileno - imidazolidina (IMD), 2 - nitrometileno - oxazolidina (OXA), cloreto de 1-butiril-3-metil-imidazolina [Bmim]Cl e tetrafluorborato de 1-etil-3-metil-imidazolina [Bmim]BF<sub>4</sub> como técnica auxiliar na avaliação da eficiência de inibição de corrosão e permeação de hidrogênio;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1- Aço Carbono

O aço carbono apresenta maior resistência em relação ao ferro puro (CORTES *et al.*, 2017) sendo uma liga com 0,008% até 2% em massa de carbono, além de outros elementos secundários como silício, enxofre, fósforo e manganês. Impurezas provenientes do processo de fabricação podem estar presentes sendo considerados compostos secundários e podem influenciar na resistência à corrosão (ZOLIN, 2011).

O aço carbono é classificado como baixo carbono quando possui, no máximo, 0,30%, médio carbono de 0,30 a 0,60% e alto carbono de 0,60 a 1,00% de carbono. Para nomear cada aço produzido utiliza-se o sistema SAE-AISI. Nele, o aço carbono utiliza o grupo 10xx, sendo que os últimos dois dígitos representam o conteúdo de carbono do aço, por exemplo, o aço 1020 indica que possui 0,2% C (RODRIGUES *et al.*, 2014).

O aço carbono SAE 1020 é um dos aços carbono mais utilizados, pois possui excelente relação custo-benefício quando comparado com aços ligados. Possui alta tenacidade e ductilidade, sendo usinável e soldável, além de apresentar baixo custo de produção, pois, geralmente, esse tipo de aço não é tratado termicamente (RODRIGUES *et al.*, 2014; ZOLIN, 2011).

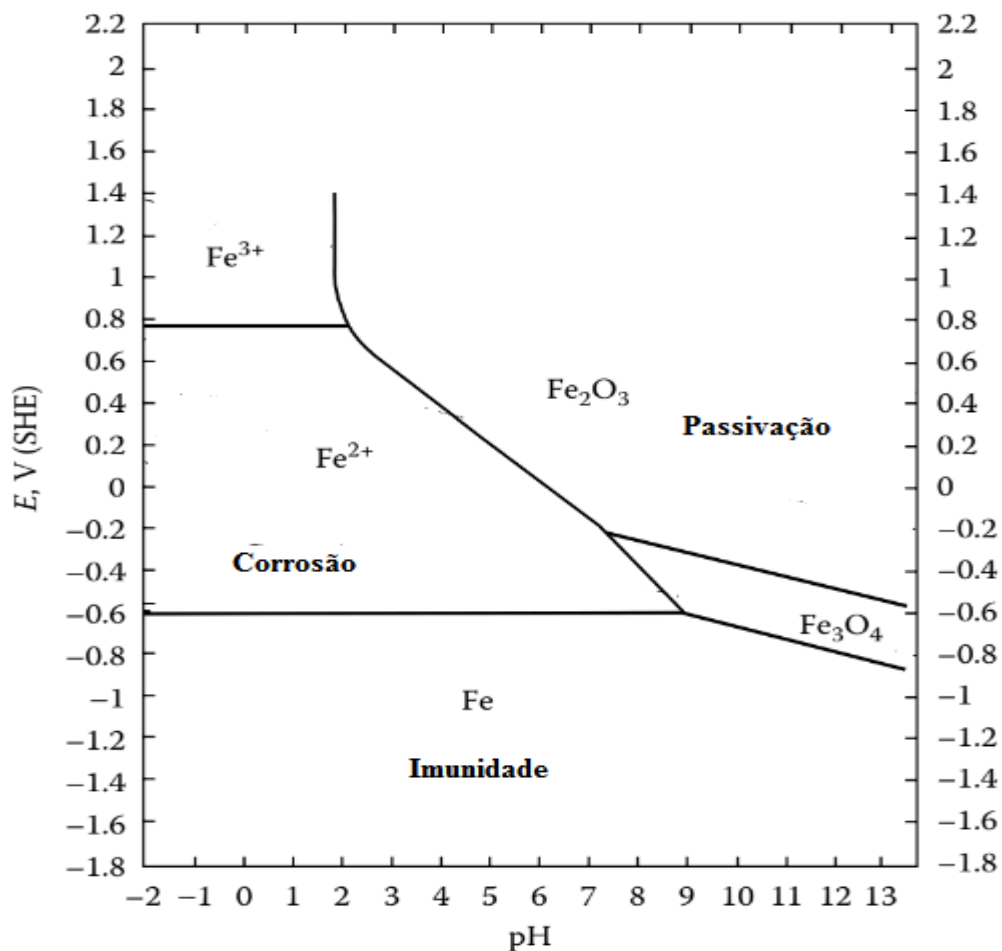
Possuem uma ampla gama de aplicações, dentre elas, chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil, pontes, folhas de flandres, engrenagens, eixos, virabrequins, pinos guia, anéis de engrenagem entre outras (COLPAERT, 2008). Com relação a sua composição química é constituído principalmente de ferro, carbono e manganês. Os elementos secundários enxofre e fósforo são componentes residuais do processo de fabricação. A tabela 3.1 apresenta a composição do SAE 1020 (CALLISTER, 2002).

Tabela 3.1: Composição Química do aço SAE 1020. (CALLISTER, 2002).

Elemento	Concentração
% C	0,18 – 0,23
% Mn	0,3 – 0,6
% P	0,03 (máx.)
% S	0,05 (máx.)

O aço SAE 1020 tem em sua composição química mais de 99% de Ferro, logo, para auxiliar o entendimento dos processos corrosivos que estão passíveis de ocorrer, o diagrama Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C, relaciona o potencial Ferro com o pH da solução com a qual ele está em contato permitindo prever se o Ferro apresenta ou não tendência para se corroer nesse meio. A Figura 3.1 apresenta o diagrama Pourbaix mostrado de forma simplificada para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C (OLIVEIRA *et al.*, 2018; GENTIL, 2011).

Figura 3.1: Diagrama de Pourbaix mostrado simplificado para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O à 25°C (MARCUS, 2012).



Este diagrama foi construído a partir de reações químicas e eletroquímicas associadas ao ferro em condições aquosas. Utilizou-se concentração de Fe<sup>3+</sup> (aq) fixada em 10<sup>-6</sup> mol. L<sup>-1</sup>, valor frequentemente encontrado nos ácidos minerais e de Fe<sup>2+</sup> (aq) 100 vezes maior por ser o produto inicial da corrosão em meio ácido (REVIE, 2000; GENTIL, 2011).

Nas regiões de domínio da corrosão Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> é possível ocorrer reações com destruição metálica. Nestas regiões as formas mais estáveis são as iônicas, na região de passivação é possível ocorrer reações que levam a formação de óxidos (ou hidróxidos)

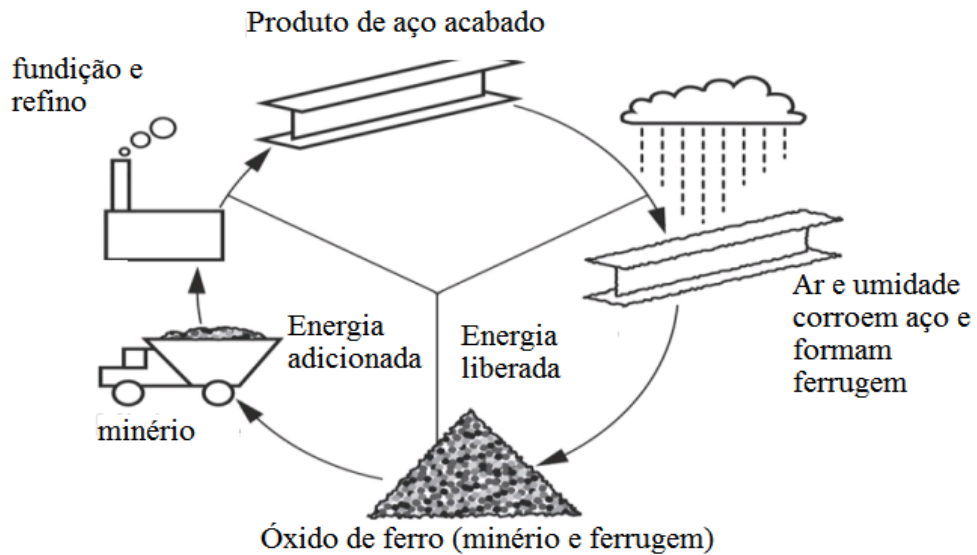
metálicos, estáveis e com função protetora. Nesta região a corrosão metálica é quase inexistente devido à formação de películas de óxidos protetores e na região de imunidade as reações não são termodinamicamente possíveis, não ocorre corrosão visto que o material apresenta um comportamento inerte, ou seja, tende a manter-se na sua forma metálica (NUNES, 2007).

### 3.2 - Corrosão

Desde a pré-história, após o homem aprender a cunhar metais, ele se deparou com constante inconveniente, a corrosão, que causava e ainda continua causando diversas perdas em variadas atividades econômicas, tais como: indústrias de transformação, na construção civil, meios de transportes aéreos, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na área de saúde como odontologia e medicina (ortopedia), e também em obras de arte como monumentos e esculturas incluindo riscos à segurança e saúde (FRAUCHES, *et al.*, 2014).

Na natureza os metais normalmente são encontrados na forma de óxidos, exceto alguns metais nobres. Metais tendem a reagir espontaneamente quando em contato com líquidos e gases no meio ambiente por meio do processo de oxidação ou processo corrosivo que consiste na passagem do metal em sua forma metaestável para a forma iônica, energeticamente mais estável. Desta forma, a corrosão pode ser vista como o inverso do processo de obtenção do metal (processo metalúrgico) (figura 3.2) (SAHAN *et al.*, 2018; GENTIL, 2011).

Figura 3.2: Ciclo de corrosão do ferro e aço (SAHAN *et al.*, 2018)

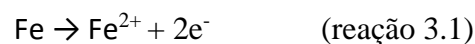


A corrosão é definida como a deterioração ou destruição de um material sendo geralmente mais enfática no material metálico, mas pode ocorrer em cerâmicos e até em estruturas de cimento. A corrosão é acarretada por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

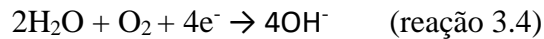
Os processos corrosivos são favorecidos por algumas condições ambientais, tais como: elevada temperatura, baixo pH, presença de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ),  $\text{CO}_2$  em presença de água, e até micro-organismos sendo estes agressivos principalmente para os aços carbono (MARCOLINO, 2015).

Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são atmosfera gasosa, águas naturais, solo e produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeira e plásticos (GENTIL, 2011). A corrosão em meio aquoso é mais abundante, pois ocorrem no ambiente onde existe a presença de água, principal solvente, que raramente está pura, com isso os íons contidos em solução favorecem o processo corrosivo sendo o mesmo essencialmente um processo eletroquímico (WOLYNEC, 2003).

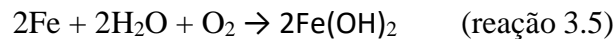
Na superfície do ferro, principal componente do aço-carbono, ocorrem reações eletroquímicas em consequência à corrosão em meio ácido. Estas reações são apresentadas nas reações (3.1) e (3.2) e podem ser particularizadas como semi reação de oxidação (3.1) e semi reação de redução (3.2).



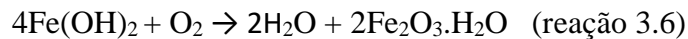
Diferentemente, em meio reacional neutro ou básico, as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do ferro podem ser descritas conforme as reações (3.3) e (3.4).



As reações 3.3 e 3.4 ocorrem simultaneamente em diversas regiões da superfície metálica, podendo ser combinadas e serem reescritas conforme a reação (3.5) resultando na formação de hidróxido de ferro em presença de água e oxigênio.



O hidróxido de ferro formado na etapa anterior quando em presença de excesso de oxigênio dissolvido, reage rapidamente formando óxidos hidratados de ferro (ferrugem) de acordo com a reação (3.6):



Além disso, o processo corrosivo pode ser total, parcial, superficial ou estrutural, sendo associado por consequências de efeitos mecânicos. A avaliação do efeito no material advém por mecanismo básico de corrosão com eventos categorizados por duas distinções, química ou eletroquímica (GENTIL, 2011).

Na corrosão química existe o ataque direto de um agente químico na superfície normalmente metálica; em consequência na interface do metal ocorre um mecanismo reacional entre meio corrosivo e material não havendo geração de corrente elétrica com a presença de temperaturas mais altas, resultando assim em um produto de corrosão sobre a superfície metálica (FRAUCHES, *et al.*, 2014, MAINIER, 2007).

Na corrosão eletroquímica, existe um processo espontâneo associado ao contato com umidade e agentes químicos, dos quais atuam como eletrólito, estes em contato com o metal geram simultaneamente regiões catódicas (região receptora de elétrons) e anódicas (região doadora de elétrons). Dependendo de características intrínsecas este tipo de corrosão pode ser subclassificada como corrosão por pite, corrosão gráfitica em ferro fundido, corrosão microbiana, corrosão sob tensão e corrosão por fadiga (SANDRES, *et al.*, 2009, FRAUCHES, *et al.*, 2014).

A corrosão por pite é caracterizada pela presença de áreas anódicas com tamanho reduzido em relação às áreas catódicas. Este processo corrosivo resulta na formação de cavidades com profundidade maior que o diâmetro, muitas das vezes atravessando o material. (SEDRIKS, 1996; PANNONI, 2004)

A corrosão por microrganismos é provocada pela fixação de bactérias na superfície metálica. Estas bactérias crescem e formam um biofilme que serve de ancoragem para outros microrganismos e fungos que se aderem a este biofilme. As atividades metabólicas desenvolvidas na superfície metálica favorecem a oxidação do material (MAINIER, 2007)

A corrosão sob tensão é causada pela presença simultânea de tensões de tração e fatores de intempéries. Aparecem na forma de trincas perpendiculares à direção da tração que se propagam aumentando de tamanho até a ruptura do material (GENTIL, 2011)

A corrosão gráfitica é devido ao ataque específico da matriz de ferrita que funciona como anodo, enquanto a grafite permanece intacta, uma vez que funciona como catodo. Estas reações localizadas deixam o material poroso e muito frágil sendo mais comum em ferro fundido, devido ao maior teor de carbono livre (LAQUE, 1995)

A corrosão por fadiga é provocada pela combinação de um ambiente agressivo a solicitações mecânicas alternadas ou cíclicas. O processo inicia com a formação de trincas em um ponto de tensões residuais que penetram o material, após determinado número de ciclos de tensão. (PANNONI, 2004; MAINIER, 2007).

Independente da classe do processo de corrosão sabe-se que os prejuízos causados pelos danos de corrosão atingem custos extremamente elevados, gerando altos desperdícios financeiros. Estima-se que o aço produzido para reposição e reconstrução de peças e equipamentos que sofreram corrosão representa uma parcela superior a 30% de todo aço produzido no mundo (GEVAERD, 2010; TERZI & MAINIER, 2008).

Os custos diretos e indiretos envolvidos na substituição de peças deterioradas são gigantescos e o valor de um novo material que substituirá o antigo costuma ser de vinte a cinquenta vezes superiores. Tal fato acaba determinando a opção pelo uso de aditivo químico (inibidores de corrosão) no retardamento ou inibição do processo corrosivo (GENTIL, 2011).

A empresa norte-americana CCTechnologies realizou um estudo que comprova o impacto da corrosão do aço na economia. A pesquisa revelou que as perdas geradas pela corrosão variam entre 1% e 5% do PIB dos países. No Brasil, o número é de 4%, o equivalente a R\$ 236 bilhões em 2015, de acordo com a entidade International Zinc Association (IZA), com apoio da USP (SANTO *et al.*, 2017)

Outro fator que agrava o processo de corrosão é a maresia. No Brasil 70% da população que concentram 95% PIB vivem e desempenham atividades nas áreas litorâneas, isto é, em cidades a até 200 km da praia. O impacto nestas áreas chega a ser até 150 vezes superiores aos da zona rural (SANTO *et al.*, 2017).



Em um estudo realizado pela empresa CORR Solution Brasil foi apresentado um inibidor de corrosão como opção para redução de custos no combate à corrosão em uma indústria siderúrgica. Segundo o fabricante, o produto gerou economia com mão de obra, ausência de riscos à saúde e não demandou alterações no processo para seu uso. A tabela 3.2 apresenta o estudo.

Tabela 3.2: Estudo sobre aplicação de inibidor em indústria siderúrgica Fonte: Adaptado de CORR Solution Brasil.

Período	Perda econômica devido a corrosão	Custo do inibidor	Total economizado
Mensal	\$ 410.625,00	\$ 9.125,00	\$ 401.500,00
Anual	\$ 4.927.500,00	\$ 109.500,00	\$ 4.818.000,00

Este estudo foi realizado tomando como base os gastos de corrosão de uma indústria siderúrgica com produção diária de 3 mil toneladas, trabalhando sete dias por semana. O material produzido tem um custo de US\$ 300,00 por tonelada e foi aplicada uma perda econômica de 1,5% atribuída aos ataques corrosivos (CORR Solution Brasil; SANTO *et al.*, 2017).

Na literatura foi verificado que cerca de 98 % dos processos corrosivos ocorrem por ação eletroquímica do meio (WOLYNEC, 2003), tendo em vista a forma de corrosão e os custos despendidos na reparação destes danos, faz-se imprescindível optar pelo uso de aditivo químico como inibidores de corrosão no retardamento ou inibição, os quais possuem alta atividade eletroquímica (GENTIL, 2011).

### 3.3 - Fragilização de metais e ligas por hidrogênio

A instabilidade das superfícies metálicas decorre de um mecanismo eletródico; onde uma reação catódica se junta à reação de dissolução de metal para manter várias células de micro corrosão funcionando.

O que tudo isso tem a ver com o interior do metal? Alguém poderia pensar que o interior é suficientemente isolado da superfície para permanecer seguro e estável. Mas esta não é a situação real. Eventos na superfície de um metal podem ter repercussões internas e, eventualmente, fazer com que até mesmo o interior do metal se decomponha, ou seja, perca suas propriedades mecânicas. Assim, as reações de transferência de carga eletródicas na

superfície têm implicações de longo alcance na resistência dos metais (BOCKRIS & REDDY, 2000).

Pretende-se aqui mostrar brevemente como a instabilidade da superfície pode ser propagada para o interior do metal.

Altas concentrações de hidrogênio podem ser produzidas em metais a partir do armazenamento de hidrogênio gasoso (e líquido) a alta pressão ou eletroquimicamente (redução de prótons ou água). O hidrogênio pode se acumular e combinar em defeitos internos, como microfissuras presentes na maioria dos metais ou ligas comerciais; altas pressões do gás hidrogênio podem se acumular dentro dessas microcavidades, que então crescem e coalescem, levando à perda de ductilidade (MARCUS, 2002).

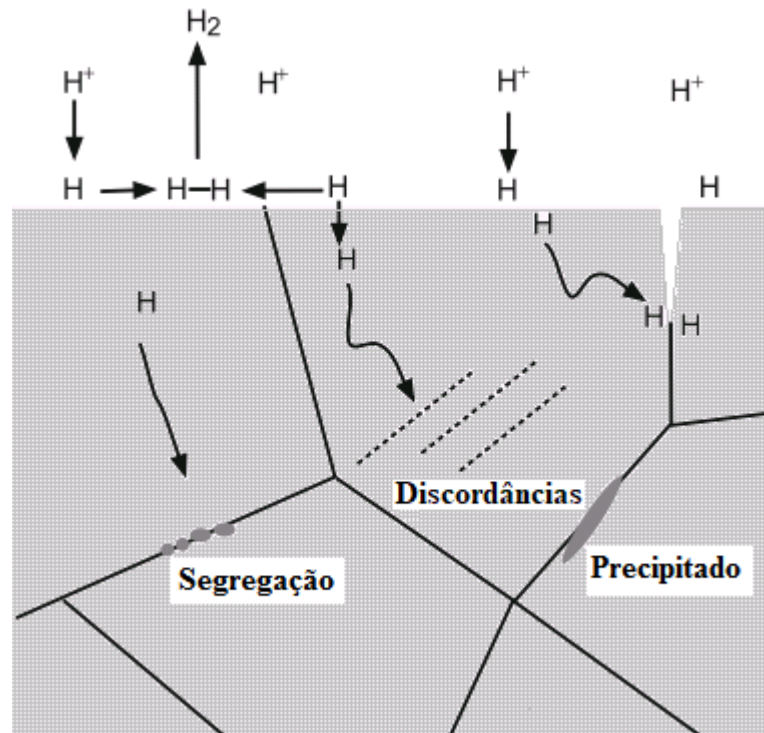
O hidrogênio gasoso (e líquido) sob alta pressão tem sido usado como fonte de combustível na indústria espacial há algum tempo, e as falhas de tanques de aço devido a fragilização por hidrogênio ocorreram pela primeira vez na década de 1960 (FRITZMEIER & CHANDLER, 1989).

O gás hidrogênio e os produtos de combustão/reação contendo hidrogênio são também encontrados nas indústrias: nuclear, química e outras. O uso de hidrogênio como fonte de energia para substituir os combustíveis fósseis deve aumentar drasticamente no futuro, à medida que as mudanças climáticas e a poluição se tornarem ainda mais preocupantes. Estruturas e componentes utilizados na produção, armazenamento e transporte de hidrogênio (por exemplo, dutos), serão, portanto, expostos ao gás hidrogênio (RAJA & SHOJI, 2011).

Em solução aquosa, a reação de absorção do hidrogênio em um eletrodo metálico prossegue em paralelo à reação de desprendimento de  $H_2$  na superfície do eletrodo nos sobre potenciais catódicos e, no potencial de corrosão (em metais não nobres), simultaneamente com a dissolução anódica ou reações de oxidação no processo misto controlando a taxa de corrosão (MARCUS, 2002).

Os átomos de hidrogênio se adsorvem no metal quando os metais são expostos a fontes de hidrogênio, como  $H^+$  em solução aquosa. A maioria dos átomos de hidrogênio adsorvidos são desorvidos da superfície como  $H_2$ , enquanto alguns átomos de hidrogênio adsorvidos entram no metal (OHTSUKA *et al.*, 2018). Uma representação esquemática da entrada do hidrogênio no metal é mostrada na Figura 3.3.

Figura 3.3: Entrada e difusão do hidrogênio em metais (OHTSUKA *et al.*, 2018).



O hidrogênio atômico se difunde entre interstícios em metais e pode ser aprisionado em diferentes locais (isto é, ocupar locais de energia potencial mais baixa em relação aos locais intersticiais normais).

Esses locais incluem superfícies livres e locais entre as primeiras camadas atômicas abaixo das superfícies, mono vacâncias e aglomerados de vacância (que estão presentes em concentrações bem acima dos valores de equilíbrio térmico porque o hidrogênio reduz a energia de formação de vacância), núcleos de deslocamento e campos de deformação, limites de grão, precipitado / matriz interfaces e campos de tensão em torno de precipitados, interfaces de inclusão / matriz e vazios e rachaduras internas (RAJA & SHOJI, 2011).

A penetração de hidrogênio atômico (absorção) em metais e ligas pode levar à fragilização destes materiais. Este processo, conhecido como fragilização por hidrogênio ou fissuras induzida por hidrogênio, frequentemente combinado em metais não nobres com corrosão sob tensão, é particularmente prejudicial para a resistência dos materiais metálicos (MARCUS, 2002).

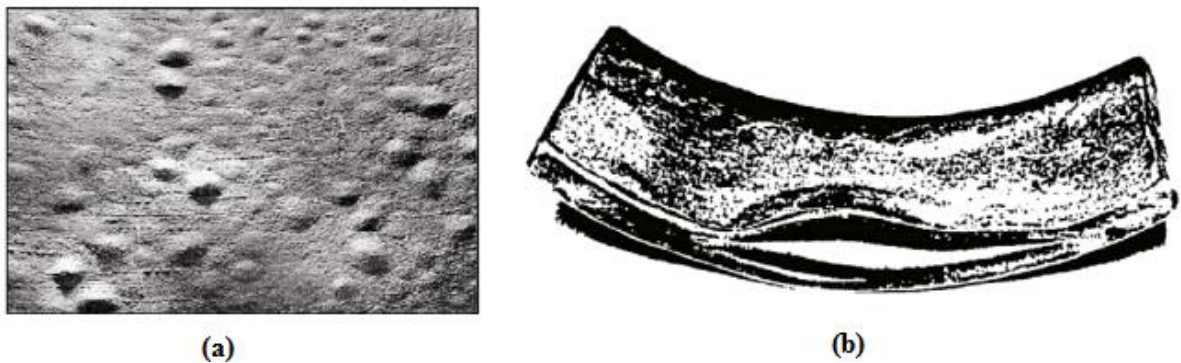
As principais fontes de hidrogênio que levam à fragilização de aços de alta resistência são as soluções usadas para limpar e aplicar (ou reaplicar) revestimentos de proteção. Soluções de galvanoplastia, especialmente se fora das especificações, são particularmente

propensas a produzir fragilização. Outras soluções incluem aquelas usadas para decapagem, fosfatização, remoção de tinta e limpeza catódica ( RAJA & SHOJI, 2011).

Estruturas de aço carbono podem sofrer falhas catastróficas em seus ambientes de serviço, devido a processos de corrosão e / ou penetração de hidrogênio (WASIM & DJUKIC, 2020; TURK, *et al.*, 2020; SUNG & LEE, 2019; KIM *et al.*, 2020).

Nestas circunstâncias o metal pode apresentar trincas internas (REVIE, 2000; AMOKRANE *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2019(A)) provocadas pela fragilização da estrutura e empolamento devido ao gás aprisionado (Figura 3.4).

Figura 3.4: Bolhas de hidrogênio (a) e rachaduras de aço (b) na superfície interna do vaso de pressão (REVIE, 2000).



Esses problemas podem afetar a segurança e a confiabilidade dos sistemas de engenharia, como aeronaves e estruturas aeroespaciais, usinas nucleares e de combustíveis fósseis, oleodutos e gasodutos, equipamentos de campo, fábricas de produtos químicos e estruturas marítimas, causando graves perdas humanas, ambientais e financeiras (MARCUS, 2002).

No processo de galvanização por imersão a quente o hidrogênio pode ser absorvido no aço durante a fase de decapagem por meio de contato com o ácido clorídrico que oxida o metal e forma hidrogênio adsorvido que entra parcialmente na estrutura metálica. Um fenômeno que pode acontecer após a galvanização por imersão a quente, por exemplo, seria a camada de zinco impedir ou atrasar a saída do hidrogênio do aço (HYUN & AHJEONG, 2021; AROMAA, *et al.*, 2018).

Uma quantidade considerável é liberada do aço alguns dias após a galvanização. Isso pode causar problemas, por exemplo, durante o cozimento de revestimentos em pó aplicados no revestimento galvanizado. O cozimento de um material orgânico provoca sua sinterização e, com isto, esta barreira bloqueia o escape do hidrogênio, que se recombina no revestimento poroso de zinco. A produção de  $H_2$  provoca aumento de volume produzindo, desta forma,

bolhas e crateras na camada de material orgânico (KUKLÍK & KUDLÁČEK, 2016) (veja a Figura 3.5).

Figura 3.5: Defeitos no revestimento em pó plástico causados pelo hidrogênio (KUKLÍK & KUDLÁČEK, 2016).



A difusividade do hidrogênio no aço carbono depende da fração de volume de carbonetos, devido ao aprisionamento de interface reversível localizado em regiões de carbonetos coesos finos, bloqueio de caminhos de difusão por partículas de carboneto e os efeitos do tamanho do grão e partição do elemento de liga, que afetam a densidade da matriz (JOHNSON & WU, 1987).

A permeação é comumente estudada usando um método galvanostático para produzir o hidrogênio (AMOKRANE *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2016; VECCHI *et al.*, 2018a, 2018b, 2018c; TIAN *et al.*, 2018; FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2013; WU, KRIEGER & ROHWERDER, 2019; ADDACH *et al.*, 2009; EECKHOUT *et al.*, 2020; CHENG & ZHANG, 2020; ZHANG *et al.*, 2018), ou usando ácido decapante (abaixo de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), onde a corrosão do aço carbono é responsável pela geração de hidrogênio (BABU & HOLZE, 2000; RENGAMANI *et al.*, 1994; DUARTE *et al.*, 1998; MARTIN, 1993; QUARAISHI, RAWAT and AJAMAL 1998, 2000).

Duarte e colaboradores (1998) estudaram a inibição da permeação de hidrogênio e corrosão por vários compostos orgânicos em membrana de aço tipo 1010 em ácido clorídrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Os métodos de extrapolação de Tafel e curvas de polarização foram utilizados para estimar a taxa de corrosão enquanto a técnica de Devanathan-Stachurski foi utilizada para determinar a taxa de permeação de hidrogênio. As eficiências máximas de redução de corrosão e inibição da permeação de hidrogênio foram 82% e 98%, respectivamente.

Aromaa e colaboradores (2018) investigaram a permeação de hidrogênio em aços de baixa liga de alta resistência (HSLA) usando uma célula de Devanathan-Stachurski com uma alta concentração de ácido clorídrico em um lado da amostra de aço e uma solução de NaOH no outro lado.

Não só no processo de decapagem do aço, mas também na indústria de petróleo a incorporação de hidrogênio devido à corrosão pelo sulfeto é um dos principais problemas. Quantidades muito pequenas de  $\text{H}_2\text{S}$  são capazes de promover a permeação de hidrogênio por um fator de várias dezenas (TIAN *et al.*, 2018).

Huang e colaboradores (2017) estudaram a morfologia e estrutura de filmes de sulfeto formados sobre o aço de tubulação X65 em soluções com vários valores de pHs e concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ . Eles observaram que a presença de uma película de sulfeto que bloqueia a permeação de hidrogênio através do aço e o efeito de bloqueio aumenta com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e redução do valor do pH.

Ayagou e colaboradores (2018) estudaram o efeito de pequenas concentrações de oxigênio na corrosão e permeação de hidrogênio através das membranas de ferro em soluções contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados de perda de massa e eletroquímicos indicam que as taxas de corrosão do ferro na presença de oxigênio foram duas vezes maiores quando comparada com o sistema sem a presença de oxigênio. Inesperadamente, apesar de um pH mais baixo e taxas de corrosão mais altas nas soluções contendo  $\text{H}_2\text{S}$  e oxigênio dissolvidos, a taxa de permeação de hidrogênio diminuiu em relação à solução sem oxigênio.

O gradiente de concentração de hidrogênio faz com que o hidrogênio adsorvido se difunda no metal. A extensão desse fenômeno é exemplificada na Tabela 3.3 para o ferro policristalino e para o monocristalino. Os coeficientes de difusão são vistos como da mesma ordem de grandeza que os da difusão de íons em solução aquosa. Assim, a difusão de hidrogênio na maioria dos metais pode ser considerada um processo bastante rápido (BOCKRIS & REDDY, 2000).

Tabela 3.3: Coeficientes de difusão e concentrações críticas de hidrogênio em ferro e aço carbono a 25 °C (BOCKRIS & REDDY, 2000).

Material	D ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	C ( $10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ )
Ferro Armco policristalino	6,3	14,3
Cristal simples de ferro	8,3	12

### 3.4 - Decapagem ácida de Aços Carbono

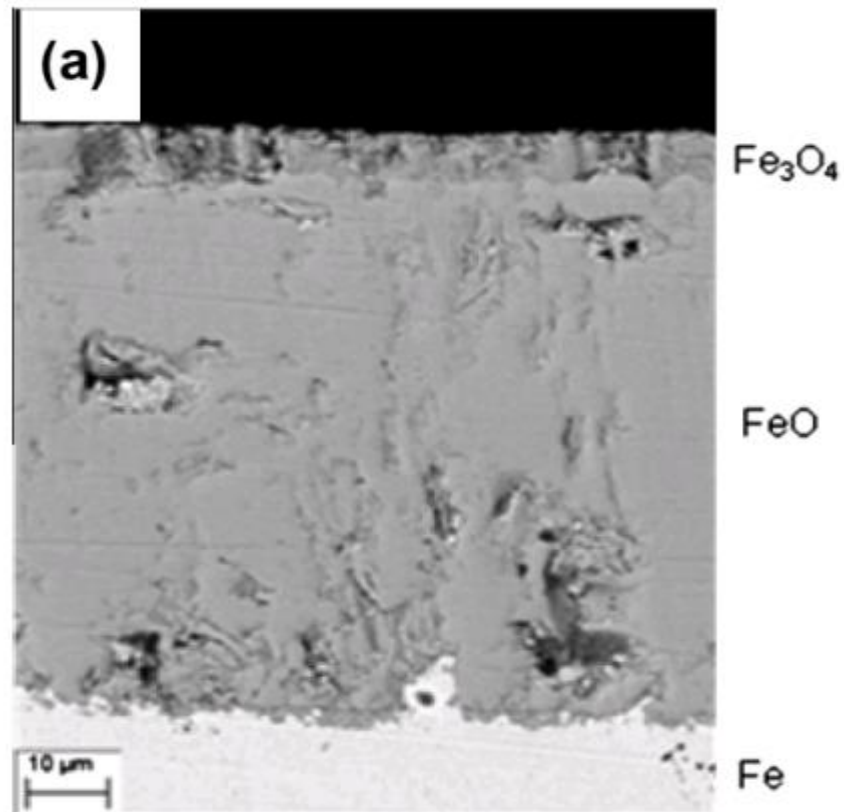
A remoção de incrustações de uma superfície de aço envolve processos industriais importantes (MOUAYD *et al.*, 2014; DWIVEDI, LEPKOVÁ & BECKER 2017; NAVEEN *et al.*, 2017; AMOKRANE *et al.*, 2007).

No processo de laminação a quente, a superfície do aço é mantida em contato com o ar úmido a altas temperaturas (cerca de 1200 °C no forno de reaquecimento e cerca de 700 °C no bobinamento). Nessas condições, uma camada de óxido comumente chamada de "carepa" é formada. Esta camada é removida por dissolução em um banho de ácido para se obter uma superfície limpa e lisa, compatível com os requisitos de qualidade de superfície (ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

Em uma linha de fabricação de aço carbono o processo de decapagem é muito rápido, ocorrendo geralmente em menos de três minutos. Para aços não ligados, a incrustação é composta principalmente por uma mistura de óxidos de ferro, que são solúveis em banhos de decapagem, sendo os mais usados os banhos ácidos (ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

Esses óxidos são geralmente constituídos de wüstita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Na imagem de MEV (Figura 3.6) é observado as camadas de magnetita e wüstita. A camada de hematita é muito fina e não visível na imagem de MEV da seção transversal da amostra (MOUAYD *et al.*, 2014).

Figura 3.6: Imagem de MEV da seção transversal da amostra de aço após oxidação a 850 °C em ar com umidade relativa de 15% durante 15 min (MOUAYD *et al.*, 2014).



Em algumas situações o processo de decapagem é ineficiente na limpeza da superfície metálica podendo deixar, por exemplo, um filme insolúvel sobre a superfície que evita o umedecimento perfeito da peça a ser galvanizada pelo agente de decapagem (KUKLÍK & KUDLÁCEK, 2016). O substrato contaminado por estas impurezas evitam o umedecimento da superfície do aço pelo zinco líquido, causando "manchas pretas" sobre a superfície do aço revestido (veja a figura 3.7).



Figura 3.7: Manchas pretas em um substrato contaminado por uma substância pouco solúvel na solução de decapagem (KUKLÍK & KUDLÁČEK, 2016).



### 3.5 - Inibidores de Corrosão Metálica

A corrosão dos metais guarda alguma semelhança com o envelhecimento dos sistemas biológicos. O envelhecimento biológico pode ser retardado pelo consumo de suplementos dietéticos como a vitamina E, portanto, existem várias maneiras incluindo a adição de substâncias orgânicas a uma solução em contato com o metal, para retardar (em alguns casos, em alto grau) a dissolução eletroquímica espontânea conhecida como corrosão (BOCKRIS & REDDY, 2000).

Os conhecimentos adquiridos ao longo da história puderam atualmente definir os inibidores de corrosão como substâncias ou misturas que quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo inibem, retardam ou eliminam o desenvolvimento de reações corrosivas. Eles atuam na mudança do estado da superfície a ser protegida afetando diretamente nas reações catódicas e anódicas essenciais no processo corrosivo (MAINIER & ROCHA, 2003; KUZNETSOV, 2004).

Os inibidores de corrosão apresentam algumas vantagens quanto à utilização dentre elas facilidade de aplicação, baixa concentração requerida e aplicação in-situ sem provocar problemas no processo industrial. As desvantagens podem ser relacionadas à aplicação

periódica dos inibidores no meio corrosivo, o custo e a toxicidade de alguns compostos (GOMES, 2013).

Compreende-se que o inibidor de corrosão apresenta diferentes mecanismos de atuação: O processo de inibição pode ocorrer por adsorção na superfície do metal e assim formar um filme de proteção; A formação de um filme de óxido para proteger a superfície metálica e/ou reagindo com a espécie corrosiva presente no meio aquoso (RAHIM, 2005; DEYAB *et al.*, 2016).

Embora, exista a formação de uma barreira ou filme protetor, esta pode sofrer interferências de vários fatores químicos e físicos, tais como: pH, presença de íons na solução, natureza dos íons presentes, natureza do metal etc. (RAHIM, 2005; DEYAB *et al.*, 2016).

Sob esta ótica, a eficiência de inibição do composto depende da composição química da superfície metálica, do meio agressivo e composição química do inibidor. Normalmente está eficiência aumenta com o aumento de sua concentração, a qual é proporcional à fração da superfície do metal coberta com inibidor adsorvido. Os inibidores de corrosão podem ser classificados de acordo com a sua forma de atuação como: inibidores catódicos, anódicos e de adsorção (GENTIL, 2011).

Os inibidores catódicos atuam polarizando a superfície do metal diminuindo o fluxo de elétrons consequentemente deslocando o potencial de corrosão para valores mais negativos, produzindo compostos insolúveis capazes de impedir a difusão do oxigênio em meio alcalino e em meio ácido e retardando a difusão dos íons hidrogênio (CARDOSO, 2005; GENTIL, 2011).

Na classificação anódica existem dois tipos de inibidores, os que podem passivar a superfície na presença de oxigênio e os capazes de passivar a superfície na ausência de oxigênio, estes inibidores retardam ou impedem reações anódicas reagindo com íons metálicos, sendo que sua eficiência se deve a polarização das regiões anódicas do metal e formação de uma barreira aderente, continua, insolúvel de alta resistividade elétrica (CARDOSO, 2005; GENTIL, 2011).

Por fim, os inibidores de adsorção atuam ocupando sítios que são eletroquimicamente ativos reduzindo as reações catódicas e anódicas, consequentemente a taxa de corrosão é reduzida, fornecem uma barreira física impedindo a difusão de íons e moléculas e aumenta a resistência elétrica da superfície metálica, a eficiência de inibição é proporcional à superfície recoberta (RAHIM, 2005; RAJA, 2008)

Dentre os inibidores de adsorção, há duas formas de adsorção, as quais são adsorção física ou eletrostática. Ocorre devido à atração eletrostática entre os íons ou dipolos do inibidor e a superfície eletricamente carregada do metal; A adsorção química ou quimiossorção quando ocorre uma ligação coordenada envolvendo transferência de elétrons entre inibidor e superfície sendo este processo mais lento e dependente da temperatura (RAHIM, 2005; RAHIM, 2008).

Diversos fatores podem influenciar a adsorção na superfície metálica, entre eles a velocidade do fluido, da concentração de inibidor adicionado, temperatura do sistema, pressão, propriedades do adsorvente, propriedades do adsorvato, pH entre outros fatores (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Atualmente por intermédio do advento da conscientização ambiental, todos os inibidores de corrosão foram divididos em dois grandes grupos: inibidores tradicionais (largamente utilizados, possuem efeitos tóxicos e poluentes) e inibidores verdes (ecologicamente amigáveis), ou naturais (são não tóxicos e biodegradáveis) (GENTIL, 2011; RAHIM, 2008; MARCOLINO, 2015).

Os inibidores de corrosão do tipo tradicional atuam melhorando a formação dos filmes de produtos de corrosão através de um efeito oxidante, modificando o potencial de corrosão ou inibem o processo de corrosão por adsorção seletiva sobre a superfície do metal, criando uma barreira que impede o acesso do agente corrosivo (RAHIM, 2008).

Os inibidores de corrosão tradicionais são muito eficientes, contudo, alguns compostos presentes nas formulações são extremamente tóxicos, tais como: os cromatos e sais de arsênio que começaram a ter sua utilização questionada em meados dos anos 70, aliada ao crescimento da preocupação ambiental no sentido de minimizar ou utilizar produtos não tóxicos e compatíveis com o meio ambiente (MAINIER & SILVA, 2004).

A literatura enumera algumas características que favorecem o processo de inibição de corrosão: presença de heteroátomos como O, N e S, pois são os centros ativos para o processo de adsorção na superfície metálica, substituintes como (-NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CHO ou -COOH) (YUCE e KARDAS, 2012), presença de duplas ligações conjugadas ou triplas, (JU *et al.*, 2008; DÖNER *et al.*, 2011) efeitos estéreos, aromaticidade e densidade eletrônica no sítio doador (OSTOVARI, *et al.*, 2009; SHUKLA, *et al.*, 2008).

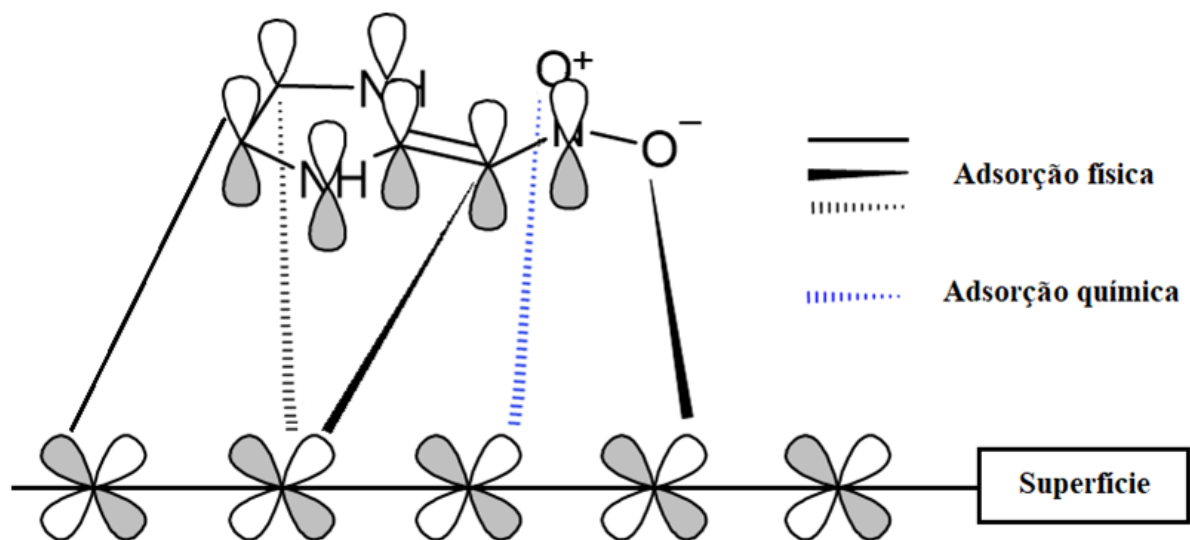
A eficiência de inibição do composto depende da composição química, da superfície metálica, do meio agressivo e do inibidor. Em relação à composição química os inibidores podem ser classificados como inibidores inorgânicos ou orgânicos. (HALEMM, *et al.*, 2010).

Com o crescente aumento da consciência ambiental, pesquisas de inibidores de baixa toxicidade ou não tóxicos tem se tornado cada vez mais importantes. Os inibidores orgânicos são compostos que além de atender os requisitos ambientais, possuem baixo custo e normalmente apresentam forte afinidade com a superfície metálica gerando boa eficiência de inibição (YARO, *et al.*, 2013).

Compostos orgânicos atuam como inibidores catódicos, anódicos ou como inibidores catódicos e anódicos também denominados de inibidores mistos (YARO, *et al.*, 2013). Eles agem através de um processo de adsorção de superfície, formando um filme hidrofóbico protetor superfície do metal e fornecendo uma barreira contra a dissolução do metal no eletrólito

Esta barreira interfere tanto nas reações catódicas como nas anódicas atuando como inibidores mistos. O mecanismo de adsorção pode ser físico ou química, influenciado pela estrutura química dos inibidores orgânicos, natureza e a distribuição de carga na molécula e tipo de meios agressivos (pH e / ou potencial do eletrodo). (OLIVEIRA, *et al.*, 2007; YARO, *et al.*, 2013). O mecanismo de adsorção física e química pode ser observado na figura 3.8.

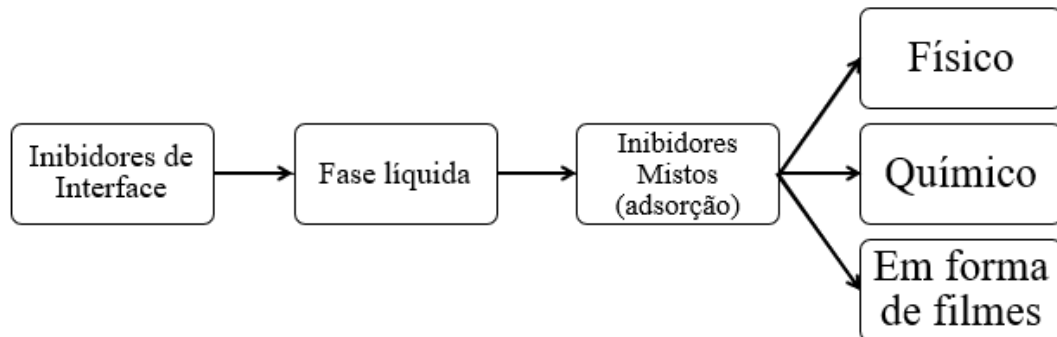
Figura 3.8: Mecanismo de adsorção do inibidor orgânico sobre a superfície do metal. Fonte: Própria (2021).



Cerca de 80% dos inibidores são compostos orgânicos não podem ser designados especificamente como anódicos ou catódicos e são conhecidos como inibidores mistos (Figura 3.9). A eficácia dos inibidores orgânicos está relacionada à extensão em que eles absorvem e

cobrem a superfície do metal. A adsorção depende da estrutura do inibidor, da carga superficial do metal e do tipo de eletrólito (REVIE, 2000; ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

Figura 3.9: Classificação dos inibidores de interface (REVIE, 2000).



Os inibidores orgânicos de corrosão deslocam a água da superfície metálica para se adsorverem a superfície metálica formando uma película que protege contra a deterioração. A adsorção ocorre por dois processos, adsorção química ou adsorção física e pode ser influenciada pela estrutura química dos inibidores, natureza dos inibidores, distribuição de carga na molécula e tipo de meios agressivos (pH e / ou potencial do eletrodo) (DARIVA e GALIO, 2014).

Na adsorção física ocorre a interação eletrostática ou de van der Waals entre a superfície carregada do metal e o inibidor, interação de pares de elétrons não compartilhados na molécula inibidora com o metal, a interação de  $\pi$ -elétrons com o metal ou uma combinação de interações. Essas interações físicas ocorrem rapidamente, mas são facilmente rompidas por variações da energia ambiente (OLIVEIRA, *et al.*, 2007).

No processo de adsorção química ou quimissorção os orbitais d vazios do metal funcionam como eletrófilos e os pares de elétrons livres do inibidor funcionam como nucleófilos desenvolvendo interações do tipo doador receptor essas interações promovem formação de quelatos e ligações covalentes coordenadas. Essas interações ocorrem lentamente por fortes ligações, com transferência ou compartilhamento de elétrons, com elevada energia de ativação (AWAD, 2004; OLIVEIRA, *et al.*, 2007).

A adsorção na superfície metálica está relacionada à presença de heteroátomos (por exemplo, N, O, S), grupos funcionais polares (por exemplo - OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN etc.), elétrons pi (geralmente têm partes hidrofílicas ou hidrofóbicas ionizáveis) e anéis aromáticos como centros de adsorção. A função polar é geralmente considerada como o centro de reação para o estabelecimento do processo de adsorção. (KACIMI *et al.*, 2016).

Alguns fatores que influenciam a eficiência dos inibidores orgânicos são: tamanho da molécula, aromaticidade e / ou ligação conjugada, tipo e número de átomos ou grupos de ligação na molécula ( $\pi$  ou  $\sigma$ ), natureza e as cargas da superfície metálica, capacidade de uma camada se tornar compacta ou reticulada, capacidade de formar um complexo, tipo da solução eletrolítica. (SANYAL, 1981; ALIOFKHAZRAEI, 2014).

Quraishi e colaboradores (2002) estudaram a ação inibidora de três inibidores orgânicos sintetizados os quais são dicinnamilideno acetona (DCA), disalicilideno acetona (DSA) e divanilideno acetona (DVA), em aço carbono N80 e meio corrosivo de HCl 15% em ebulição. Os pesquisadores verificaram uma maior eficiência de inibição no DAS atingindo a eficiência de 98,7% por meio de inibição do tipo mista usando os mesmos três compostos.

Yadav e colaboradores (2012) estudaram compostos de imidazolina não tóxicos, 1- (2-aminoetil) - 2 - oleilimidazolina (AEOI) e 1 - (2-oleilamidoetil) - 2 - oleilimidazolina (OAEIOI), para avaliar as suas propriedades inibidoras no aço carbono N80 em meio corrosivo de HCl 15% verificaram que ambos os inibidores, AEOI e OAEIOI com 150 ppm de concentração mostram eficiência máxima 90,26% e 96,23%, respectivamente, a 298 K.

### **3.5.1 - Inibidores orgânicos de corrosão em decapagens ácidas**

Metais ou ligas submetidos a pinturas, esmaltes, galvanização, galvanoplastia, revestimentos de fosfato, laminação a frio e outros processos de acabamento devem ter uma superfície limpa, livre de sal ou incrustação de óxido. Em ordem para remover a incrustação indesejada, como a ferrugem, o metal é imerso em uma solução ácida conhecida como banho de decapagem ácido. Depois que a incrustação é removida por dissolução, o ácido pode atacar o metal (SASTRI, 2010; MONTICELLI, 2018; HIGGINS *et al.*, 2019; CHEN e YANG, 2019; ZAFERANI *et al.*, 2013).

Para minimizar o ataque do metal e o consumo do ácido, inibidores de corrosão são adicionados à solução de decapagem. O ácido clorídrico é comumente utilizado no banho de decapagem. O tratamento contínuo em grande escala, como decapagem de tiras de metal e fios e regeneração de soluções de decapagem esgotadas, são as vantagens do uso de ácido clorídrico em vez de ácido sulfúrico (SASTRI, 2010; MONTICELLI, 2018; HIGGINS *et al.*, 2019; CHEN e YANG, 2019).

Os inibidores usados em operações de decapagem devem possuir os seguintes requisitos: Inibição efetiva da dissolução de metal, não provocar decapagem excessiva, ser eficaz utilizando baixa concentração de inibidor, ser eficaz em altas temperaturas, possuir estabilidade térmica e química ter inibição efetiva da entrada de hidrogênio no metal e apresentar boas propriedades surfactantes (SASTRI, 2010).

Os inibidores de corrosão usados para aços carbono em meio de decapagem contendo HCl são aminas primárias, secundárias e terciárias, oximas, nitrilos, mercaptanos, sulfóxidos, tioureias, complexonas, compostos de sulfônico, benzotriazóis e imidazolinas (SASTRI, 2010; AROMAA *et al.*, 2018).

O uso de inibidores de decapagem para minimizar a entrada de hidrogênio no metal normalmente não faz parte do protocolo de avaliação dos inibidores, uma vez que nenhum teste envolvendo medição de permeação de hidrogênio é realizado. Testar um inibidor apenas baseando-se na dissolução de metal pode ser prejudicial, pois não há relação direta entre a inibição da dissolução do metal e a inibição da entrada do hidrogênio no metal (SASTRI, 2010).

Atualmente muitos estudos utilizam como foco principal o desenvolvimento de novos inibidores orgânicos de corrosão e/ou permeação de hidrogênio. Muitos compostos têm se destacado e apresentado resultados promissores, dentre eles temos: Pirazol, triazol, tetrazol, feniltetrazol, quinolinol, quinolina, imidazol (DAFALI *et al.*, 2018) e derivados de oxadiazol tem se mostrado promissores como inibidores de corrosão (DKHIRECHE *et al.*, 2018).

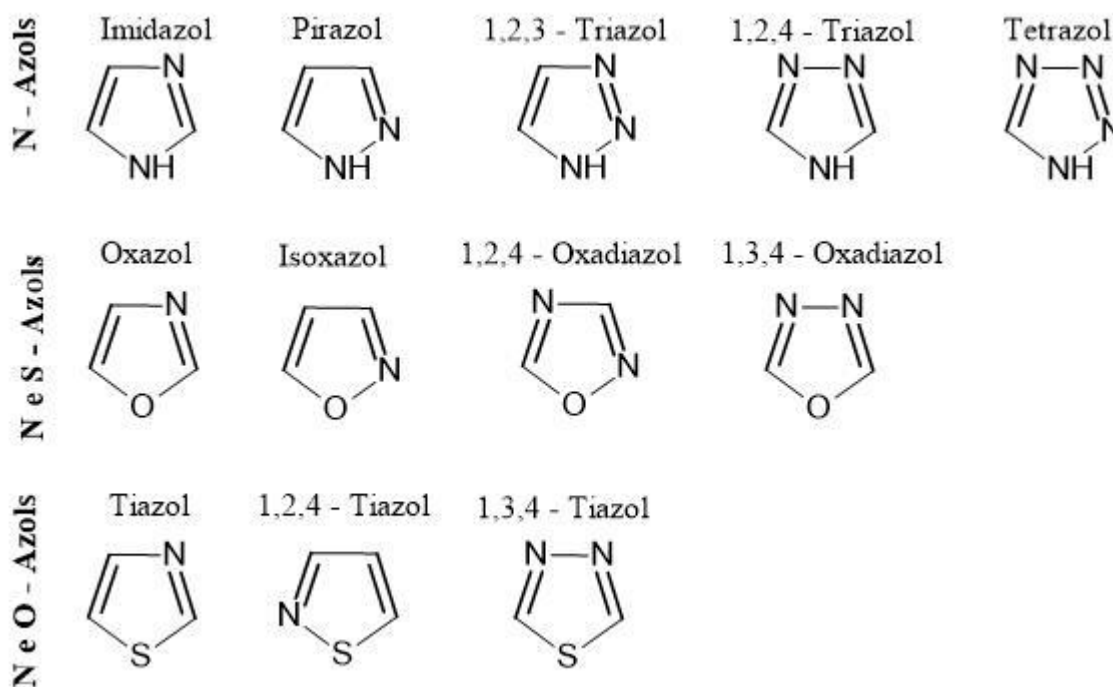
### 3.6 - Imidazóis

O imidazol é um composto cíclico, plano contendo dois átomos de nitrogênio que formam um anel com cinco membros. Um imidazol geralmente é classificado como alcalóide, possuindo fórmula empírica  $C_3H_4N_2$ . É utilizado como medicamento anti-protozoário, anti-hipertensivo, antifúngicos e fungicidas. Recentemente, imidazóis e seus derivados têm sido estudados como inibidores de corrosão eficientes em diferentes meios agressivos e eficazes para diversos metais (ODOZI *et al.*, 2015).

As estruturas dos imidazóis apresentam dois locais adequados para a adsorção na superfície metálica: os átomos de nitrogênio com um par  $sp^2$  livre e o anel aromático. Apresentando fortes propriedades protetoras como inibidores de corrosão e têm a vantagem

de não serem tóxicos. O mecanismo de inibição consiste na adsorção de moléculas na superfície metálica criando uma camada complexa de proteção. (NASCIMENTO, *et al.*, 2014). A figura 3.10: apresenta exemplos de compostos da família dos azóis, dentre eles o imidazol.

Figura 3.10: apresenta as estruturas dos compostos da família dos azóis dentre eles o imidazol e oxazol. Fonte: Adaptado de EL IBRAHIMI e GUO, 2020).



Os imidazóis provaram ser inibidores de corrosão eficazes em vários meios, como: ácido nítrico, (LEE, 2003) ácido sulfúrico, (STUPNISEK-LISAC *et al.*, 2002) ácido clorídrico, (ZHANG *et al.*, 2004). A adição de substituintes na molécula de imidazol influencia na eficiência da proteção, mas não na inibição. A literatura apresenta estudos sobre alguns grupos que auxiliam o processo de inibição de corrosão dentre eles o grupo fenil, (STUPNISEK-LISAC *et al.*, 1998) o grupo mercapto, a presença de heteroátomos entre outros (MURESAN *et al.*, 2007).

As moléculas de imidazóis apresentam propriedades físico-químicas que favorecem a adsorção. A síntese orgânica vem sendo utilizada para potencializar essas propriedades adicionando grupos de átomos doadores de densidade eletrônica e que possam reduzir os efeitos estéricos (OUAKKI *et al.*, 2018). Atualmente os estudos estão direcionados para o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão baseados na síntese de compostos orgânicos derivados dos imidazóis (DKHIRECHE *et al.*, 2018).



### 3.6.1 - Imidazodinas e Oxazolidinas

Os inibidores à base de imidazolidina possuem dois nitrogênios separados por um átomo de carbono, em uma estrutura heterocíclica. Eles apresentam excelente capacidade de inibição em meios ácidos e são amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás (CRUZ *et al.*, 2004; FINSGAR e JACKSON 2014; GOURON *et al.*, 2018; GUOA *et al.*, 2017; GUTIERREZ *et al.*, 2016; OGRETIR *et al.*, 2003; OUAKKI *et al.*, 2020; RBAA & LAKHRISSI 2019; WAZZAN *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2010, 2011; ZHAO *et al.*, 2019(B)).

Compostos derivados de imidazólio são investigados em relação às suas propriedades inibidoras de corrosão. A estrutura do imidazólio apresenta o grupo - C = N-, capaz de doar densidade eletrônica para orbitais não ocupados de ferro, como também receber densidade eletrônica dos orbitais d de ferro para formar retro ligações, resultando em alta eficiência de inibição (LI *et al.*, 1999; ZHANG & HUA, 2009).

No entanto, algumas imidazolidinas e seus compostos são extremamente difíceis de dissolver em soluções aquosas e, às vezes, são facilmente hidrolisados (ANH *et al.*, 2020).

Heydari e Javidi (2012) investigaram a inibição da corrosão de um derivado de amido-imidazolina no aço API 5L X52 em solução saturada de CO<sub>2</sub> de NaCl a 3% (m/m). O efeito dos aditivos de íons iodeto também foi estudado usando técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que o derivado da amido-imidazolina inibe a corrosão do aço e a extensão de sua inibição depende da concentração.

Investigações de curvas de polarização revelaram que a amido-imidazolina atua como um inibidor misto, mostrando comportamento anódico e catódico. Além disso, a eficiência de inibição da amido-imidazolina foi aumentada pela adição de íons iodeto devido ao efeito sinérgico. Verificou-se também que a amido-imidazolina adsorvida quimicamente na superfície do aço e seguia a isoterma de adsorção de Langmuir.

Calderon e colaboradores (2017) analisaram termodinamicamente o desempenho de adsorção e proteção contra a corrosão da 2 - mercaptobenzimidazol (2-MBI) em aço carbono e soluções de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). A adsorção do inibidor na superfície do metal foi estudada em função da concentração das espécies inibidoras e da temperatura do sistema. A eficiência da inibição da corrosão foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de perda de massa.

Os resultados demonstraram que a adsorção do inibidor na superfície do metal se comporta de acordo com o modelo de Langmuir, após um processo endotérmico. O inibidor é quimicamente adsorvido na superfície do aço carbono, apresentando eficiência de inibição da corrosão superior à 93%, o que foi confirmado pelos testes de perda de massa e pela técnica de impedância eletroquímica.

Com base em seu alto teor de óleo, Reyes-Dorantes e colaboradores (2017) propuseram o uso de um subproduto agroindustrial (farelo de arroz) como uma opção sustentável para a síntese de inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis. Foi realizada a extração e caracterização do óleo de farelo de arroz cru e os inibidores do tipo imidazolina foram sintetizados a partir de uma razão molar de 1: 3 (óleo: aminoetiletanolamina).

A capacidade inibidora da corrosão do aço API X-70 foi avaliada por técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização potenciodinâmica e monitoramento de corrosão por perda de massa em solução salina (3,5% em peso de NaCl) saturado com CO<sub>2</sub>. A avaliação foi realizada em três temperaturas (30, 50 e 70 ° C) em diferentes concentrações de inibidor (0, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm). Os resultados mostraram que o uso sustentável de subprodutos agroindustriais é uma boa alternativa para a síntese de inibidores de corrosão amigáveis com altas eficiências de inibição.

Zhang e colaboradores (2011) avaliaram o desempenho de inibição de corrosão do aço carbono por quatro compostos de 1-R-2-undecil-imidazolina [R=CH<sub>2</sub>COOH (A), R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (B), R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (C) e R=H (D)] através dos métodos de química quântica e mecânica molecular. A eficiência da inibição foi avaliada pelos métodos teóricos e se mostram de acordo com os experimentais, seguindo a ordem de eficiência de inibição A > B > C > D.

Joseph e colaboradores (2010) estudaram o efeito de inibição da corrosão de aço carbono pela imidazolidina-2-tiona (IMT) em HCl 1 molL<sup>-1</sup> utilizando polarização potenciodinâmica, resistência de polarização linear (LPR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e estudos de adsorção. Investigaram os efeitos da concentração do inibidor, temperatura, taxa de corrosão e cobertura da superfície. O inibidor não afetou o mecanismo dos processos do eletrodo e inibe a corrosão bloqueando os locais de reação. A alta eficiência do IMT foi devido à adsorção do inibidor na superfície do metal, formando um filme protetor e reduzindo a área superficial disponível para reações do eletrodo.

Inibidores à base de oxazolidina têm nitrogênio e heteroátomos de oxigênio separados por um átomo de carbono, em uma estrutura heterocíclica. Até onde sabemos, existem apenas

alguns estudos relatados nos quais alguns derivados de oxazolidina (compostos de oxazaspiro e isoxazolidina) demonstraram ser inibidores eficazes contra a corrosão (ALHAFFAR *et al.*, 2018; ALI *et al.*, 2005; ALI, SAEED and RAHMAN *et al.*, 2003; WAZZAN *et al.*, 2019).

### 3.7 - Líquidos Iônicos

O estudo sobre os líquidos iônicos (LIs) iniciaram a partir do trabalho de Walden (1914), que buscava por sais líquidos à temperatura ambiente. Este autor obteve êxito sintetizando o nitrato de etilamônio  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$  que apresenta ponto de fusão de 12°C. EVANS e colaboradores 1981, em seus estudos sugeriram que o nitrato de etilamônio possuía um grande potencial para ser aplicado como solvente orgânico ambientalmente amigável (GOMES, 2017; WELTON, 2018; FONSECA, 2020).

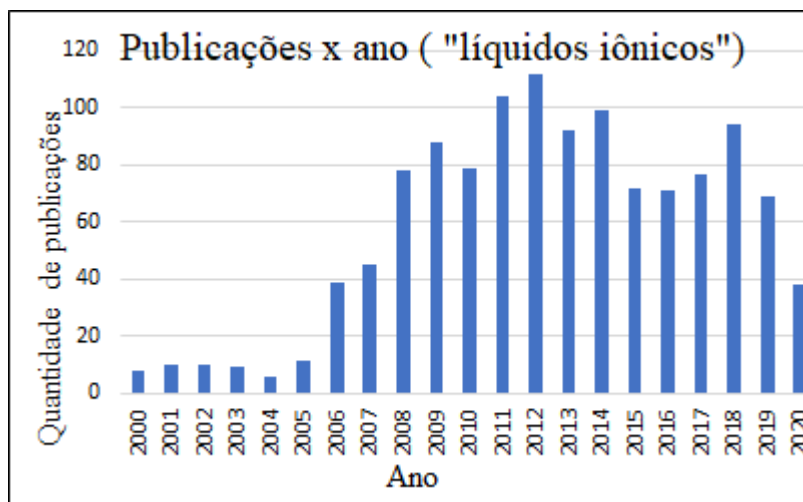
Wilkes (1992) realizou a síntese de líquidos iônicos estáveis em ar e em água (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborato), dando início a uma nova era de desenvolvimento dos LIs que permanece até os dias atuais (GOMES, 2017; CAPELO, 2012).

Os LIs são definidos como sais de compostos de íons com ponto de fusão inferior a 100°C. São classificados como solventes limpos e apresentam estabilidade térmica e química, volatilidade desprezível, não inflamabilidade, alta condutividade iônica, miscibilidade com água e solventes orgânico e conseguem dissolver muitas substâncias orgânicas, inorgânicas e organometálicas (NETO *et al.*, 2016; ANDERSON *et al.*, 2002; KOEL 2005).

Os LIs vêm atraindo cada vez mais a atenção da comunidade industrial quanto da comunidade acadêmica, devido ao seu amplo e diversificado potencial e suas propriedades únicas que os credenciam para uma abundante gama de aplicações e como uma alternativa mais ecológica (SHAH, 2016 LEI *et al.*, 2017).

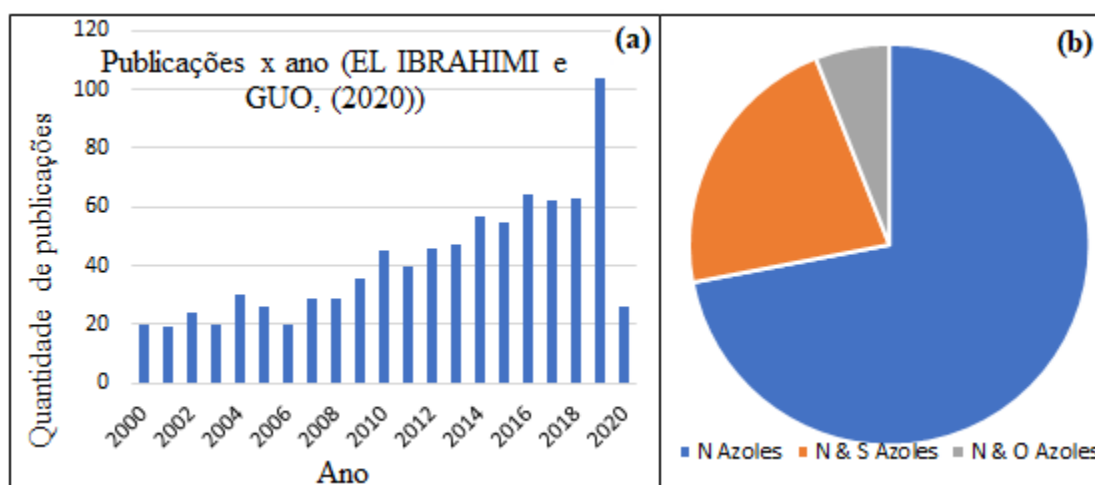
O número de artigos publicados na plataforma CAPE relacionado ao termo “líquidos iônicos seguem aumentando” desde o ano 2000 até o ano de 2020, excedendo as taxas de crescimento anual de outras áreas científicas (Figura 3.11).

Figura 3.11: Aumento dos artigos publicados na plataforma CAPES relacionadas ao termo “líquidos iônicos”.



Segundo EL IBRAHIMI e GUO, (2020) o estudo da inibição da corrosão por compostos a base de LIs é um tema atual e ativo. A figura (3.12a) apresenta o aumento das publicações sobre este assunto nos últimos 20 anos. Como pode ser visto no gráfico, as publicações demonstram um crescimento exponencial. Na figura (3.12b) observa-se o percentual de pesquisas relacionadas aos azóis (N-azóis), o tiazol (N & S-azoles) e oxazol (N & O-azoles).

Figura 3.12 (a) e (b): Aumento dos artigos publicados sobre líquidos iônicos. Adaptado de: (EL IBRAHIMI e GUO, 2020).



Os LIs são considerados sais líquidos à temperatura ambiente e sua configuração consiste em um grupo anfílico com uma cauda hidrofóbica de cadeia longa e uma cabeça polar hidrofílica. A molécula assim como os sabões são capazes de formar micelas e diminuir

tensão interfacial de meios agressivos, resultando em aumento na umectação da superfície. (SAMPAIO, 2016; YOUSEFI *et al.*, 2015; HALLET & WELTON, 2011).

As propriedades de umectação têm um efeito útil em superfícies expostas pois facilitam a adsorção e podem ser responsáveis pela inibição da corrosão de metais. Além disso podem ser sintetizadas variadas combinações de ânions e cátions resultando em diferentes propriedades, despertando amplo interesse na aplicação dos LIs como inibidores de corrosão (YOUSEFI *et al.*, 2015; GHAREBA and OMANOVIC, 2011; CUI *et al.*, 2020).

As combinações possíveis para síntese de Lis são infinitas, logo as distintas propriedades como hidrofobicidade, viscosidade, densidade, e poder de solvatação; são imensuráveis (SALARGARCÍA, 2017), tornando essencial a compreensão do comportamento dos LIs e a criação de um banco de dados para facilitar a utilização destes novos compostos em reações químicas e processos industriais (SILVA, 2010). Kowsari e colaboradores (2016) investigaram o LI metionato de tetra-n-butilamônio, derivado de aminoácido, sintetizado para proteção contra corrosão de aço carbono em solução de HCl 1,0 mol. L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que molécula funciona como inibidor misto, e a adsorção ocorre de acordo com a isoterma de Freundlich.

Cui e colaboradores (2020) estudaram o desempenho de cinco LIs à base de imidazólio para inibição de corrosão de aço carbono em solução contendo H<sub>2</sub>S e HCl. Estes autores concluíram que o aumento da temperatura reduz a capacidade inibidora.

### 3.8 - Química Computacional – Teoria do funcional de Densidade

O desenvolvimento da mecânica quântica, especificamente a obtenção da equação de Schrödinger sem quaisquer efeitos relativísticos, foi o primeiro passo para a determinação de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. O trabalho de Paul Adrien Maurice Dirac (DIRAC, 1928) contribuiu com a equação não relativística de Schrödinger tornando os cálculos mais precisos (LEVINE, 2009).

O método Hartree-Fock (HF) originou-se dos trabalhos pioneiros de Hartree (1928) e Fock (1930). Infelizmente, o método HF tem um número de dificuldades na sua aplicação. Por exemplo, é necessário um conjunto completo de funções de onda de partícula única para calcular o potencial não local de um único elétron. Como resultado, no caso de sistemas complexos de muitos elétrons os cálculos se tornam muito complicados e dispendiosos (LEVINE, 2009).

Um passo importante para a solução final foi expandir as funções de onda de partícula única em um conjunto de bases adequado. Em termos gerais, um conjunto de funções de base é uma coleção de funções elementares fixas.

O uso de conjunto de bases é uma aproximação comum aos métodos tanto nos métodos ab initio como nos métodos TFD, ocorre realizando uma expansão de uma função de onda desconhecida, tal como um orbital atômico ou molecular, então é atribuída um conjunto de funções conhecidas (base) com um número finito de termos, tendo em vista que a utilização de um número infinito de termos seria impossível (ARRUDA, 2009).

A aproximação mais simples é utilizar uma função de base mínima, na qual apenas uma função primitiva é utilizada para representar cada um dos orbitais para o tratamento da molécula, desta forma conforme aumenta a quantidade de elétrons, aumenta a quantidade de funções mínimas aplicadas, contudo este método apresenta resultados discrepantes quando comparados aos resultados experimentais (ATKINS, PAULA and FRIEDMAN, 2009).

Uma maneira encontrada para corrigir estas discrepâncias é aumentar o número de funções nas funções base. Por exemplo, em uma função base double-zeta, DZ, representam duas funções primitivas, uma função de base triple-zeta, TZ, três funções primitivas, o que indica que o número de funções dobra e triplica por cada orbital (ATKINS, PAULA and FRIEDMAN, 2009).

Quando as ligações são formadas em moléculas, os orbitais atômicos sofrem distorções e assumem o estado de menor energia, estes efeitos podem ser levados em consideração atribuindo o valor do número quântico (número quântico azimutal) a função de base, valores maiores que na teoria elementar, essas funções são chamadas de funções de polarização representadas pela notação (\*) ou (d, p) (PEREIRA, 2008).

Para descrições mais fiéis de sistemas que possuam elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica são utilizadas funções difusas. A inserção da função difusa com o símbolo (+), significando que elas foram adicionadas nos orbitais e de átomos pesados, já a função difusa com o símbolo (++) significa que funções difusas foram adicionadas nos orbitais dos átomos de H (PEREIRA, 2008). Na Tabela 3.4 são apresentados alguns exemplos de função de base e seu significado.

Tabela 3.4: Exemplos de funções de base e seus modos de descrição dos orbitais atômicos. Adaptado de (PEREIRA, 2008).

Base	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	1 Função de base com 3 funções primitivas por orbital
STO-3G*	1 função de base com 3 funções primitivas polarizantes por orbital
3-21G	3 funções de base descrevendo o cerne e a valência sendo descrita por dois tipos de funções de base, uma com 2 funções gaussianas e outra com apenas uma.
6-31G	6 funções primitivas para os elétrons da camada internos (cerne) e dois grupos (3 e 1) de funções para os elétrons de valência, um grupo sendo a soma de 3 gaussianas primitivas e outro com 1 função primitiva
6-31++G(d, p)	6 funções primitivas para os elétrons das camadas internas (cerne) e dois grupos (3 e 1) de funções para os elétrons de valência, sendo um grupo a soma de 3 gaussianas primitivas e outro com 1 função primitiva, com funções difusas (++) e de polarização nos orbitais (d e p)
6-311++G(d, p)	6 funções primitivas para os elétrons das camadas internas (cerne) com três funções para os orbitais de valência. 3 funções de base: uma com 3 funções primitivas e duas com 1 função primitiva. Uso de funções difusas e de polarização.

A teoria do funcional de densidade (TFD), simplifica o problema quântico de muitos corpos que descreve o comportamento das moléculas, substituindo as variáveis posições dos núcleos atômicos e elétrons e considerando apenas a densidade eletrônica em função da posição espacial. Mesmo utilizando aproximações e métodos numéricos, problemas de muitos corpos que interagem entre si apresentam soluções analíticas complexas (SILVA, 2020).

A teoria do funcional de densidade se originou nos trabalhos independentes de Llewellyn Thomas (THOMAS, 1927) e Enrico Fermi (FERMI, 1927), ambos tinham como objetivo determinar o estado fundamental de átomos com muitos elétrons, todavia seu desenvolvimento teve continuidade apenas da década de 1960 nos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG and KOHN, 1964) e Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) (PERDEW; RUZSINSZKY, 2010).

Os pesquisadores Hohenberg e Kohn (1964) propuseram um estudo em que a energia exata de um sistema de muitos corpos pode ser determinada por meio de sua densidade eletrônica, a resolução do problema eletrônico foi apresentada na forma de dois teoremas. Onde o principal teorema demonstra que o potencial externo  $v(r)$  sentido pelos elétrons é um

funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(r)$  (RINO and STUART, 2001; HOHENBERG and KOHN, 1964).

O teorema demonstra que a energia pode ser escrita como um funcional único da densidade de probabilidade eletrônica, desta forma a TFD pode ser fundamentada na densidade de elétrons, em vez de funções de onda, portanto a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita como uma função da densidade de probabilidade eletrônica, ( $\rho_e$ ) de acordo com a equação (3.1) (SZABO and OSTLUND, 1996; HOHENBERG and KOHN, 1964).

$$E = E_0 [\rho_e] \quad (\text{Equação 3.1})$$

Conhecendo a densidade  $\rho(r)$  do estado eletrônico fundamental, é possível, 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.

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

Com essa descrição a energia pode ser escrita como o funcional de densidade conforme a equação (3.2):

$$E_0 [\rho] = T[\rho] + E_{ne} [\rho] + E_{ee} [\rho] \quad (\text{Equação 3.2})$$

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  $ETC [\rho]$ , incluindo-se correlações implicitamente nos dois termos, reescrevendo teremos (Equação 3.3) (SZABO e OSTLUND, 1996):

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne} [\rho] + J[\rho] + ETC [\rho] \quad (\text{Equação 3.3})$$

O modelo de Kohn-Sham apresenta um termo até então desconhecido, sendo ele a energia de troca e correlação (ETC), contudo não propõem uma forma analítica exata deste termo, tornando necessário a utilização de aproximações para solucionar a energia total determinada por Kohn-Sham (RODRIGUES, 2019).

A principal diferença entre os métodos TFD consiste na escolha da forma do funcional de energia de correlação-troca. Os métodos da Teoria do Funcional de Densidade, incluem inúmeros tipos de efeitos derivados das correlações eletrônicas.



Os teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham utilizam algumas aproximações para que seja possível solucionar a energia total. As principais aproximações são: A aproximação da densidade local (Local Density Approximation – LDA), a Aproximação da Densidade Local de Spin (Local Spin Density Approximation – LSDA), a Aproximação do Gradiente Generalizado (Gradient Generalized Approximation – GGA) e os funcionais híbridos (RODRIGUES, 2019; SZABO e OSTLUND, 1996).

"A escada de Jacó" é uma metáfora bíblica, introduzida originalmente por Perdew e Schmidt para classificar as aproximações utilizadas nos funcionais de densidade, é um conceito muito aceito e amplamente utilizado na literatura, a figura 3.13 apresenta a ilustração da escada de Jacó aplicada ao TFD e a tabela 3.5 resume cada degrau (ZHANG & XU, 2020).

Figura 3.13: Ilustração da escada de Jacó para os funcionais (TFD). Adaptado de (ZHANG & XU, 2020).



Tabela 3.5: Escada de Jacó dos funcionais (TFD)

Paraíso-Exatidão		
Degrau	Método	Exemplo
5º degrau	Totalmente não-local	-
4º degrau	Híbrido Meta GGA	B1B95
4º degrau	Híbrido GGA	B3LYP
3º degrau	Meta GGA	BB95
2º degrau	GGA	BLYP
1º degrau	LDA	SPWL
Terra-Método de Hartree-Fock		

A escada de Jacó é apresentada na literatura sob diferentes óticas, em todas ao subir os degraus o funcional “melhora”, isto é, o sistema é descrito com maior fidelidade. A interpretação dos quatro primeiros degraus é compartilhada na literatura. Abaixo da escada foi colocada a teoria Hartree-Fock (não pertence a TFD), essa teoria foi colocada, pois os funcionais híbridos (descritos posteriormente) podem se utilizar parcialmente do seu potencial de troca exata (ANDRADE, 2016; ZHANG & XU, 2020).

O primeiro degrau da TFD é descrito apenas pela densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , neste encontra-se o funcional LDA no segundo degrau leva em consideração o gradiente e a densidade (GGA), o terceiro degrau é composto pelo meta-GGA que leva em consideração o Laplaciano (segunda deriva da densidade eletrônica), o quarto degrau é composto pelos funcionais híbridos, chamados assim por usarem uma parte da troca exata advinda da teoria de Hartree-Fock (DOVESI *et al.*, 2014; ANDRADE, 2016; ZHANG & XU, 2020).

No entanto, ainda não houve consenso sobre as aproximações do quinto degrau, os modelos ainda não foram completamente desenvolvidos, contudo indicamos na escada de Jacó como modelos totalmente não-local (ZHANG & XU, 2020).

Ocupando o quarto degrau da evolução da escada de Jacó e aplicados no presente trabalho estão os funcionais híbridos também conhecidos como funcionais de correlação e de troca híbridos os quais foram introduzidos por Becke. Atualmente o funcional B3LYP é o funcional híbrido mais utilizado (BECKE, 1993; LEE, YANG e PARR, 1988), contudo existem outros funcionais muito difundidos como: mPWPW91, MPW1K, PBE1PBE, BLYP, BP91, e PBE, (ATKINS e FRIEDMAN, 2005), conforme apresentado na figura 14.

Figura 3.14: Representação dos funcionais TFD mais utilizados, adaptado de (BURKE, 2012).



Aliado ao desenvolvimento dos computadores, a química computacional tornou-se uma técnica fundamental nas pesquisas em química. A TFD consolidou-se como alternativa aos métodos *ab initio*, que englobam, a teoria de Hartree-Fock, os métodos perturbativos, multiconfiguracional e semiempíricos (ZIEGLER, 1991), oferecendo ganho em velocidade computacional e espaço em memória, (MAITLIS, 2004; MORGON and COUTINHO 2007).

Os cálculos teóricos permitem descrever com sucesso processos químicos, calcular com exatidão as geometrias de diferentes sistemas, auxilia na interpretação de resultados experimentais e novos fenômenos, transporte de elétrons, estruturas de ligas metálicas entre outras abordagens da área das ciências como a interação entre moléculas inibidoras e superfície metálica (VEGA, *et al.*, 2011; ÖGRETIR *et al.*, 1999; SILVA, *et al.*, 2020).

### 3.9 - Técnicas eletroquímicas nos estudos de inibidores de corrosão

As diferentes técnicas usadas nos estudos de monitoramento dos processos corrosivos são ensaios de perda de massa, análise de solução, medidas eletroquímicas entre outras. Entre estas as técnicas eletroquímicas tais como o potencial em circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) destacam-se devido a facilidade de experimentação e variedade de dados fornecido como, por exemplo, o grau de cobertura e eficiência de inibição.

### 3.9.1 - Potencial em circuito aberto

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, depois de alguns segundos, surge uma diferença de potencial na interface condutor metálico / solução. Esta diferença de potencial é conhecida como potencial de eletrodo a qual é provocada pela distribuição não homogênea das cargas na interface metal/solução (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2013).

O potencial de eletrodo também denominado potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , é o potencial desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica. Ele é medido em relação a um eletrodo de referência sendo denominado de PCA e também de  $E_{corr}$ . O PCA e a atividade dos íons do metal em solução são governados pela equação de Nernst (TAITI, 1994).

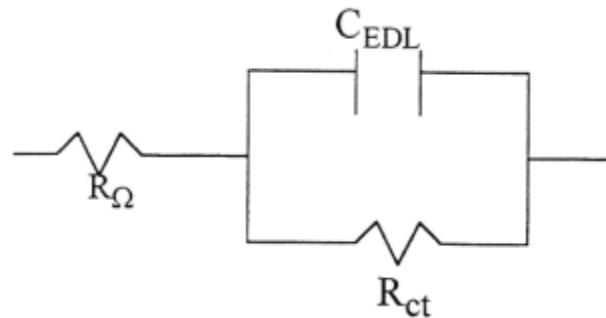
As medidas de PCA fornecem uma curva de potencial versus tempo. O aumento do PCO para valores mais positivos em função do tempo está associado com uma nova interface gerada no sistema, tornando o metal menos reativo devido à passivação do metal. Por outro lado, se o potencial tende para valores mais negativos, isto indica que o metal está sujeito a processos corrosivos (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2013, LEFROU *et al.*, 2012).

O ensaio é realizado por meio de células de dois ou três eletrodos e a leitura da diferença de potencial é feito usando-se potenciostato (TAIT, 1994; OLDHAM *et al.*, 2013). Na presença de inibidor pode ocorrer o aumento do potencial de corrosão indicando características anódicas do inibidor. Por outro lado, a redução do potencial de corrosão indica que o inibidor possui características catódicas (COTTING and AOKI, 2012).

### 3.9.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A interface condutor metálico / eletrólito (Figura 3.15) pode ser modelada como uma combinação de elementos de circuitos tais como resistência e capacitância (LASIA, 2014; OLDHAM *et al.*, 2013).

Figura 3.15: Circuito equivalente para interface condutor metálico/eletrólito (TAIT, 1994).



Neste circuito,  $R_{\Omega}$  a resistência ôhmica do eletrólito,  $R_{ct}$  a resistência associada à transferência de carga e  $C_{EDL}$  o valor da capacitância associada ao processo físico da dupla camada elétrica.

Na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) faz-se uma imposição de uma perturbação no estado estacionário do sistema (ou no potencial em circuito aberto em estudos de corrosão) aplicando-se um sinal senoidal de pequena amplitude (aproximadamente 10 mV) de modo a possibilitar uma análise linear dos resultados. A impedância é definida pela relação entre perturbação do potencial ( $\Delta E$ ) e a resposta em variação de corrente ( $\Delta I$ ) (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2013).

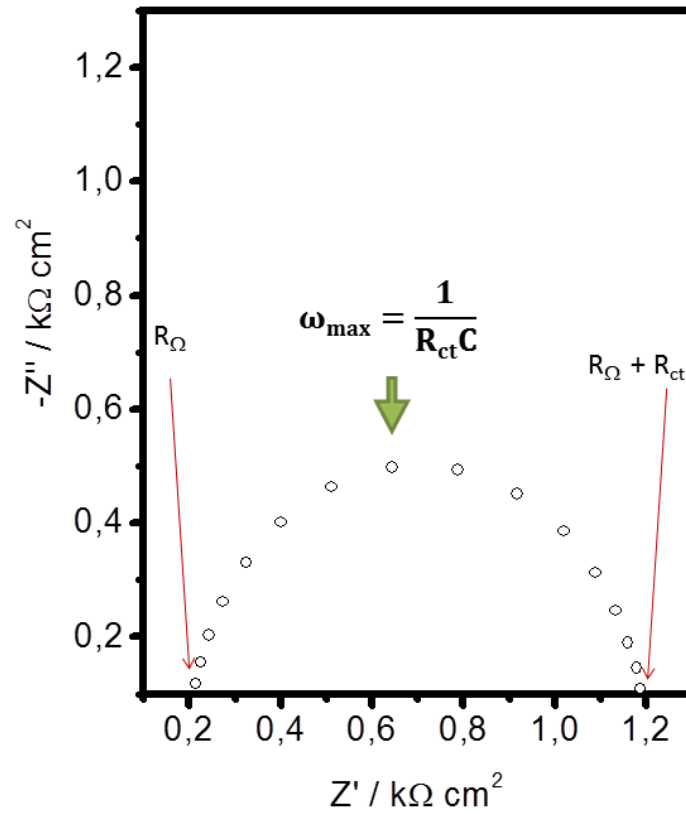
A impedância é uma grandeza que pode ser representada por um número complexo composto por um componente real e outro imaginário. Seus valores podem ser representados graficamente através dos diagramas de Nyquist e Bode (TAIT, 1994).

No diagrama de Nyquist (figura 3.16) ou diagrama de plano complexo ( $-Z$  imaginário versus  $Z$  real) as medidas de impedância correspondentes às frequências angulares,  $\omega$ , com valores mais altos estão localizados no lado esquerdo do semicírculo capacitivo-resistivo enquanto as medidas de frequências mais baixas no lado direito (TAIT, 1994; LASIA, 2014).

A frequência angular ( $\omega$ ) está associada à frequência ( $f$ ) pela equação  $\omega = 2\pi f$ . Nos valores onde  $\omega$  tende a zero pode-se encontrar, interceptando o eixo ( $Z$  real), o valor referente à soma da resistência ôhmica do eletrólito ( $R_{\Omega}$ ) e de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e nos valores mais altos de frequência, a  $R_{\Omega}$  (TAIT, 1994; LASIA, 2014; WOLYNEC, 2013).

Com a diminuição da frequência os pontos deslocam-se para direita passando pelo valor  $\omega_{m\acute{a}x}$ . A frequência referente ao máximo de impedância alcançado pelo sistema eletroquímico está associada matematicamente com o produto entre a capacitância e a resistência de transferência de carga (veja a equação na figura 3.16) (WOLYNEC, 2013; LASIA, 2014).

Figura 3.16: Representação do Diagrama de Nyquist. (AMETEK AMT - Princeton Applied Research and Solartron Analytical).



Esta técnica é utilizada nos estudos eletroquímicos com inibidores de corrosão, possibilitando calcular a eficiência do inibidor (equação 3.4) e o grau de cobertura (equação 3.5) (COTTING and AOKI 2012; WOLINEC, 2013).

$$\theta = \frac{R_{ct}(inb) - R_{ct}(br)}{R_{ct}(inb)} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$Ef(\%) = \theta * 100 \quad (\text{Equação 3.5})$$

Sendo  $\theta$  o grau de cobertura,  $R_{ct}$  a resistência a transferência de carga (inb) inibidor e (br) branco e  $Ef(\%)$  a eficiência de inibição.

### 3.9.3 - Curvas de polarização Potenciodinâmica

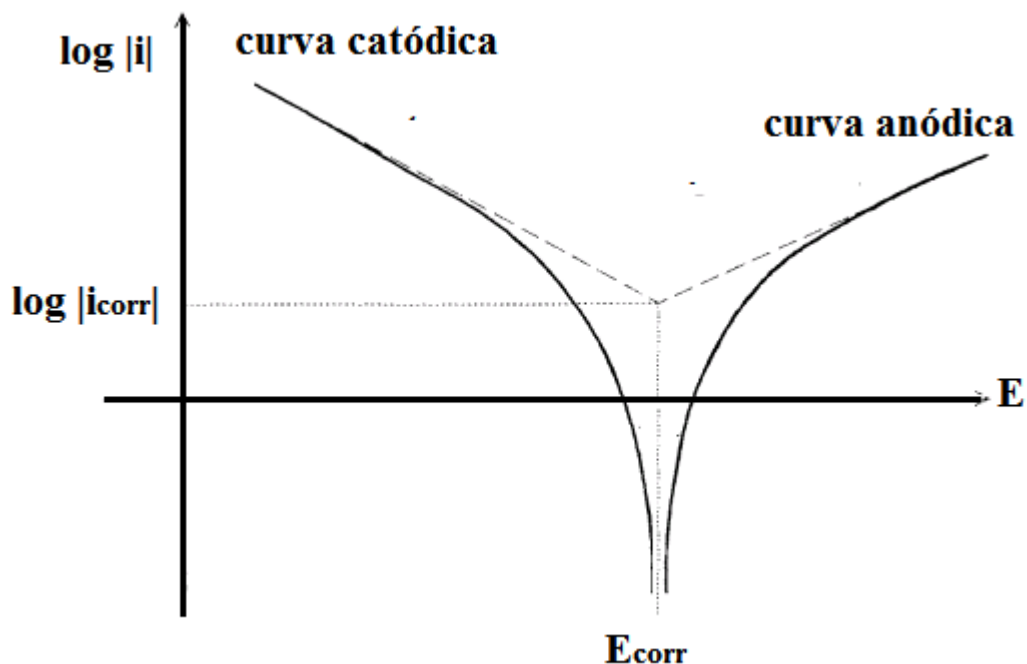
Um dos caminhos para se medir a taxa de corrosão é por meio do  $i_{\text{corr}}$  o qual é obtido pela extrapolação do segmento linear da curva de polarização potenciodinâmica (CPP). O princípio por trás da técnica de extrapolação pode ser compreendido por meio do seguinte

procedimento. Inicialmente o corpo de prova metálico é forçado a atuar como um catodo na célula eletroquímica contendo o agente corrosivo (o eletrólito), aplicando-se um potencial catódico,  $E_c$  (SEDRIKS, 1996; TAIT, 1994).

A partir de  $E_c$ , faz-se uma varredura de potencial (geralmente numa velocidade de varredura lenta de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$  para eliminar os efeitos de carregamento da dupla camada elétrica) para valores mais positivos (mais nobres). Quando o potencial atinge o de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , a corrente se torna igual a zero. Em potenciais acima do de  $E_{\text{corr}}$ , a condutividade passa a ser anódica e a corrente continuará aumentando com o potencial (Figura 3.16) (SEDRIKS, 1996; TAIT, 1994).

Em teoria, ambas as variações de potencial vs. densidade de corrente catódicas e anódicas deveriam ser lineares com a interseção no ponto definido como  $E_{\text{corr}}$  (Figura 3.17). Para não estender muito a discussão, este desvio da linearidade é uma consequência das reações anódicas e catódicas que ocorrem simultaneamente na superfície metálica quando o potencial aplicado se torna desprezível (TAIT, 1994). No entanto, ambas as curvas de polarização catódica e anódica apresentam segmentos lineares algumas vezes denominados como regiões de Tafel ou inclinações de Tafel (SEDRIKS, 1996).

Figura 3.17: Típica curva de polarização (OLDHAM *et al.*, 2013).



As curvas de polarização podem nos fornecer informações para o cálculo de parâmetros eletroquímicos tais como grau de cobertura (equação 3.6) e eficiência do inibidor (equação 3.7) a partir das densidades de corrente de corrosão (Figura 3.17) (COTTING and AOKI 2012; WOLINEC, 2013).

$$\Theta = \frac{i_{corr(br)} - i_{cor(inb)}}{i_{corr(br)}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$Ef(\%) = \Theta * 100 \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde  $\Theta$  o grau de cobertura e  $i_{corr}$  a densidade de corrente, (inb) inibidor e (br) branco e  $Ef(\%)$  a eficiência de inibição.

### 3.9.4 - Transientes de permeação de hidrogênio em aços

A permeação transiente de hidrogênio (PTH) é uma técnica é caracterizada pelo uso de duas células eletroquímicas independentes, que são acopladas por uma membrana metálica. O uso de células de Devanathan - Stachurski tem sido aplicado para investigar o comportamento de permeação de hidrogênio em vários metais, bem como a concentração de gás permeado (VECCHI *et al.*, 2018a; AROMAA *et al.*, 2018)

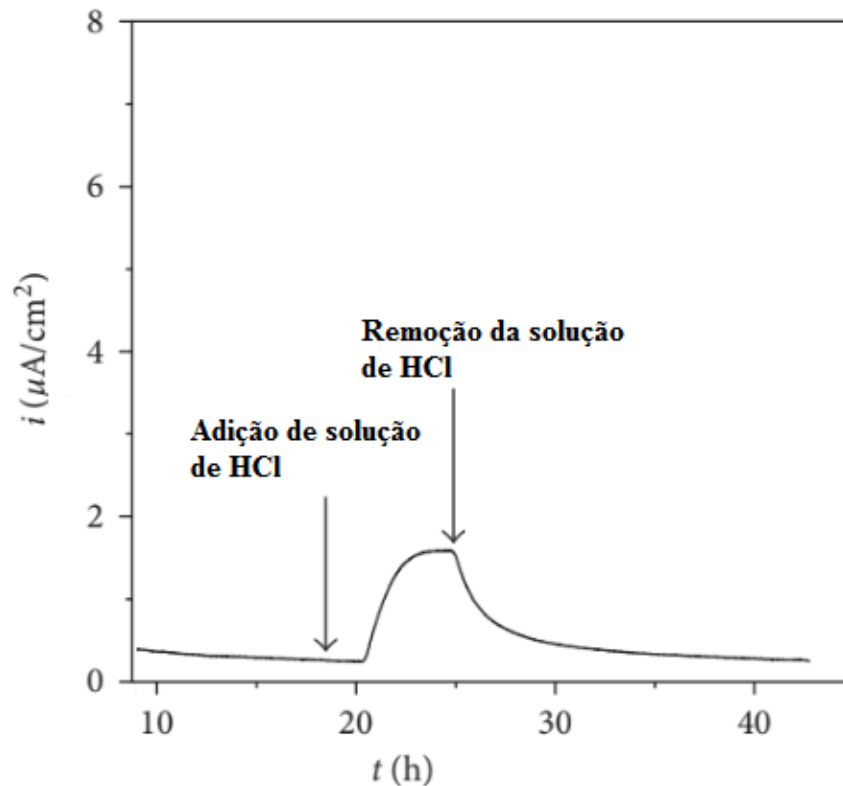
Na primeira célula a permeação é normalmente estudada utilizando um método galvanostático (LIU *et al.*, 2016; VECCHI *et al.*, 2018a, 2018b, 2018c; TIAN *et al.*, 2018; FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2013; WU, KRIEGER & ROHWERDER 2019; ADDACH *et al.*, 2009; EECKHOUT *et al.*, 2020; CHENG & ZHANG, 2020; ZHANG *et al.*, 2018) para produzir o hidrogênio, ou usando ácido decapante, onde a corrosão do aço carbono é responsável pela geração de hidrogênio (BABU & HOLZE, 2000; RENGAMANI *et al.*, 1994; DUARTE *et al.*, 1998; MARTIN, 1993; QUARAISHI, RAWAT and AJAMAL 1998, 2000).

A segunda célula, (onde são inseridos os eletrodos de detecção) é preenchida com solução diluída de NaOH possibilitando detectar a concentração de hidrogênio atômico que se difundirá através do metal. Os parâmetros eletroquímicos para a permeação de hidrogênio foram os mesmos utilizados por (BABU & HOLZE 2000).

Através dos transientes de permeação de hidrogênio (Figura 3.18) é possível determinar a concentração de hidrogênio absorvido pelo metal, assim como o coeficiente de difusão do hidrogênio e a permeabilidade das amostras metálicas (AROMAA *et al.*, 2018; BABU & HOLZE, 2000).



Figura 3.18: Transiente de permeação do aço S355. O hidrogênio atômico é gerado através da decapagem do aço pela solução aquosa com 16,5% de HCl (AROMAA *et al.*, 2018).



### 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura com espectro de dispersão de raios X (MEV / EDS)

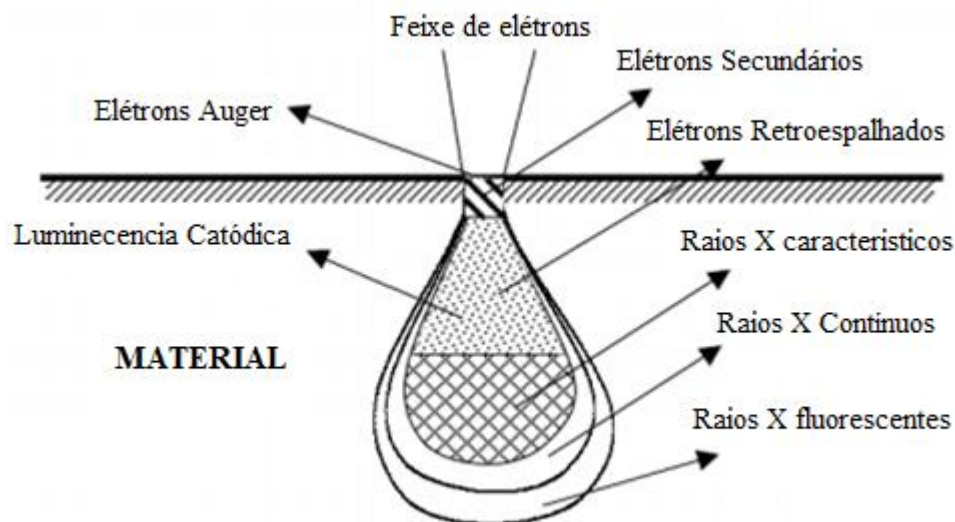
O microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um aparelho rotineiramente utilizado para a análise microestrutural. Apesar da complexidade de operação, ele fornece resultados de fácil explicação. É um equipamento muito versátil onde é possível combinar análise microestrutural com a microanálise química. Ele possui alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å). Atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) com protocolos simples de preparo de amostras (MALISKA, 2006).

O princípio de funcionamento da técnica é baseado na emissão de um feixe de elétrons que incide sobre uma pequena área da amostra a fim de explorá-la ponto a ponto.

Normalmente é utilizado um filamento de tungstênio como fonte de elétrons que são acelerados devido à alta diferença de potencial entre o filamento e o ânodo. Todo sistema é mantido sob vácuo a fim de ser ter o caminho livre para os elétrons atingirem o corpo de prova (MOREIRA & FILHO, 2006).

A interação do feixe de elétrons primários com a amostra gera uma diversidade de sinais. Entre estes sinais estão os de elétrons secundários e Retroespalhados que quando emitidos podem ser captados por detectores adequados formando o sinal que será utilizado para gerar as imagens com alta definição (figura 3.19) (XU, 2010; REED, 2005).

Figura 3.19: Interações entre matéria e o feixe de elétrons, Fonte: Adaptado de (MALISKA, 2006).



Os elétrons retroespalhados (BSE, do inglês Backscattered Electron), de alta energia, são originados a partir de colisões elásticas com a superfície da amostra, alterando sua trajetória. Átomos grandes dispersam de forma mais eficiente os elétrons, consequentemente, quanto maior for o número atômico  $Z$ , maior será o sinal criado. As informações fornecidas pelas imagens de BSE são sobre topografia e cristalografia (XU, 2010).

Com esta técnica é possível se obter contraste em função do número atômico dos elementos químicos presentes na amostra analisadas devido a dependência de geração da imagem com o número atômico. Portanto, as regiões mais claras da imagem representam a presença de elementos químicos mais pesados. Estes resultados, consequentemente, fornecem informações sobre a composição química da amostra (MALISKA, 2006).

Os elétrons secundários (SE, do inglês Secondary Electrons), de baixa energia, originam-se através da excitação dos elétrons da camada mais externa dos átomos na rede cristalina da amostra. Ao contrário dos elétrons retroespalhados, ela tem um caminho livre

médio entre 2 a 20 nm. Esses elétrons são produzidos por colisões inelásticas entre o feixe de elétrons primário e a amostra (XU, 2010).

Visto que os elétrons secundários alcançam menores profundidades em relação aos retroespalhados, eles fornecem imagens com alta resolução (3-5 nm) e são, portanto, excelentes para analisar a topografia da amostra (REED, 2005; MOREIRA & FILHO, 2006).

Além das imagens geradas pelo MEV, outra técnica bastante utilizada é o EDS (Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva). Ela é acoplada ao microscópio, permitindo a detecção qualitativa e semiquantitativa da composição da amostra. A identificação ocorre a partir da interação do feixe primário com a amostra, fornecendo informações dos elementos presentes na amostra através dos Raios-X captados pelo detector (MALISKA, 2006).

### 3.11 - Modelos Isotermas de Adsorção

A adsorção é um processo em que ocorre a transferência do adsorvato, na fase líquida ou gasosa, para a superfície de uma fase sólida que funciona como adsorvente. A molécula de adsorvente, ao ligar-se a superfície metálica, sofre processos de sorção e dessorção. A permanência desta ligação é influenciada principalmente pela energia de interação entre adsorvente e adsorvato (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007).

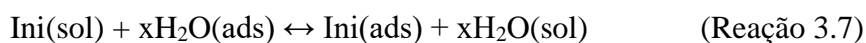
Os processos de adsorção podem ser divididos em adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção, podendo ocorrer tanto isolados como concomitantes.

A fisiosorção ocorre por meio das interações dipolo-dipolo e/ou forças de atração do tipo forças de London ou de van der Waals. Interações formadas desta forma tem um longo alcance, contudo são fracas. O calor envolvido neste processo fica abaixo de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A interação inibidor de corrosão e a superfície metálica é um processo exotérmico e reversível que alcançam rapidamente o equilíbrio (ATKINS & JONES, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A quimiosorção ocorre através do compartilhamento de pares de elétrons do adsorvente, molécula orgânica com o adsorvato, orbitais d vazios da superfície metálica, sendo um processo exotérmico e normalmente irreversível, cujo calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (CASTELLAN, 1996; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A quantidade de moléculas adsorvidas decresce com o aumento da temperatura visto que a adsorção é um processo exotérmico. Em temperatura constante a adsorção aumenta com o aumento da concentração do inibidor. A distribuição do inibidor entre as fases solução e adsorvida contempla um equilíbrio controlado por princípios termodinâmicos e a relação entre a quantidade do inibidor adsorvida e a concentração do inibidor utilizada é denominado isoterma de adsorção (ROSSI, 2007).

Muitas teorias de adsorção foram desenvolvidas e são estudadas para explicar como os inibidores de corrosão interagem com a superfície metálica. Os inibidores orgânicos se adsorvem na superfície metálica substituindo as moléculas de água que estão adsorvidas de acordo com o mecanismo apresentado na reação 3.7. A extensão de superfície metálica protegida pelo inibidor de corrosão ou grau de recobrimento da superfície está diretamente relacionado com a eficiência de inibição da corrosão, conforme demonstrado na (reação 3.7).



O recobrimento da superfície metálica é resultado dos processos físicos e químicos de adsorção que são espontâneos e exotérmicos, logo o aumento de temperatura provoca redução na quantidade de substância adsorvida e em temperatura constante a adsorção aumenta com o aumento da concentração de inibidor. A relação entre quantidade de inibidor adsorvida e concentração de inibidor é conhecida como isoterma de adsorção (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007; ROSSI, 2007).

A isoterma de adsorção utiliza os resultados de eficiência de inibição para simular graficamente em qual teoria de adsorção o processo estudado se encaixa melhor fornecendo informações a respeito de suas características. Os principais modelos de isotermas de adsorção são Langmuir, Frumki, Freundlich, Temkin e Flory-Huggins.

O modelo de Langmuir (1918) é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, assume os seguintes pressupostos: A adsorção ocorre em uma monocamada, sendo assim, o processo de adsorção finito e limitado. Os sítios são homogêneos e equivalentes, não ocorrem interações laterais entre as moléculas do adsorvato e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (LANGMUIR, 1918; FOO e HAMEED, 2010). A equação 3.8 representa matematicamente a teoria de Langmuir:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde C é a concentração de inibidor,  $\theta$  o grau de recobrimento da superfície e  $K_{ads}$  a constante de adsorção.

O modelo de Temkin leva em consideração as interações indiretas entre o adsorvato e o adsorvente, distribuição uniforme de energias de ligação e que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2016; FOO e HAMEED, 2010). A equação 3.9 representa matematicamente a teoria de Temkin.

$$\text{Log } (\theta/C) = \text{Log } K_{ads} + g\theta \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde C é a concentração de inibidor,  $\theta$  o grau de recobrimento da superfície,  $K_{ads}$  a constante de adsorção e g o fator de ajuste para as interações não homogêneas existentes.

O modelo de Frumkin é o modelo otimizado de Langmuir. Ele oferece condições ideais para o estudo da espécie química presente no seio da solução e densidade adsorvida na superfície metálica, sendo considerado para uma monocamada finita não ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares que devem ocorrer apenas entre moléculas vizinhas. Os coeficientes cinéticos  $k_a$  e  $k_d$  são função da cobertura superficial ( $q$ ), com uma dependência do tipo Arrhenius (ROSSI, 2007; GRANERO, *et al.*, 2009). A equação 3.10 representa matematicamente a teoria de Frumkin.

$$\log \left( \frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \log k_{ads} + g\theta \quad (\text{Equação 3.10})$$

onde  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície, C a concentração do inibidor,  $K_{ads}$  a constante de adsorção e  $g$  = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de Freundlich (1906) Considera a superfície de adsorção como sendo heterogênea ou que os sítios têm afinidades variadas, desta forma os sítios que são ocupados primeiro ligam-se mais fortemente que os posteriores, contudo não prevê a capacidade máxima de adsorção e por ser uma equação exponencial deve ser aplicada em intervalos pequenos de concentração (ITUEN, *et al.*, 2017; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006). A equação 3.11 representa matematicamente a teoria de Freundlich.

$$\log \theta = \log K_f + \frac{1}{chs} \log C \quad (\text{Equação 3.11})$$

onde C é a concentração de inibidor,  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície,  $K_f$  a constante de Freundlich e  $chs$  o coeficiente de heterogeneidade da superfície (adimensional).

O modelo de Flory (1942) e Huggins (1942) foi proposta de modo a levar em consideração características do grau de cobertura do adsorvente na superfície do adsorvato. Estes modelos consideram que um sítio ativo pode ser ocupado por mais de uma molécula do inibidor ou que uma única molécula inibidora possa se adsorver em mais de um sítio ativo (FOO e HAMEED, 2010; VIJAYARAGHAVAN, *et al.*, 2006). A equação 3.12 representa matematicamente a teoria Flory-Huggins.

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log(K_{ads}) + FH \log(1 - \theta) \quad (\text{Equação 3.12})$$

onde  $C$  é a concentração de inibidor,  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície,  $K_{ads}$  a constante de adsorção e  $FH$  o expoente do modelo de Flory-Huggins.

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos obtidos em diferentes concentrações com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Este valor indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e oferece informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (ELWAKEEL, 2009). A ( $\Delta G$ ) pode ser calculada através de equação 3.13:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (\text{Equação 3.13})$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $R$  a constante dos gases ( $8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (em Kelvin),  $55,5$  é uma constante usada para soluções aquosas ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $K_{ads}$  é a constante de adsorção.

Quando o  $\Delta G$  é negativo o processo de adsorção pode ser classificado como fisiosorção ou quimiosorção de acordo com os valores. Se  $\Delta G \leq -20 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo é considerado de fisiosorção e se  $\Delta G \leq -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o processo é o de quimiosorção. Os valores entre este intervalo são geralmente atribuídos a mecanismo misto ou o que às vezes é chamado de fisioquimissorção (OBOT and OBI-EGBEDI, 2010; VESPA *et al.*, 2016).

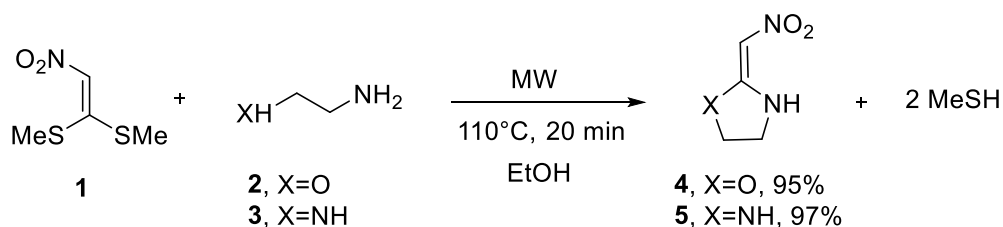
## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 - Materiais e Equipamentos

As amostras de aço carbono SAE 1020 analisadas foram adquiridas comercialmente. Os inibidores IMD e OXA foram sintetizados e cedidos pelo Professor Doutor Diego Sangi do Instituto de Ciências Exatas (ICEX) no Campus da UFF de Volta Redonda, conforme os mecanismos de reações apresentados nas figuras 4.1.

A dupla substituição vinílica em 1,1-bis-metilsulfanil-2-nitroetileno (1) foi usada para sintetizar os derivados de oxazolidina (4) e imidazolidina (5). Nessas reações, o 2-aminoetanol (2) e a etilenodiamina (3) substituíram ambos os grupos metilsulfanila, de acordo com um mecanismo de adição-eliminação, produzindo derivados heterocíclicos, com excelentes rendimentos (SANGI, *et al.*, 2014).

Figura 4.1: Síntese dos inibidores 2-(nitrometileno) oxazolidina (4) e 2-(nitrometileno) imidazolidina (5). Fonte (SILVA, *et al.*, 2021).



Os demais reagentes utilizados neste estudo foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

As soluções com e sem a presença dos inibidores de corrosão IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> foram preparadas utilizando água deionizada (Mili Q). As diferentes concentrações de inibidores estudados foram obtidas por diluição da solução mãe contendo ácido clorídrico nas concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 5,4 mol L<sup>-1</sup>.

Os ensaios eletroquímicos de potencial em circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), curva de polarização (CPP), permeação transiente de hidrogênio (PTH) e curva voltamétrica (CV) foram realizados em uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub>, o contra eletrodo um fio de platina e o eletrodo de trabalho, o aço carbono SAE 1020 com área exposta de 1 cm<sup>2</sup>.

Foram utilizados dois potenciostatos para os ensaios eletroquímicos. Um deles foi o Potenciostato Solartron Analytical controlado pelo software Modulab XM ECS, LAB B16 – Laboratório de eletroquímica e energia / UFF. Os ajustes de circuito equivalente aos dados de

EIE foram realizados com o programa Zview2. O outro potenciostato utilizado foi o EmStat3 + da PalmSens.

Os ensaios de perda de massa foram realizados com uma balança analítica pertencente ao LAB B26 – Laboratório de Biotecnologia / UFF, e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no laboratório do Centro de Pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), utilizando o instrumento FEI Quanta 3D FEG.

## 4.2 - Metodologia Experimental

Aliado a metodologia teórica foram realizados os ensaios experimentais de Potencial em Circuito Aberto (PCA), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP) a fim de avaliar o mecanismo e a eficiência de inibição contra corrosão do aço SAE1020 em soluções aquosas de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações dos compostos IMD e OXA. As concentrações de inibidores utilizadas foram 0 mmol. L<sup>-1</sup> (branco), 0,4 mmol. L<sup>-1</sup>, 0,8 mmol. L<sup>-1</sup>, 1,2 mmol. L<sup>-1</sup>, 1,6 mmol. L<sup>-1</sup> e 2,0 mmol. L<sup>-1</sup> em solução aquosa.

Como análises auxiliares foram realizados ensaio de perda de massa (PM) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em soluções aquosas de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

Foram realizados também ensaios de permeação transientes de hidrogênio (PTH) para investigar o efeito de inibição da permeação de hidrogênio no aço pelos compostos IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> nas concentrações de 0 mmol.L<sup>-1</sup> (branco) e 2,0 mmol.L<sup>-1</sup> (IMD e OXA), 1,4 mmol.L<sup>-1</sup> ([Bmim]Cl) e 1,1 mmol.L<sup>-1</sup> ([Bmim]BF<sub>4</sub>), utilizando uma chapa de aço SAE 1020 de 1,3 mm. Para todos os inibidores, estas concentrações equivalem a 250 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.2.1 - Preparo de soluções

Preparou-se uma solução estoque, na concentração de 10000 mg. L<sup>-1</sup> ou 10 g. L<sup>-1</sup> para os inibidores, IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>, em meio aquoso (utilizando água deionizada purificada pelo aparelho milli Q). A partir da solução estoque foram realizadas diluições para alcançar as concentrações estudadas nos ensaios eletroquímicos conforme a tabela 4.1.



Tabela 4.1: Concentrações dos inibidores IMD e OXA em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

Concentração	Solução estoque	HCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup>	Volume final
0 mg. L <sup>-1</sup> / 0,0 mmol. L <sup>-1</sup>	0 mL	50 mL	50 mL
50 mg. L <sup>-1</sup> / 0,4 mmol. L <sup>-1</sup>	0,25 mL	49,75 mL	50 mL
100 mg. L <sup>-1</sup> / 0,8 mmol. L <sup>-1</sup>	0,5 mL	49,5 mL	50 mL
150 mg. L <sup>-1</sup> / 1,2 mmol. L <sup>-1</sup>	0,75 mL	49,25 mL	50 mL
200 mg. L <sup>-1</sup> / 1,6 mmol. L <sup>-1</sup>	1,0 mL	49 mL	50 mL
250 mg. L <sup>-1</sup> / 2,0 mmol. L <sup>-1</sup>	1,25 mL	48,75 mL	50 mL

Para os ensaios de permeação de hidrogênio foi utilizado o mesmo procedimento de preparo da solução estoque na concentração de 10 g. L<sup>-1</sup> para os inibidores IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>. As concentrações finais estudadas para o ensaio de permeação de hidrogênio foram alcançadas de acordo com a tabela 4.2.

Tabela 4.2: Concentrações dos inibidores em solução de HCl 5,4 mol. L<sup>-1</sup>.

Inibidor	Concentração	Solução estoque	HCl 5,4 mol. L <sup>-1</sup>	Volume final
	0 mg. L <sup>-1</sup> / 0 mmol. L <sup>-1</sup>	0 mL	150 mL	150 mL
[Bmim]Cl	250 mg. L <sup>-1</sup> / 1,1 mmol. L <sup>-1</sup>	3,75 mL	146,25 mL	150 mL
[Bmim]BF <sub>4</sub>	250 mg. L <sup>-1</sup> / 1,4 mmol. L <sup>-1</sup>	3,75 mL	146,25 mL	150 mL
IMD e OXA	250 mg. L <sup>-1</sup> / 2,0 mmol. L <sup>-1</sup>	3,75 mL	146,25 mL	150 mL

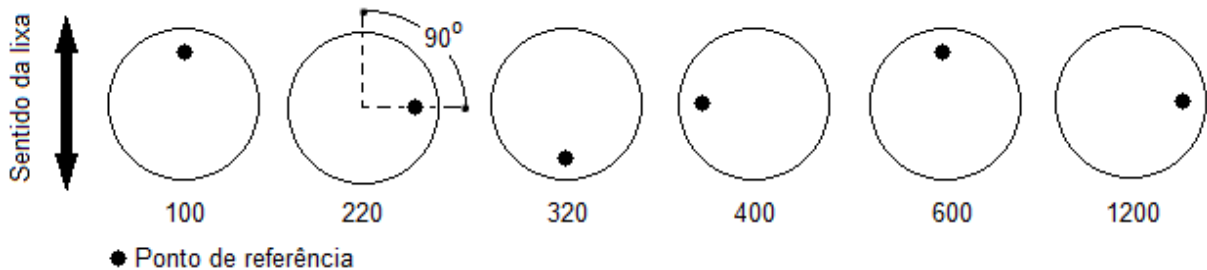
#### 4.2.2 - Experimentos eletroquímicos

A preparação do corpo de prova iniciou-se com o processo de lixamento. A operação tem por objetivo eliminar riscos, marcas superficiais e profundas e a camadas de óxidos da superfície conferindo acabamento, preparando-a para o polimento. O lixamento e polimento confere aos corpos de prova um alto grau de perfeição à superfície a ser analisada (COLPAERT, 2008; ROHDE, 2010).

A técnica de lixamento consiste em se lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor, mudando-se de direção (90°) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior, conforme apresentado na figura 4.1.

A sequência de lixas utilizada no processo de preparação foram 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. Para um lixamento eficaz é necessário que a superfície a ser lixada esteja limpa e isenta de óleo ou graxa. Após lixamento realizou-se o polimento com alumina  $0,05 \mu\text{m}$  (ROHDE, 2010; COLPAERT, 2008).

Figura 4.2: Representação esquemática do método de lixamento com trabalho em sentido alternado. Fonte: Adaptado de ROHDE, 2010.

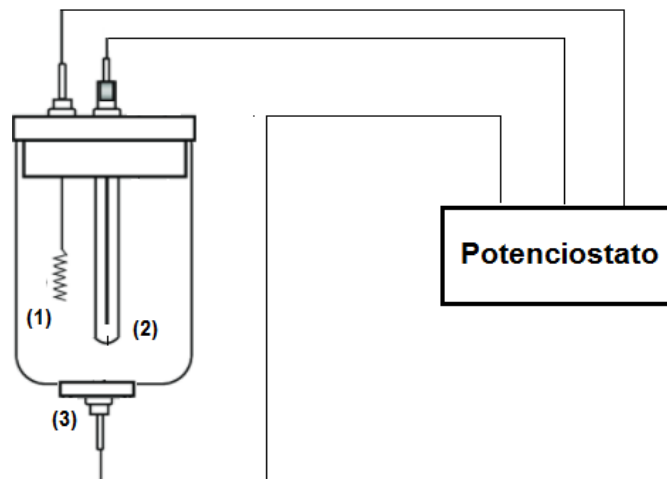


Após o lixamento e polimento do aço, foram realizados os ensaios eletroquímicos numa célula do tipo Tait usando-se como eletrodo auxiliar uma espiral de platina soldado em vidro e eletrodo de referência o de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . Na representação da célula observamos os três eletrodos conectados ao potenciostato com a finalidade de realizar o controle dos potenciais dos eletrodos na célula eletroquímica (BARD, 2001).

O corpo de prova de aço carbono SAE 1020 foi inserido na parte inferior da célula, com área exposta ao eletrólito de  $1 \text{ cm}^2$  delimitada por um oring, atuando como o eletrodo de trabalho. Os potenciais do eletrodo de trabalho foram medidos em relação ao eletrodo de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicatas na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os eletrodos da célula eletroquímica foram dispostos da seguinte forma: (1) eletrodo auxiliar (contra eletrodo), (2) eletrodo de referência (3) eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na figura 4.2.

Figura 4.3: Ilustração da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos de PCA, EIE e CPP.



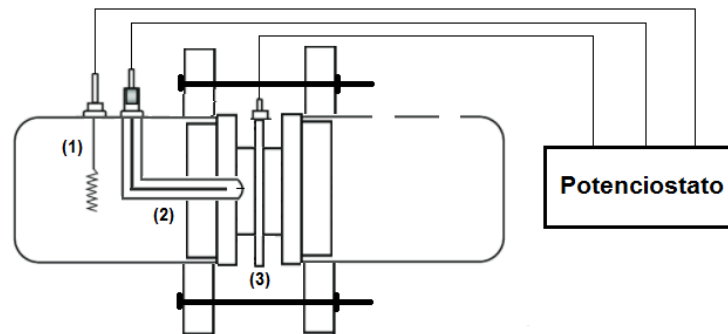
Após a montagem da célula iniciou-se imediatamente o ensaio de potencial em circuito aberto (PCA) em até 30 minutos. Em seguida foi realizado o ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) aplicando o potencial DC de circuito aberto e sinal de potencial AC senoidal de 10 mV (amplitude (rms)) na frequência inicial de 100 kHz e frequência final de 10 mHz, com 10 pontos por década. Logo após a realização das medidas de EIS foram realizados os ensaios de curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) entre os potenciais -150 mV até 150 mV (vs. Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub>) na velocidade de varredura de 0,167 mVs<sup>-1</sup>.

O outro ensaio eletroquímico realizado foi o de permeação transiente de hidrogênio, utilizando-se uma célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachurski, que é caracterizada pelo uso de duas células eletroquímicas independentes, uma catódica e uma anódica, que são acopladas por uma membrana metálica polarizada (Figura 4.3).

O aço SAE 1020 com espessura de 1,3 mm foi inserido entre as duas células, com área exposta ao eletrólito de 1 cm<sup>2</sup> delimitada por um o-ring, atuando como eletrodo de trabalho (3). No compartimento de detecção do hidrogênio atômico o eletrodo auxiliar foi o fio de platina (1) e o eletrodo de referência utilizado foi o Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> (2).

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicatas a 25 °C. A figura 4.3 ilustra o esquema de montagem da célula de Devanathan-Stachurski.

Figura 4.4: Ilustração da célula utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio.



Os três eletrodos foram conectados ao potenciostato start3+ e o compartimento anódico (de detecção do hidrogênio atômico) foi preenchido com 150 mL de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> para uma primeira etapa de passivação do aço, mantendo o compartimento catódico vazio até obtenção de uma corrente baixa e constante. Após este procedimento, o compartimento de geração de hidrogênio é preenchido com 150 mL de uma solução de HCl 5,4 mol L<sup>-1</sup> para que ocorra a corrosão do aço e deste modo a geração de hidrogênio atômico.

#### 4.2.3 - Ensaios de Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados com amostras de aço SAE 1020 com dimensões de 2,4 cm x 2,4 cm x 0,1 cm e com área exposta de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup>. A execução dos ensaios gravimétricos foi realizada de acordo com a norma ASTM G31 - 72, (2004).

Antes dos ensaios de perda de massa, as amostras passaram por tratamento superficial com lixas d'água de carbeto de silício obedecendo o mesmo processo de lixamento que as amostras foram submetidas para ensaios eletroquímicos, seguido de lavagem com água destilada, álcool etílico e acetona nessa ordem e finalizado com secagem por fluxo de ar quente.

Cada corpo de prova foi pesado com sensibilidade de 0,0001g em balança analítica, após a pesagem da massa inicial os corpos de prova foram imersos em soluções de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na presença e ausências de diferentes concentrações de inibidores, durante 24h e em HCl 5,4 mol. L<sup>-1</sup> durante 4,5h em temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

Após os períodos de imersão as amostras foram lavadas com água destilada, rinsados com álcool e acondicionados em dessecador por 45 minutos, em seguida foram novamente

pesados para determinar a massa final. Os cálculos de taxa de corrosão foram realizados utilizando a equação (4.1).

$$Tc = \frac{K*W}{A*T*\rho} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde K é uma constante (mm/ano = 87600), W é a perda de massa (g), (a) é a área do corpo de prova (cm<sup>2</sup>), t é o tempo de exposição (h) e ρ é a densidade do aço (g/cm<sup>3</sup>).

A eficiência de inibição (Ei) das diferentes concentrações de inibidores testadas foram calculadas conforme a equação (4.2):

$$Ei_{(\%)} = \frac{Tc^0 - Tc}{Tc^0} * 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde  $Tc^0$  é a Taxa de corrosão obtida nos ensaios sem inibidor,  $Tc$  é a taxa de corrosão obtida nos ensaios com inibidor.

### 4.3 - Detalhes Computacionais

As propriedades químicas dos inibidores foram avaliadas por cálculos químicos quânticos, usando a teoria do funcional da densidade (TFD) com o com os funcionais B3LYP e BPW91e conjunto de bases 6-311G(d,p) e DEF2TZVP (BECKE 1988 & 1993). Os cálculos foram realizados com o software Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2009) e GaussView 5.0 (FORESMAN and FRISCH 2015) para sistemas Windows, visando caracterizar quanticamente os compostos em meio gasoso e solvente (ácido clorídrico).

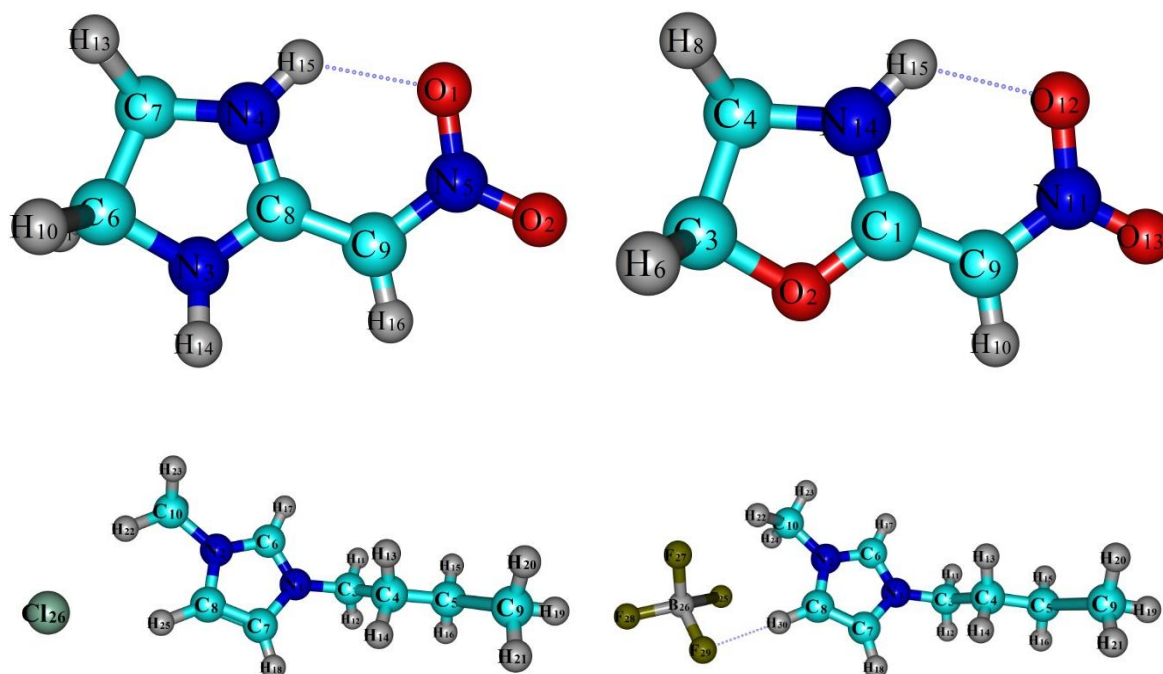
O funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G(d,p) foram utilizados neste trabalho por representarem, com eficiência, as interações entre moléculas orgânicas e superfícies metálicas. Por outro lado, o funcional BPW91e bases DEF2TZVP apresentam melhor custo-benefício para simulações de adsorção molecular na superfície metálica.

Os efeitos do solvente foram considerados implicitamente por meio do modelo do tipo condutor polarizável contínuo (PCM-SCRF) (BARONE e COSSI, 2001). Para simular o meio ácido clorídrico, foram utilizados os parâmetros da constante dielétrica estática (ou frequência zero) do solvente ( $\epsilon_s = 78,3$ ) e a constante dielétrica dinâmica (ou óptica) do solvente, definida como o quadrado do índice de refração do solvente à 293 K ( $\epsilon_{\text{inf}} = 1,573$ ), valores encontrados na literatura (BOES, 2005; SULAIMAN e ONAWOLE, 2016).

Os cálculos de frequências foram realizados com as geometrias otimizadas para validar os pontos estacionários mínimos da superfície de energia potencial. A reatividade

relativa das imidazolina foram avaliadas visando relacioná-las com as tendências de adsorção e inibição de corrosão, as estruturas das moléculas estudadas foram apresentadas na figura 4.4.

Figura 4.5: Moléculas dos inibidores IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>.



### 4.3.1 - Cálculos de parâmetros eletrônicos quânticos

As energias dos orbitais de fronteira, fornecem informações essenciais sobre o desempenho de inibição de corrosão de substâncias orgânicas em superfícies metálicas (El-HAJJAJI *et. al.* 2018). Com o objetivo de avaliar as moléculas estudadas e verificar se as mesmas podem ser aplicadas como inibidores de corrosão em meio ácido foram realizados cálculos dos parâmetros quânticos que se derivam das energias dos orbitais *HOMO* e *LUMO*.

A teoria do funcional de densidade (TFD) tem sido amplamente utilizada na descrição do mecanismo de adsorção entre a superfície metálica e o inibidor, também é recomendada para o estudo da reatividade química e seletividade das moléculas (SENET, 1997). De acordo com o teorema de (PEARSON, 1988; KOOPMAN, 1934), o potencial de ionização (I) e de afinidade eletrônica (A) dos inibidores podem ser calculadas utilizando as equações 4.3 e 4.4:

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$A = -ELUMO \quad (\text{Equação 4.4})$$

A energia *HOMO* mais elevada corresponde à molécula mais reativa nas reações com eletrófilos tem maior afinidade com espécies doadoras, enquanto menor energia do *LUMO* é essencial para reações moleculares com nucleófilos, espécie que possui par de elétrons disponíveis para doação (CONTRERAS, *et al.*, 1999).

A diferença de energia *HOMO* - *LUMO*, também chamado de  $\Delta E$ , indica que quanto menor a diferença energética do *HOMO/LUMO*, maior a eficiência de inibição de corrosão. O conhecimento do *HOMO*, *LUMO* e  $\Delta E$  auxiliam na escolha do funcional mais indicado para o estudo.

Descritores de reatividade química como potencial químico, eletronegatividade e dureza, são associados à energia de ionização e afinidades eletrônicas de espécies químicas no estado fundamental (GUO, *et al.*, 2017 CHEN, *et al.*, 2018; EL AOUFIR 2020).

A eletronegatividade ( $\chi$ ) foi proposta por Mülliken 1934, na qual sugeria que esta deveria ser a média aritmética da energia necessária para remover um elétron de um átomo na fase gasosa (RADHI *et al.*, 2020) deriva das energias dos orbitais moleculares de fronteira (OMF) será estimada usando a equação 4.5:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Dureza química ( $\eta$ ), do composto é um indicativo do papel dos orbitais moleculares de fronteira (OMF) em uma reação. Compostos de alta dureza, tendem a reagir por forças eletrostáticas e compostos de baixa dureza reagem pela combinação de forças de interferência entre as funções de onda de seus OMF, Ralph Person 1988, definiu uma espécie mais polarizável como mole e menos polarizável como dura. ( $\eta$ ) é representada numericamente como a metade da diferença de energia entre seus OMF.

Desta forma, nucleófilos duros possuem baixa energia de *HOMO* e eletrófilos duros possuem alta energia de *LUMO* (PARR, SZENTPÁLY & LIU, 1999) que poderá ser obtida a partir da equação 4.6:

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{Equação 4.6})$$

O Potencial químico ( $\mu$ ) mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio deriva das energias dos orbitais moleculares de fronteira e é definido como menos a eletronegatividade ( $-\chi$ ), que corresponde numericamente, a média das energias dos OMF, é utilizado para o cálculo do índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ). Compostos com baixa energia dos OMF possuem também baixo potencial químico, neste caso a tendência do composto é receber elétrons (PARR & PEARSON, 1983), calcula-se a partir da equação 4.7:

$$\mu = -\chi \quad (\text{Equação 4.7})$$

O índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) (PARR, SZENTPALY and LIU, 1999), é uma medida da capacidade de uma espécie química de aceitar elétrons, este índice inclui a tendência do eletrófilo adquirir uma carga eletrônica adicional, estimada pelo quadrado do potencial químico ( $\mu$ ), dividido pelo dobro da resistência do sistema em trocar carga com o ambiente, descrita pela dureza, ( $\eta$ ) (DOMINGO *et al.*, 2002), foi calculado conforme a equação 4.8:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{Equação 4.8})$$

O momento dipolar  $\mu$  (D) fornece mais informações sobre a distribuição eletrônica em uma molécula e é uma das propriedades mais utilizadas para avaliar a estrutura e reatividade de um sistema químico (RADHI *et al.*, 2020). Inibidores com altos momentos de dipolo tendem a formar fortes interações dipolo-dipolo com a superfície do metal, resultando em forte adsorção e maior eficiência de inibição. É um dado fornecido pelo GaussView 5.0.

A fração de elétrons transferidos ( $\Delta N$ ) a partir da molécula de inibidor para o átomo metálico pode ser calculada de acordo com a teoria de Pearson (PEARSON, 1988).

Para uma reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades (como uma superfície metálica e uma molécula inibidora) o seguinte mecanismo acontecerá: o fluxo eletrônico ocorrerá a partir da molécula com a eletronegatividade menor para a de maior valor, até que os potenciais químicos sejam os mesmos. Para este cálculo será utilizada a equação 4.9 (SASTRI e PERUMAREDDI, 1997; OBOT *et al.*, 2015).

$$\Delta N = \frac{\phi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inib}}}{2(\eta_{\text{inib}})} \quad (\text{Equação 4.9})$$

A função trabalho ( $\phi$ ) para o ferro (Fe (110)) Assume o valor de 4,82 eV (HSISSOU, 2020) e ( $\chi_{\text{inib}}$ ) e ( $\eta_{\text{inib}}$ ) são a eletronegatividade absoluta e dureza da molécula inibidora, respectivamente (CAO *et al.*, 2014).

Gomez e colaboradores (2010) estudaram um modelo de transferência de carga simples para doação e retro doação, segundo os autores um processo de retro doação eletrônica pode estar ocorrendo e rege a interação entre a molécula inibidora e a superfície do metal. O conceito estabelece que, se ocorrerem ambos os processos, ou seja, transferência de carga para a molécula e retro doação da molécula, a variação de energia é diretamente proporcional ao grau de dureza da molécula, tal como indicado na equação 4.10:

$$\Delta E_{\text{retro doação}} = -\frac{\eta}{4} \quad (\text{Equação 4.10})$$

O  $\Delta E$  retro doação quando  $\eta > 0$  e  $\Delta E$  retro doação  $< 0$  a transferência de carga da molécula, seguida de retro doação, é favorecida energeticamente. Possibilitando a comparação



de estabilidade entre moléculas inibidoras, uma vez que haverá uma interação com o metal. Interação que provavelmente diminui com o aumento da dureza. Enfatizando a importância do estudo de parâmetros como eletronegatividade, dureza e maciez como auxiliares no entendimento da reatividade química.

### 4.3.2 - Cálculo do índice de Fukui

Esta teoria tem como ponto central a função de densidade de eletrônica  $\rho(r)$ , contendo todas as informações sobre propriedades do estado fundamental e molecular. A função de Fukui está relacionada ao conceito de orbitais moleculares de fronteira de Fukui (OMF). A função de Fukui (FF) fornece informações sobre a reatividade local da molécula e, como tal, fornece um sistema para a compreensão de reações químicas. Estes valores correspondem aos descritores qualitativos de reatividade de diferentes átomos na molécula (FUKUY, 1982; HOHENBERG and KOHN, 1964).

O índice de reatividade de Fukui mede como uma perturbação externa afeta o potencial químico de um sistema. A função de Fukui, está relacionada a densidade eletrônica do átomo ou molécula na sua região de valência, pode ser usada para medir a reatividade em relação a um ataque nucleofílico, eletrofílico ou mesmo frente a um reagente radicalar (DUARTE, 2001).

O método de Fukui prevê que o local da reação eletrofílica, no caso, em uma molécula onde a densidade relativa do *HOMO* é elevada, e para uma reação nucleofílica a densidade a densidade relativa do *LUMO* é elevada ou mesmo frente a um reagente radicalar. Três definições numéricas foram propostas para as funções de Fukui por Yang e Parr (1984). Contudo estudaremos apenas duas,  $f_k^+$  e  $f_k^-$  pois  $f_k^0$  é uma média entre as duas primeiras.

As equações 4.11 e 4.12 fornecem os valores para os índices de Fukui, onde os termos  $q_N$  são as cargas de Mulliken para um sistema neutro com  $N$  elétrons,  $(N+1)$  são as cargas de Mulliken após a adição de um elétron e  $(N-1)$  são as cargas de Mulliken após a remoção de um elétron (FUKUY, 1982; BERGER, 2013).

O pacote de software UCA-FUKUI (SÁNCHEZ-MÁRQUES *et al.*, 2014) foi utilizado para o cálculo dos índices de Fukui condensado para átomo, no nível B3LYP / 6-311G (d, p), na fase gasosa. O cálculo dos índices de reatividade atômica foi realizado por análise populacional (HIRSHFELD, 1977). As funções de Fukui podem ser descritas usando

aproximações de diferenças finitas, como nas equações (4.11 e 4.12) abaixo (PARR & YANG 1989; PERDEW *et al.*, 1982).

$$fk^+ = qk^{N+1} - qk^N \quad (\text{Equação 4.11})$$

$$fk^- = qk^N - qk^{N-1} \quad (\text{Equação 4.12})$$

Onde,  $qk^N$ ,  $qk^{N+1}$  e  $qk^{N-1}$  são as populações eletrônicas do átomo  $k$  em espécies neutras, catiônicas e aniônicas. O ataque nucleofílico ou eletrofílico é controlado pelos valores máximos de  $fk^+$  e  $fk^-$ . Esses valores indicam a propensão da densidade eletrônica a se deformar em uma determinada posição, a fim de aceitar ou doar elétrons (FIGUEREDO *et al.*, 2016).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados experimentais foram subdivididos em três grandes blocos para a melhor compreensão da discussão:

No primeiro bloco os resultados contemplam ensaios de corrosão em soluções com e sem a presença dos inibidores IMD e OXA em ácido clorídrico 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

No segundo bloco foram realizados os ensaios de permeação de hidrogênio no aço 1020 sem e com a presença dos inibidores IMD e OXA. Foram estudados também os líquidos iônicos derivados do imidazólio [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> em ácido clorídrico 5,4 mol. L<sup>-1</sup>.

No terceiro bloco são apresentados os resultados dos cálculos quânticos para as moléculas IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>.

### **5.1 - Estudos eletroquímicos de inibição contra corrosão pelos compostos IMD e OXA em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.**

Foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto (PCA) por 30 minutos do aço carbono SAE 1020 imerso em solução aquosa de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> com e sem a presença dos inibidores IMD e OXA em diferentes concentrações.

#### **5.1.1 - Ensaio de Potencial em circuito aberto**

A variação do PCA em função do tempo pode estar associada à dissolução de um óxido poroso previamente formado na superfície do aço carbono como resultado do contato com a atmosfera (DEYAB *et al.*, 2016; WAZZAN *et al.*, 2018). Os resultados são apresentados nas figuras 5.1 e 5.2.

Figura 5.1: Ensaio de PCA para aço carbono em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na ausência e presença do inibidor IMD em diferentes concentrações.

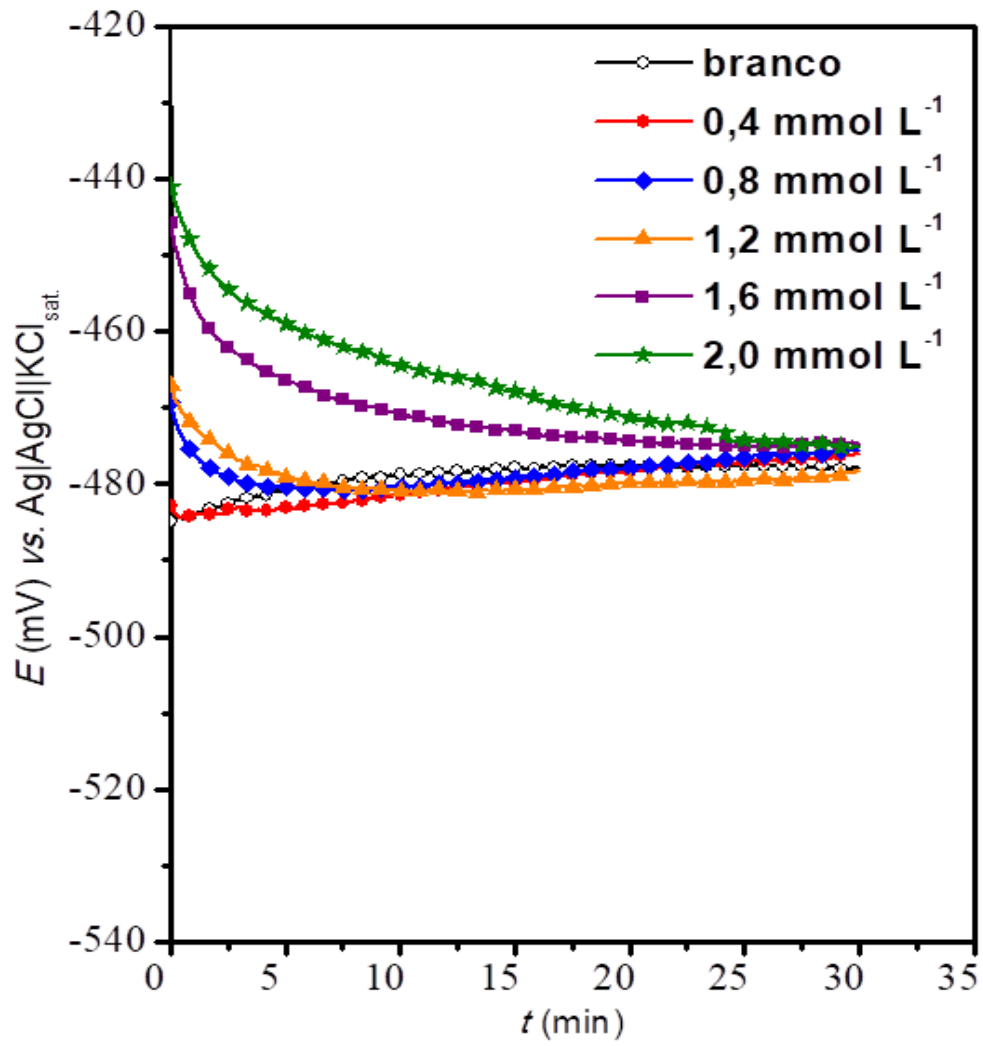
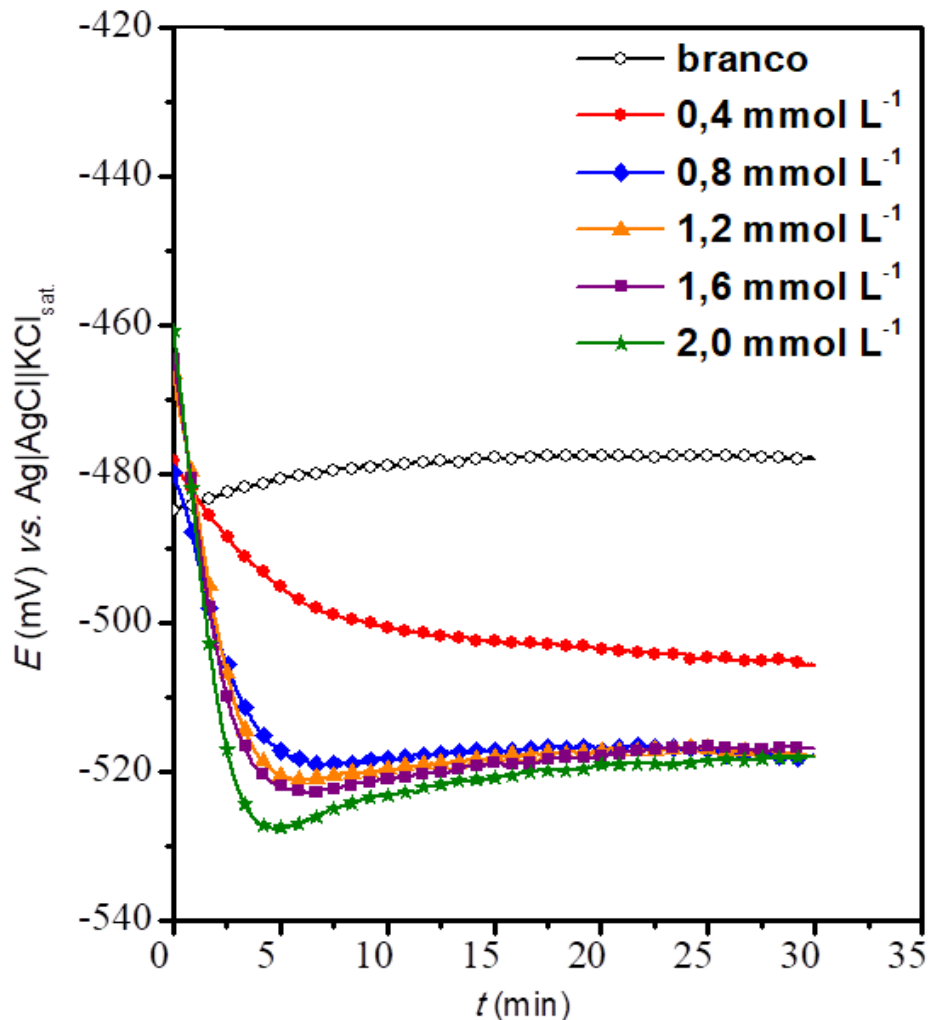


Figura 5.2: Ensaio de PCA para aço carbono em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na ausência e presença do inibidor OXA em diferentes concentrações.



O potencial em circuito aberto pode ser verificado pela diferença de potencial entre o eletrodo de aço imerso na solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e o eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> também imerso na solução. O potencial de corrosão medido é associado com as reações anódicas e catódicas totais no sistema (IGNATIADIS e AMALHAY, 2001).

Para o aço imerso em ambas as soluções com ausência e presença de IMD (figura 5.1) e OXA (figuras 5.2) o PCA tende à valores estáveis após 30 minutos, onde o processo corrosivo adquire o estado estacionário. Sob esta condição todas as medições eletroquímicas foram realizadas.

Para o aço imerso em solução sem inibidor e em diferentes concentrações de IMD (figura 5.1) e OXA (figuras 5.2) o ensaio de PCA foi realizado durante 30 minutos e adquire valores estáveis após 20 minutos, onde o processo corrosivo adquire o estado estacionário. Sob esta condição todas as medições eletroquímicas foram realizadas.

É importante ressaltar que as medidas de PCA são um bom indicador a respeito do tipo de inibição que determinado inibidor apresenta. Nos casos que o PCA tende para valores menos negativos (IMD), esperasse que este inibidor afete com mais intensidade as reações anódicas e quando potencial desloca-se para valores mais negativos (OXA) é esperado que as reações catódicas sejam mais inibidas, mesmo se tratando de inibidores de corrosão mistos, contudo não fornece informações acerca da eficiência do inibidor (SCHMITZHAUS, 2020).

Na figura 5.1, os potenciais de corrosão da IMD com exceção da concentração de 1,2 mmol. L<sup>-1</sup> estabilizou-se em uma faixa de potencial levemente acima do potencial observado sem a adição de inibidor, evidenciando que as diferentes concentrações de inibidor IMD adicionados influenciam no potencial de corrosão do sistema, bloqueando ou reduzindo prioritariamente as reações anódicas.

A presença do inibidor IMD não causou alteração considerável no potencial de corrosão. Nesse caso, o formato das curvas de polarização do IMD figura 5.1 foram semelhantes. As amostras imersas em soluções com ausência e presença do inibidor de IMD, em diferentes concentrações, apresentaram após 20 minutos os valores de PCA de aproximadamente 0,48 V, indicando uma inibição de corrosão do tipo mista.

Na figura 5.2, os potenciais de corrosão das amostras em ausência e presença de inibidor OXA os potenciais de corrosão das amostras com inibidor estabilizaram-se em uma faixa de potencial bem abaixo do valor observado sem a adição do inibidor, indicando que as adições das diferentes concentrações de inibidor OXA influenciaram no potencial de corrosão do sistema, bloqueando ou reduzindo prioritariamente as reações catódicas.

Na inibição causada pela adição do inibidor OXA figura 5.2 pode-se dizer que a inibição de corrosão está sob efeito catódico, contudo não há aumento deste efeito para concentrações superiores a 0,4 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor. Neste caso quando o deslocamento em PCA for menor que 85 mV, o inibidor pode ser considerado como um tipo misto, com um efeito catódico mais pronunciado. (AHAMAD, PRASAD, e QURAIISHI 2010; FERREIRA *et al.*, 2004).

As amostras em presença de inibidor OXA em concentrações superiores a 0,4 mmol. L<sup>-1</sup> apresentaram valores de PCA de aproximadamente - 0,52 V.

Após o terminar ensaio de potencial em circuito aberto (PCA) iniciou o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

### 5.1.2 - Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de IMD e OXA em diferentes concentrações são apresentados nas figuras 5.3 e 5.4.

Figura 5.3: Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD em diferentes concentrações.

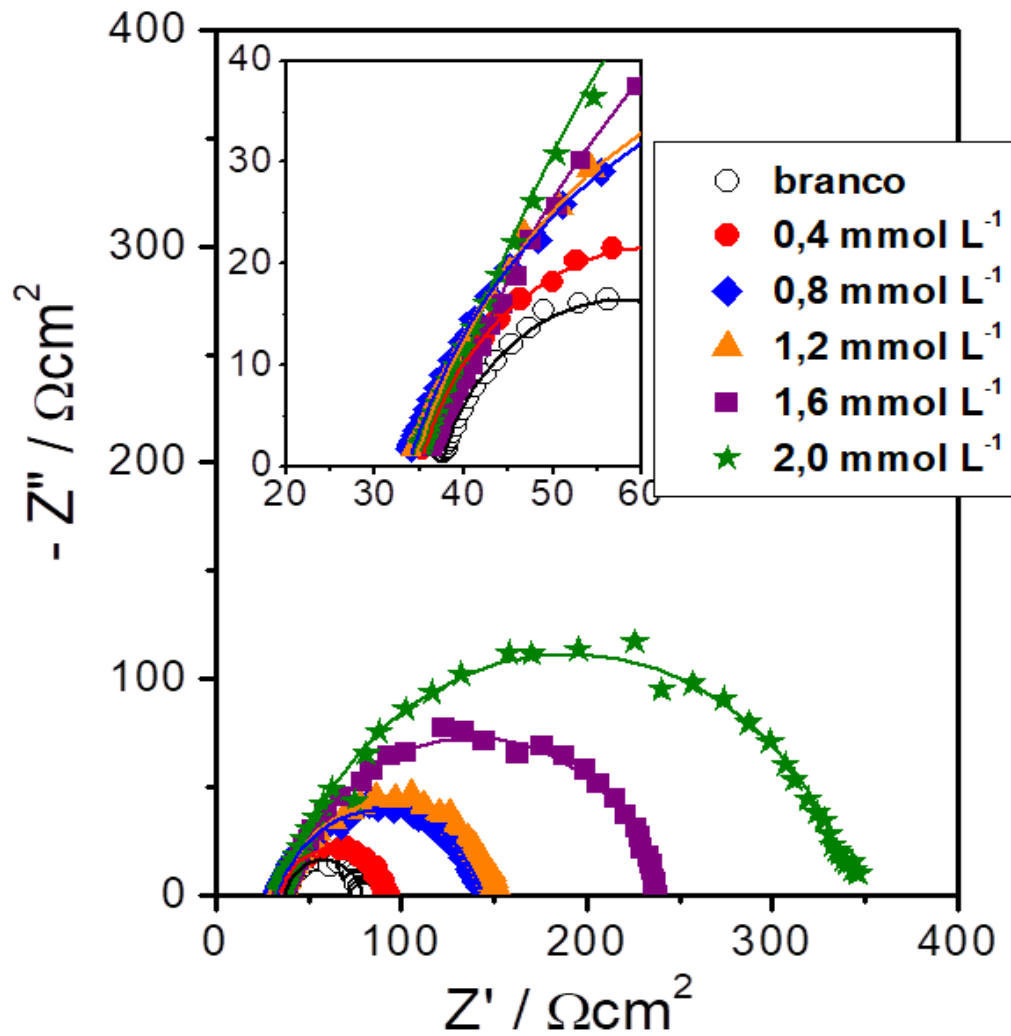
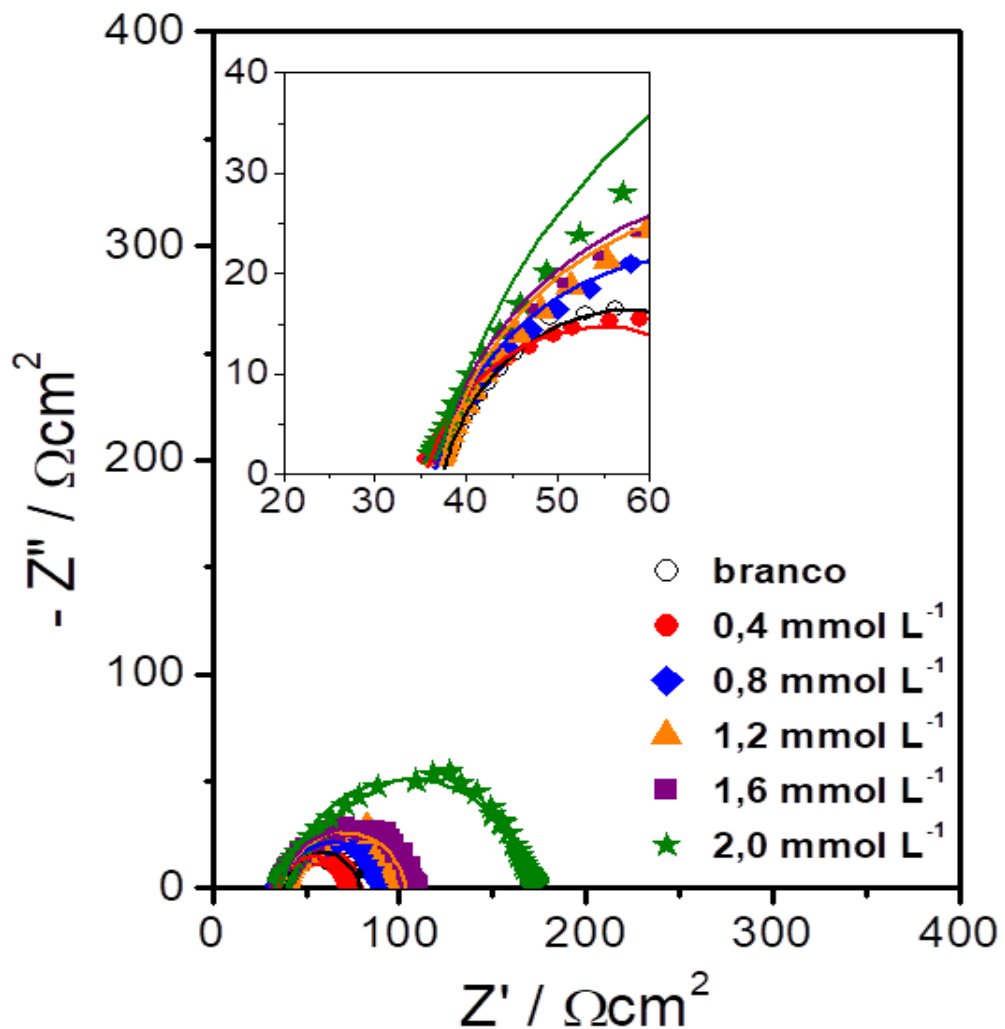


Figura 5.4: Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA em diferentes concentrações.



Nos diagramas de Nyquist mostrados nas figuras 5.3 e 5.4 é possível observar a formação dos arcos capacitivo-resistivos, onde os semicírculos capacitivo-resistivos foram observados em todos os casos. Os arcos não apresentam semicírculos perfeitos devido à rugosidade e/ou falta de homogeneidade da superfície (YADAV, *et., al.* 2016).

Nos diagramas de plano complexo foi observado, em todos os casos, um único semicírculo resistivo-capacitivo. Este efeito pode ser associado ao bloqueio das superfícies pelos inibidores IMD e OXA, evidenciando um inibidor do tipo misto.



Os semicírculos (Figuras 5.3 e 5.4) foram associados à constante de tempo da resistência de transferência de carga com a capacitância da dupla camada elétrica na interface metal / eletrólito. Deste modo, em frequências mais altas, o intercepto do semicírculo com o eixo horizontal representa a resistência do eletrólito ( $R_{\Omega}$ ), enquanto aquele em frequências mais baixas representa a soma das resistências do eletrólito e da transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na interface metal/eletrólito (ORAZEM & TRIBOLLET 2017).

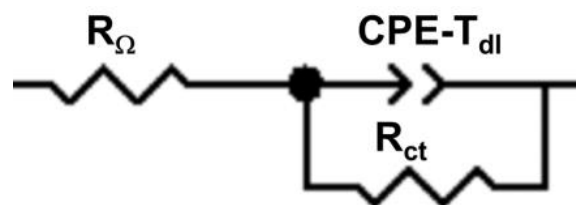
Foi possível também observar que os arcos formados pelas diferentes concentrações de IMD e OXA aumentam de diâmetro com o aumento da concentração, evidenciando uma maior resistência à transferência de carga na interface do metal/solução, indicando que há inibição do processo de corrosivo e sugerindo que a capacidade inibidora da molécula está diretamente relacionada com a concentração de inibidor presente em solução.

O aumento da eficiência de inibição estar diretamente associada ao aumento da concentração de inibidor na solução aliada ao aumento da constante dielétrica do meio. Este fenômeno é acompanhado por uma redução na espessura da dupla camada elétrica na interface metal/solução (TAWFIK, 2015; OGUZIE, 2007 ALLEONI & CAMARGO 1994).

Foi realizado o ajuste do circuito elétrico equivalente (CEE) (figura 5.5) aos dados experimentais utilizando o software Z-view®.

O CEE inclui  $R_{\Omega}$ , em série com as respostas capacitivas não ideais da dupla camada (CPE-T<sub>dl</sub>) e  $R_{ct}$ . É importante mencionar que o circuito Randles é comumente utilizado para descrever o modelo de interface ferro / ácido (AL-MOUBARAKI and AWAJI 2020; NAM *et al.*, 2018; IBRAHIM *et al.*, 2017; THANH *et al.*, 2020).

Figura 5.5: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância.



Os resultados do ajuste, mostrados pelas linhas contínuas nos diagramas de Nyquist (figuras 5.3 e 5.4), são fornecidos nas Tabelas 5.1 e 5.2. Foram obtidos bons ajustes com valores de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) em torno de  $10^{-3}$ , erro (%) relacionado a cada elemento do circuito inferior a 6% e boa concordância entre os diagramas EIE ajustados e experimentais. Em todos os casos, os parâmetros de desvio CPE1-P foram menores que 1 (Tabelas 5.1 e 5.2), uma vez que a heterogeneidade dos sistemas estudados resultou em respostas capacitivas não ideais (MACDONALD & KENAN, 1987).

O CPE1-P pode assumir 1, 0,5 ou na faixa  $0,5 < CPE-P < 1$ , correspondendo à resposta de um capacitor C ideal, uma resposta de difusão em baixas frequências ou um material poroso em altas frequências e distribuição heterogênea das propriedades na superfície do metal, respectivamente (MACDONALD & KENAN, 1987).

Tabela 5.1: Parâmetros de polarização para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de IMD em diferentes concentrações.

Inibidor	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	$R_{\Omega}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_{dl-T}$ ( $\mu F$ cm <sup>-2</sup> s $\alpha^{-1}$ )	$CPE_{dlP}$	$R_{ct}$ ( $\mu F$ cm <sup>-2</sup> s $\alpha^{-1}$ )	$IE_z$ (%)
IMD	0	34,73	170	0,81	58,42	
	0,4	34,37	143	0,82	85,55	31,7
	0,8	35,01	170	0,81	101,4	42,4
	1,2	34,62	170	0,8	120	51,3
	1,5	35,42	200	0,78	193,9	69,8
	2	35	100	0,78	499,2	88,3

Tabela 5.2: Parâmetros de polarização para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de OXA em diferentes concentrações.

Inibidor	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	$R_{\Omega}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_{dl-T}$ ( $\mu F$ cm <sup>-2</sup> s $\alpha^{-1}$ )	$CPE_{dlP}$	$R_{ct}$ ( $\mu F$ cm <sup>-2</sup> s $\alpha^{-1}$ )	$IE_z$ (%)
OXA	0	34,73	170	0,81	58,42	
	0,4	34,75	110	0,85	67,57	13,5
	0,8	35,80	100	0,84	68,81	15,1
	1,2	36,64	88	0,86	67,00	12,8
	1,5	35,35	93	0,85	79,36	26,3
	2	35,55	79	0,84	123,83	52,8

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os parâmetros EIE para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD e OXA.

O  $R_{\Omega}$  é a medida de resistência da solução e se mantém praticamente inalterado com aumento da concentração do inibidor. Por outro lado, o valor de  $R_{ct}$  aumentou com o aumento da concentração do inibidor. Isto indica que as moléculas testadas funcionam como inibidor de corrosão e que a eficiência de inibição está diretamente relacionada com a concentração do inibidor.

Os valores de  $R_{ct}$  foram usados para calcular a eficiência de inibição,  $IE_z$  (%) (Tabelas 5.1 e 5.2), usando a Equação 5.1:

$$IE_z (\%) = 100[(R_{ct} - R_{ct}^0)/R_{ct}] \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde,  $R_{ct}^0$  e  $R_{ct}$  são os valores de resistência de transferência de carga na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. Os resultados mostraram que IEz (%) (Tabelas 5.1 e 5.2) dos compostos aumentaram com o aumento de suas concentrações.

Embora o CPE1-T possa fornecer uma indicação da eficiência de inibição (AMIN *et al.*, 2010), os valores de CPE1-T para o aço imerso na solução com o inibidor de IMD não apresentaram dependência clara com concentração do inibidor, ao contrário dos resultados obtidos para OXA, onde os valores de CPE mostraram dependência com concentração do inibidor.

O valor CPE1-T para o aço imerso na solução sem inibidor foi de  $170 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Tabelas 5.1 e 5.2).

Para a solução com inibidor IMD (Tabela 5.1), o CPE1-T diminuiu para  $143 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  em  $0,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ , porém em  $0,8$  e  $1,2 \text{ mmol. L}^{-1}$ , esse parâmetro foi novamente de  $170 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Depois disso, na concentração  $1,6 \text{ mmol. L}^{-1}$  o CPE1-T aumenta para  $200 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Finalmente, em  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  esse parâmetro diminuiu para o menor valor de  $100 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Em contraste com os resultados obtidos para OXA (Tabelas 5.2), os valores de CPE1-T diminuem evidentemente com o aumento da concentração do inibidor com valor final de  $79 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , em  $2,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ .

A diminuição nos valores de CPE1-T pode ser relacionado ao deslocamento gradual de moléculas de água adsorvidas ao metal causado pela adsorção de moléculas de inibidor e / ou íons cloreto na superfície do aço carbono, diminuindo a dissolução do metal (AHAMAD, PRASAD, e QURAIISHI 2010; IBRAHIM *et al.*, 2017; AMIN *et al.*, 2010; LAGRENÉE *et al.*, 2002).

O valor de CPE1-P deveria ter uma tendência em diminuir com o aumento da concentração de inibidor (AHAMAD, PRASAD, e QURAIISHI 2010; IBRAHIM *et al.*, 2017; RAMMELT e REINHARD 1987). Essa tendência não foi significativa neste trabalho. Os valores de CPE1-P relatados nas Tabelas 5.1 e 5.2 apresenta valor médio de  $0,81$  e  $0,84$  para IMD e OXA, respectivamente. Os desvios padrões se encontraram na faixa de  $0,01$  a  $0,02\%$ .

As eficiências de inibição dos inibidores aumentaram conforme suas concentrações aumentaram (Tabelas 5.1 e 5.2). O IEz máximo ( $88,3\%$ ) obtido para o IMD na concentração de  $2,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ . Este inibidor foi mais eficaz do que OXA, com uma diferença de eficiência de aproximadamente  $40\%$ .

### 5.1.3 - Ensaios de Curva de Polarização Potenciodinâmica

Foram realizados ensaios de CPP com o objetivo de avaliar a cinética das reações catódicas e anódicas, determinar a taxa de corrosão do aço e eficiência de inibição quando imerso em solução ácida com diferentes concentrações de inibidores. A Figura 5.6 e 5.7 apresenta as curvas de polarização para o aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações dos compostos IMD e OXA.

Figura 5.6: Curvas de polarização Potenciodinâmica para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD.

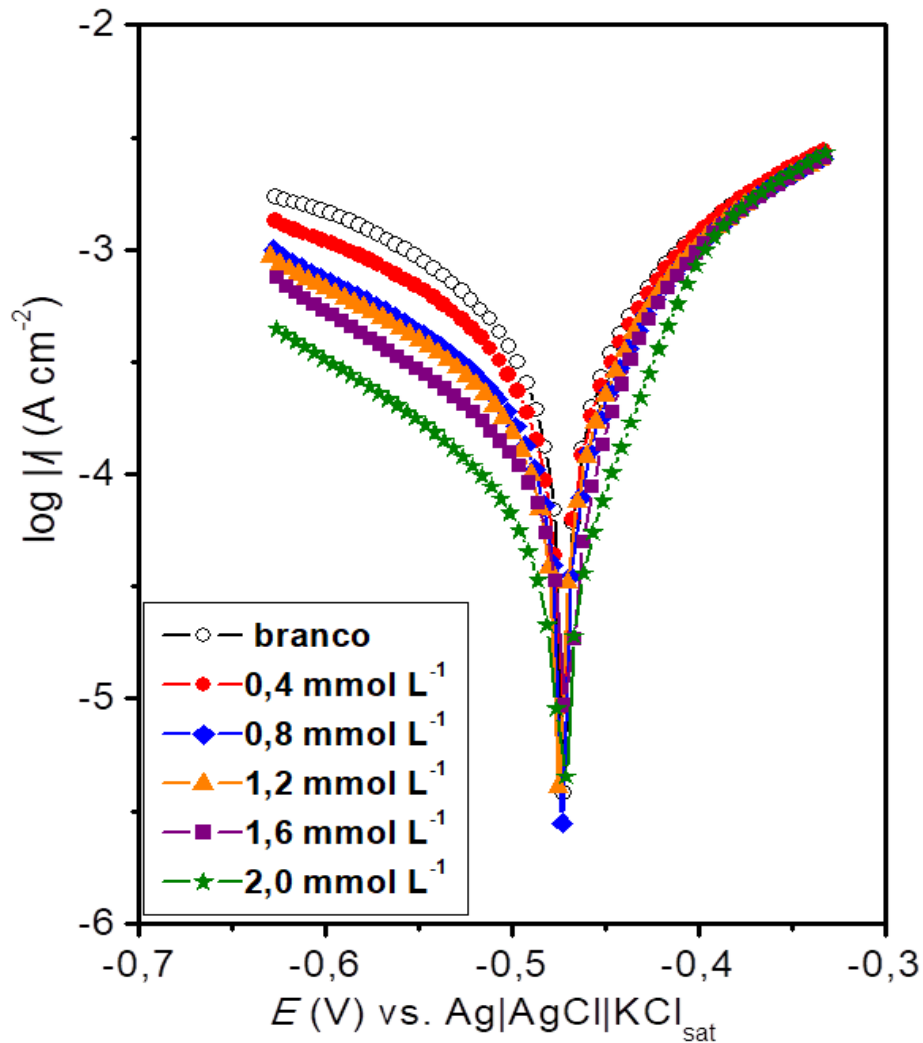
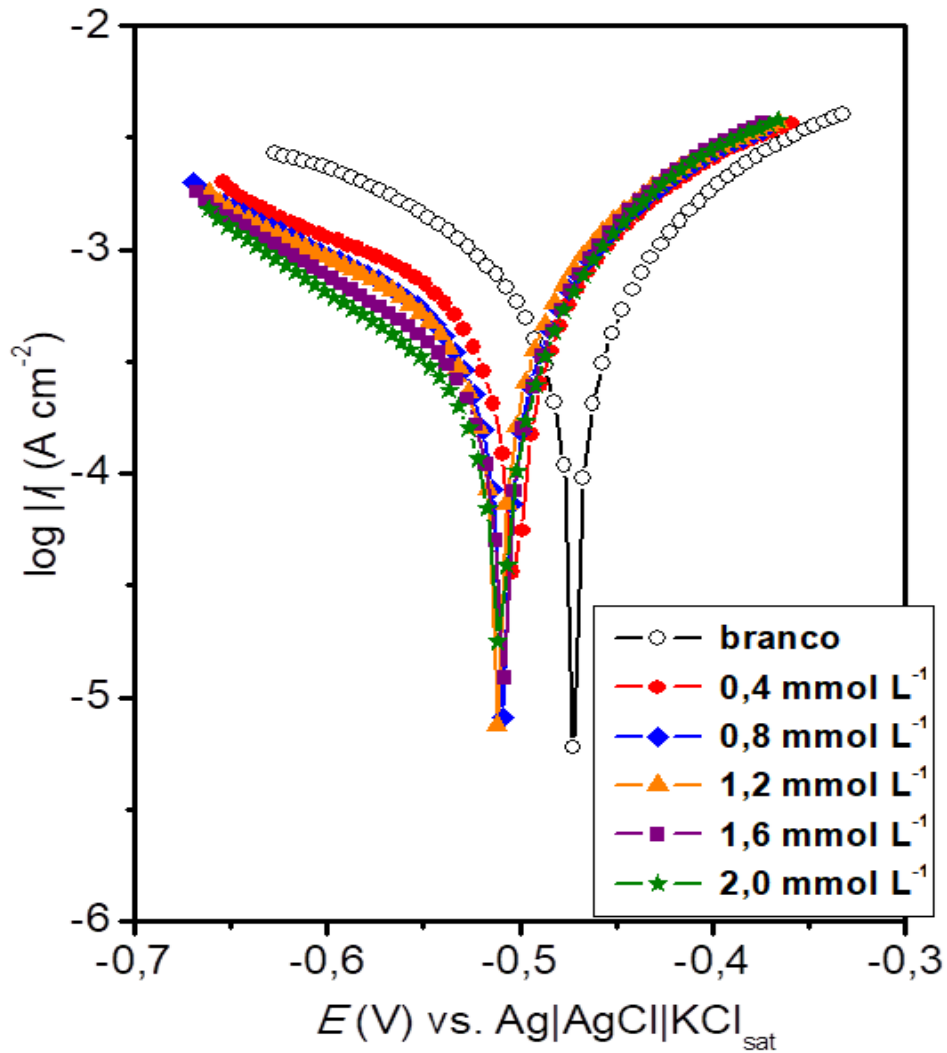


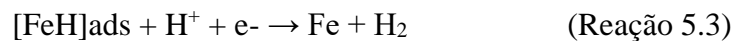
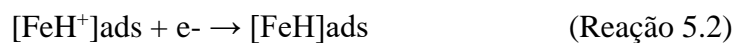
Figura 5.7: Curvas de polarização Potenciodinâmica para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA.



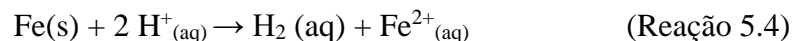
A adição de IMD (Figura 5.6) à solução de ácido levou a diminuições das densidades de corrente catódica e anódica, com as maiores mudanças para a densidade de corrente catódica. Como resultado, a inibição de corrosão apresentou-se controle misto, com um mais pronunciado efeito catódico.

Quando o OXA (Figura 5.6) foi adicionado, a inibição da reação foi observada apenas no ramo catódico, com intensidade inferior à inibição produzida pelo IMD. Neste caso, a inibição de corrosão pode ser devido a um efeito catódico. No entanto, não houve aumento do efeito catódico para concentrações de inibidor superiores a 0,4 mmol. L<sup>-1</sup>. Em contraste, se o deslocamento de OCP for menor que 85 mV, como no presente estudo, o inibidor pode ser considerado como um tipo misto (AHAMAD e QURAISHI 2010; LI *et al.*, 2008).

O possível mecanismo da reação de evolução de hidrogênio catódico pode ser descrito conforme as equações de 5.1 à 5.3:



Estas reações podem ser inibidas pelos compostos IMD e OXA em solução ácida. Ambos os inibidores OXA e IMD são protonados em solução ácida (CRUZ *et al.*, 2004) de modo que os compostos podem ser adsorvidos em sítios catódicos, competindo com íons de hidrogênio e impedindo a reação de evolução de hidrogênio (SINGH, 2012). Isso pode afetar a reação química geral:



O potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , diminuiu na presença de OXA. Por outro lado, esse potencial não se alterou significativamente com o aumento da concentração do inibidor.

A presença do inibidor de IMD não causou nenhuma alteração no potencial de corrosão. Nesse caso, os formatos das curvas de polarização (Figura 5.6) foram semelhantes, mostrando que o inibidor não alterou as reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão.

No ramo anódico da curva de polarização para o aço imerso na solução contendo IMD (Figura 5.6), para potenciais maiores que cerca de -0,4 V, valores de densidade de corrente anódica semelhantes foram obtidos com o inibidor em diferentes concentrações, mostrando que não houve efeito inibitório acima deste potencial. O comportamento observado pode ter sido devido à dissolução do ferro, provocando desorção do filme inibidor da superfície metálica (SOLMAZ 2014; HAMANI *et al.*, 2017).

Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) obtidos a partir dos segmentos lineares (regiões de Tafel) (SEDRICKS, 1996) das curvas de densidades de correntes catódico e anódico foram usados para determinar as eficiências de inibição de corrosão  $IE_{\text{Tafel}}$  (%) (Figuras 5.6 e 5.7) e as taxas de corrosão ( $v$ ) do aço SAE 1020

em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA e IMD (tabelas 5.3 e 5.4).

Tabela 5.3: Parâmetros de corrosão derivados dos segmentos lineares (regiões de Tafel) para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD.

Inibidor	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x10 <sup>4</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	Taxa de corrosão (v <sub>Tafel</sub> ) (μm ano <sup>-1</sup> )
IMD	0	-0,485	1,703	1,98
	0,4	-0,482	0,875	1,02
	0,8	-0,486	0,975	1,13
	1,2	-0,487	0,847	0,98
	1,6	-0,481	0,526	0,61
	2	-0,474	0,315	0,37

Tabela 5.4: Parâmetros corrosão derivados dos segmentos lineares (regiões de Tafel) para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de OXA.

Inibidor	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x10 <sup>4</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	Taxa de corrosão (v <sub>Tafel</sub> ) (μm ano <sup>-1</sup> )
OXA	0	-0,485	1,703	1,98
	0,4	-0,514	1,434	1,67
	0,8	-0,521	1,140	1,33
	1,2	-0,522	0,887	1,03
	1,6	-0,523	1,049	1,22
	2	-0,519	0,654	0,76

Os valores de i<sub>corr</sub> foram usados para calcular IE<sub>Tafel</sub> (%), em função da concentração do inibidor conforme a equação 5.2.

$$IE_{Tafel} (\%) = 100[(i_{corr}^o - i_{corr})/i_{corr}^o] \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde,  $i_{corr}^o$  e  $i_{corr}$  são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. Em um trabalho recente Walczak e colaboradores (2019), relatou que não é necessariamente válido assumir que IE% das Equações (14) e (16) pois pode não fornecer uma boa representação para cobertura superficial fracionada (h) (WALCZAK *et al.*, 2019). Por esta razão, decidimos não apresentá-lo neste trabalho.

A taxa de corrosão (v) foi determinada a partir dos valores de i<sub>corr</sub>, usando a Equação 5.3 (AMIN *et al.*, 2010):

$$v = 3280i_{corr}(MM/n) \quad (\text{Equação 5.3})$$

onde,  $MM$  é o peso atômico do Fe (55,85 g),  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação de corrosão ( $n = 2$ ) e  $\rho$  é a densidade do Fe (7,88 g cm<sup>-3</sup>). O ferro é elemento predominante no aço SAE 1020 com pureza acima de 99%, portanto, apenas este elemento foi considerado na equação.

As eficiências de inibição dos inibidores aumentaram conforme suas concentrações aumentaram (Figura 5.12). O  $IE_{Tafel}$  máximo (85,43%) e a taxa de corrosão mais baixa (0,37  $\mu\text{m ano}^{-1}$ ) (tabela 5.3). foram obtidos para o IMD na concentração de 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>. Este inibidor foi mais eficaz do que OXA, com uma diferença de eficiência de aproximadamente 20%.

O  $IE_z$  (Figuras 5.3) e  $IE_{Tafel}$  (Figuras 5.6) máximos, obtidos para IMD apresentaram valores semelhantes, demonstrando coerência entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas eletroquímicas.

#### 5.1.4 - Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.8 a 5.11 apresentam as micrografias obtidas com o auxílio do MEV (obtidas usando um detector de elétrons retroespalhados) das superfícies do aço polido, antes e após imersão em solução de HCl por 4,5 h, na ausência (em branco) e presença do IMD e OXA inibidores em concentrações de 2,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Pode-se observar que as amostras imersas em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> na ausência de inibidor (imagem identificada em branco) apresentaram regiões mais escuras nas formas pontilhadas ou manchadas (Figura 5.9). Na amostra imersa na solução com o inibidor OXA (figura 5.11) é possível observar essas regiões escuras com manchas mais concentradas ao longo da imagem. As análises Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia indicaram que essas regiões eram mais ricas em oxigênio e ferro, em relação às regiões claras. Por outro lado, não houve essas regiões na amostra imersa na solução com inibidor IMD (figura 5.10) que apresentou aspecto parecido com a imagem da amostra polida (Figura 5.8).

Portanto, as micrografias obtidas com auxílio do MEV demonstram claramente que o inibidor de IMD tem excelente efeito de proteção contra corrosão com aspectos semelhantes à amostra polida, confirmando os resultados eletroquímicos. A proteção anticorrosiva pode ser associada a formação de um filme protetor depositado na superfície, desenvolvendo uma camada que reduz as reações anódicas e catódicas.



Os experimentos eletroquímicos e o MEV exibiram resultados que se completaram, determinando com clareza que o inibidor IMD apresenta excelente inibição contra corrosão do aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

Figura 5.8: Imagens de MEV para aço SAE 1020 amostra superfície polida.

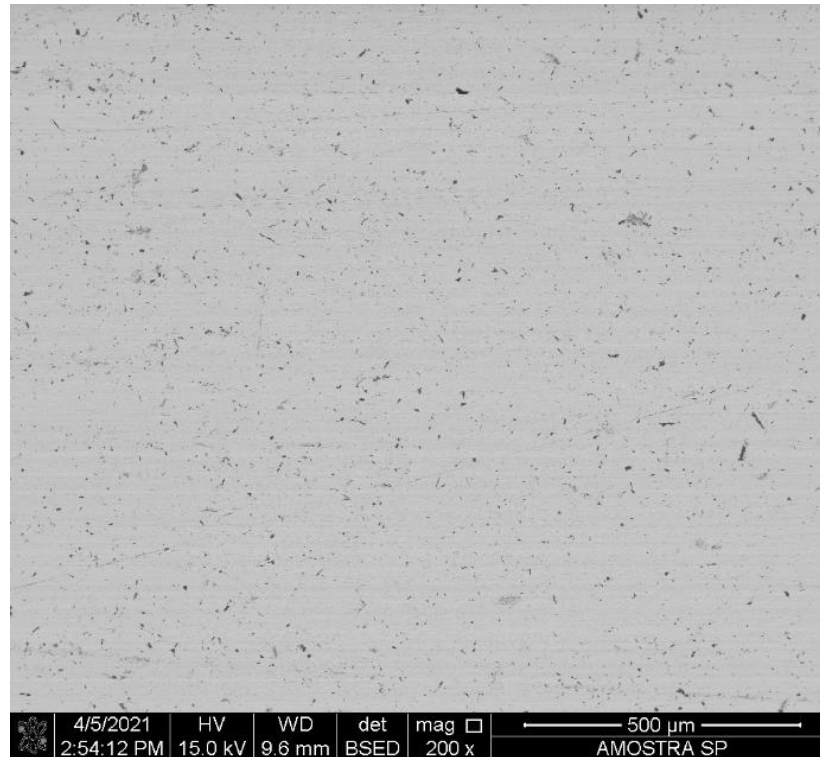


Figura 5.9: Imagens de MEV para aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ensaio em branco.

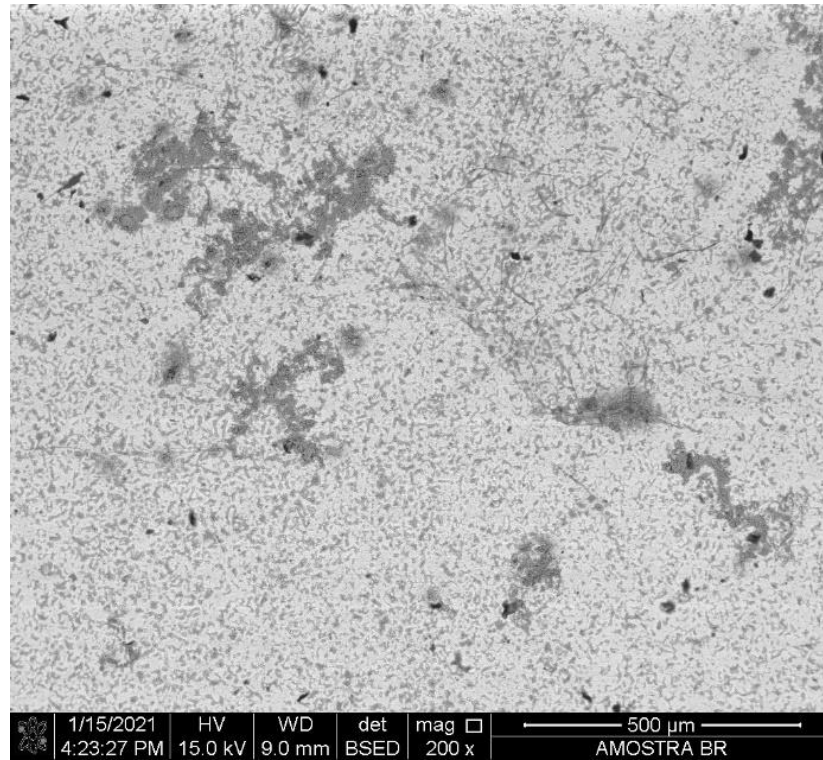


Figura 5.10: Imagens de MEV para aço carbono SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em presença de IMD 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>.

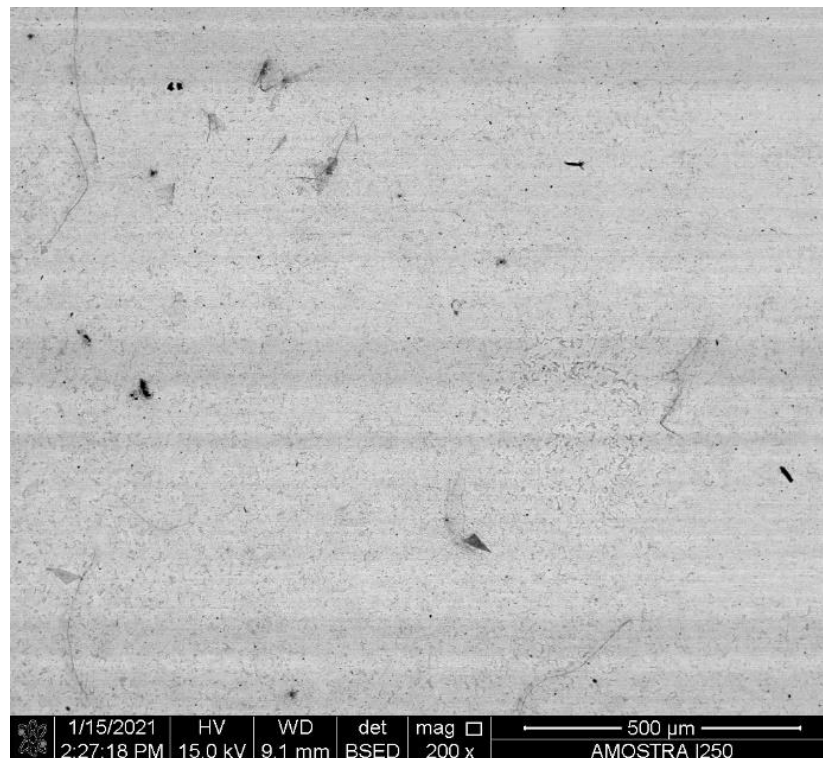
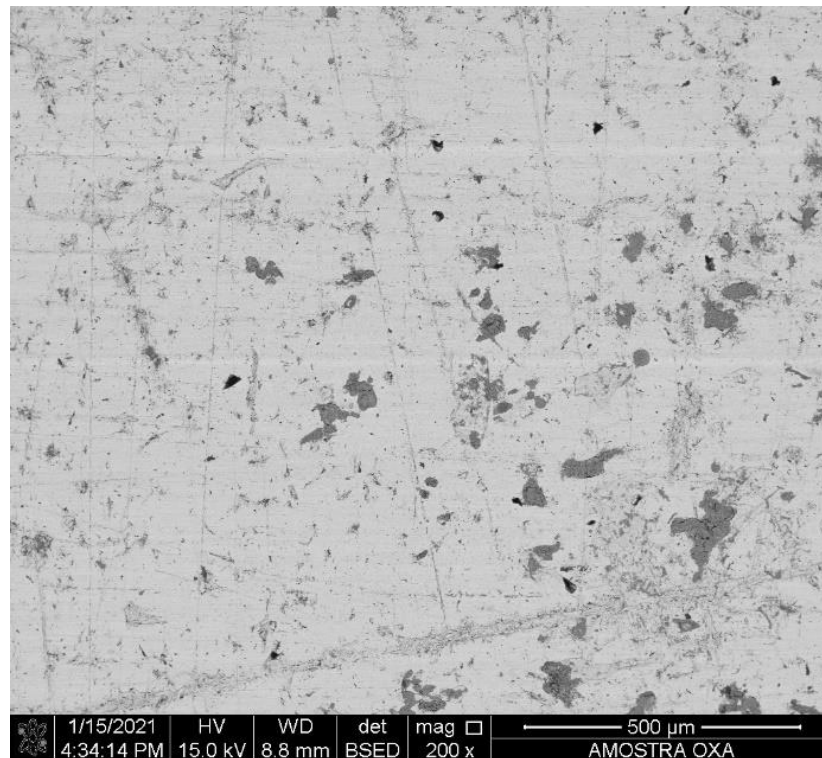


Figura 5.11: Imagens de MEV para aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em presença de OXA 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>.



### 5.1.5 - Ensaio de Perda de Massa

Para ratificar os resultados obtidos eletroquimicamente foram realizadas medidas de perda de massa com o propósito de confirmar a eficiência de inibição dos compostos orgânicos como inibidor de corrosão do aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. O ensaio consistiu em imergir em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup> em ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor durante 24h.

A taxa de corrosão (Tc) e a eficiência de inibição EI (%) foram calculadas pelas equações (4.1 e 4.2), seção 4 (Material e métodos) os resultados estão apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Ensaio de perda de massa para o aço SAE 1020 em HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações de IMD e OXA.

Inibidor	Concentração	P.massa	Desvpad	Tc (mm/ano)	Ei (%)	Desvpad
	Branco	0,100	0,001	3,59	#	#
2 - Nitrometileno- imidazolidina (IMD)	0,4 mmol. L <sup>-1</sup>	0,067	0,013	2,67	25,54	6,85
	0,8 mmol. L <sup>-1</sup>	0,052	0,014	1,75	51,31	4,34
	1,2 mmol. L <sup>-1</sup>	0,044	0,016	1,40	60,86	10,52
	1,6 mmol. L <sup>-1</sup>	0,039	0,011	1,32	63,13	5,62
	2,0 mmol. L <sup>-1</sup>	0,028	0,006	1,03	71,29	0,72
2- Nitrometileno- oxazolidina (OXA)	0,4 mmol. L <sup>-1</sup>	0,065	0,004	2,43	29,76	0,98
	0,8 mmol. L <sup>-1</sup>	0,059	0,006	2,05	40,55	4,31
	1,2 mmol. L <sup>-1</sup>	0,047	0,008	1,73	49,28	7,64
	1,6 mmol. L <sup>-1</sup>	0,037	0,006	1,26	62,38	4,19
	2,0 mmol. L <sup>-1</sup>	0,029	0,004	1,09	67,18	0,74

Os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa (tabela 5.4) indicaram a mesma tendência de maior inibição do IMD. A eficiência de inibição calculada se manteve dependente da concentração de inibidor utilizado atingindo a melhor eficiência na maior concentração testada 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>.

A taxa de corrosão e eficiência de inibição calculada para o IMD na concentração de 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>, foi de 1,03 mm/ano e 71,29 %, enquanto para o OXA foi de 1,09 mm/ano e 67,18%, respectivamente, a eficiência de corrosão da OXA foi cerca de 5 % menor que a eficiência obtida para o inibidor IMD.

Para melhor avaliar as eficiências de inibição obtidas pelas diferentes técnicas utilizadas nesta tese, os resultados foram mostrados nas figuras 5.12 e 5.13.

Figura 5.12: Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de EIE, Tafel (CPP) e PM em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor IMD.

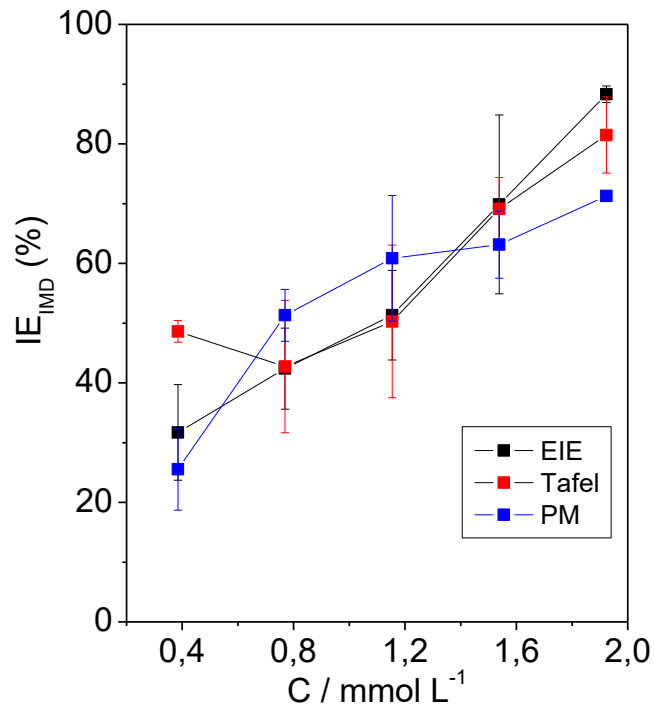
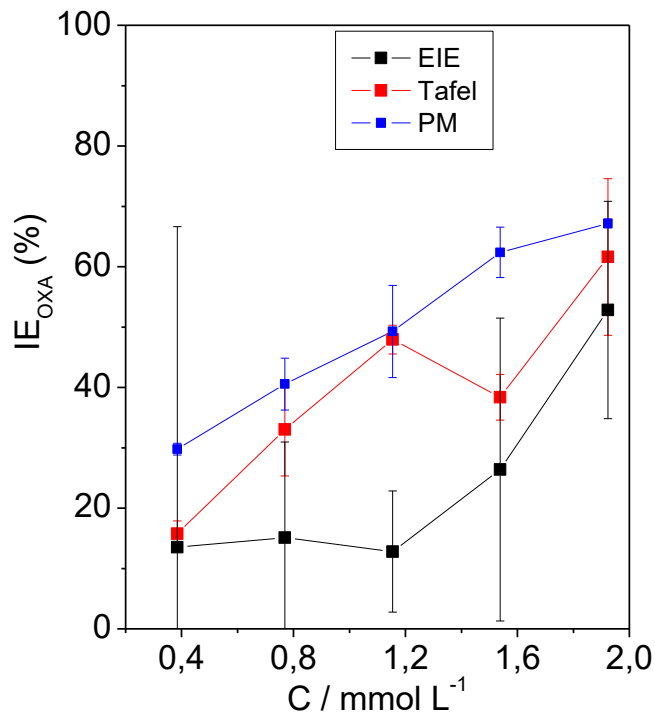


Figura 5.13: Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de EIE, Tafel (CPP) e PM em solução de HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor OXA.



Os resultados de eficiência obtidos para o inibidor IMD mostram que os valores médios de eficiências são coerentes com os das diferentes técnicas utilizadas nesta tese, porém as medidas de perda de massa apresentam uma maior acuracidade (Figura 5.12).

Por outro lado, os resultados de eficiência obtidos pela perda de massa para o inibidor OXA foram maiores que os obtidos pelas outras técnicas nas diferentes concentrações de inibidor estudadas (Figura 5.13). A acuracidade da perda de massa foi, de forma geral, similares às obtidas pela técnica de CPP. Os resultados de eficiência obtidos por EIE apresentaram menor acuracidade.

### 5.1.6 - Análises das Isotermas de Adsorção

Visto que os dados de PM apresentaram maior acuracidade, foram determinadas as eficiências de inibição que é diretamente proporcional à fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica ( $\theta$ ) conforme a equação 5.4.

$$\theta = \frac{(W-W^0)}{W} \quad (\text{Equação 5.4})$$

onde  $W$  e  $W^0$  são valores de perda de massa em presença e ausência de inibidor respectivamente.

A fração de moléculas adsorvidas ( $\theta$ ) permite estudar o processo de adsorção da IMD e OXA sobre a superfície metálica, foram plotados os gráficos das seguintes isotermas de adsorção, Langmuir, Frumkin, Freundlich, Temkin e Flory-Huggins de acordo com as equações apresentadas na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Equações para plotagem dos gráficos das isotermas de adsorção.

Isoterma	Equação	Plotagem
Langmuir	$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$	$\frac{C}{\theta}$ vs $C$
Frumkin	$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right) = \log k + g\theta$	$\log \theta/(1-\theta)$ vs $\theta$
Freundlich	$\log \theta = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$	$\log \theta$ vs $\log C$
Temkin	$\theta = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C$	$\theta$ vs $\ln C$
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log k + n \log(1-\theta)$	$\log \frac{\theta}{C}$ vs $\log(1-\theta)$

As isotermas de adsorção para cada caso estão apresentadas nas figuras de 5.14 a 5.18.

Figura 5.14: Isoterma de Langmuir dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.

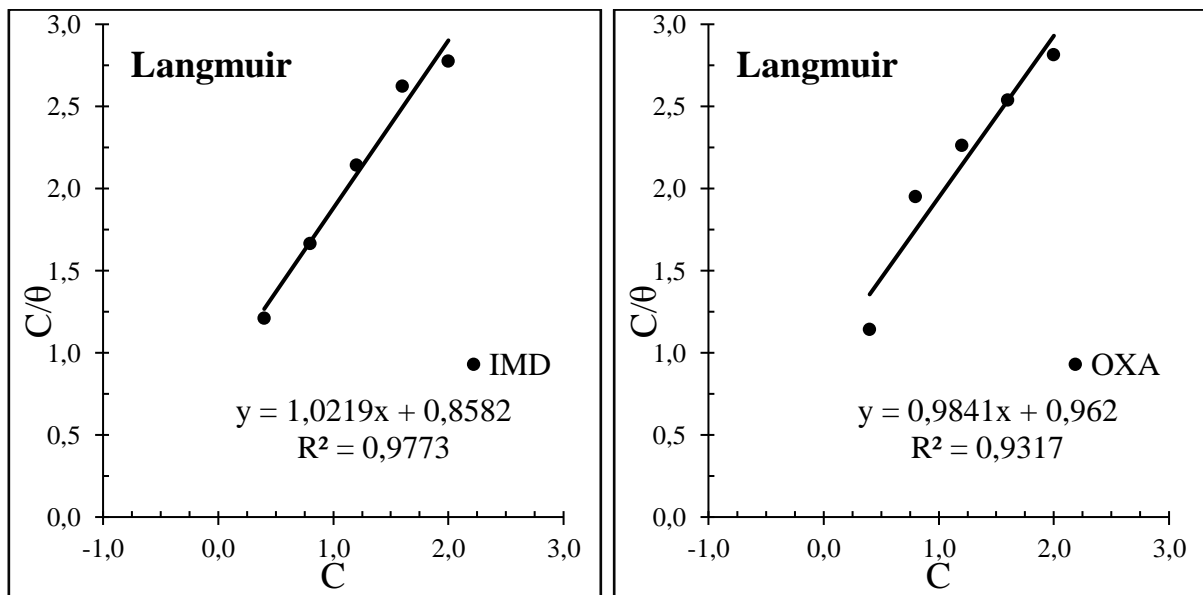


Figura 5.15: Isoterma de Temkin dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.

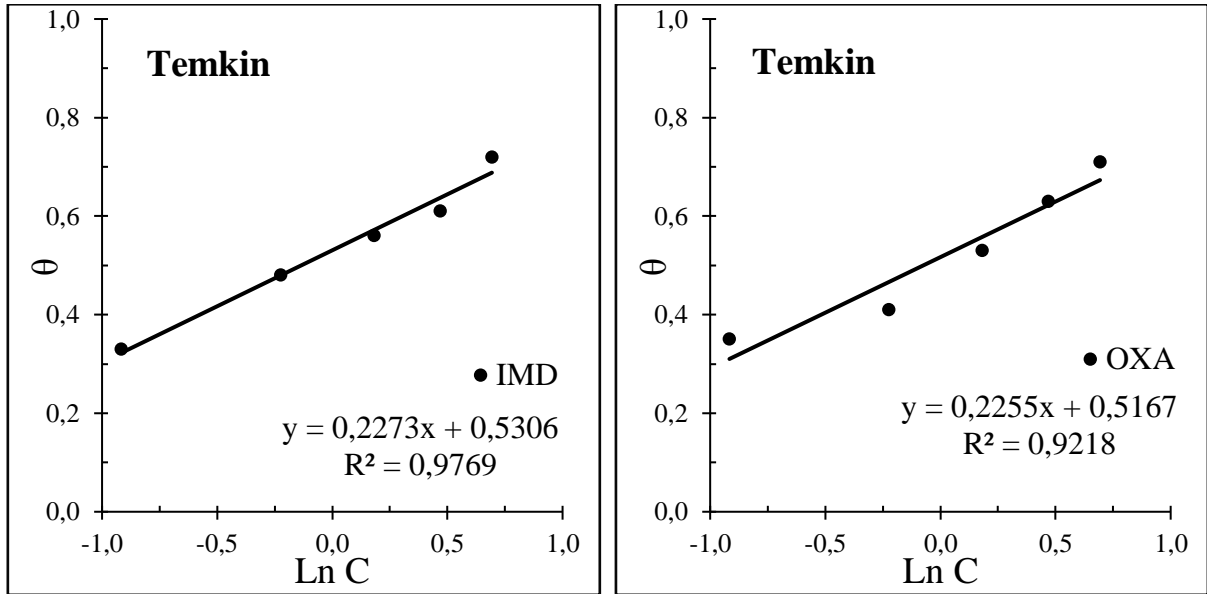


Figura 5.16: Isoterma de Freundlich dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.

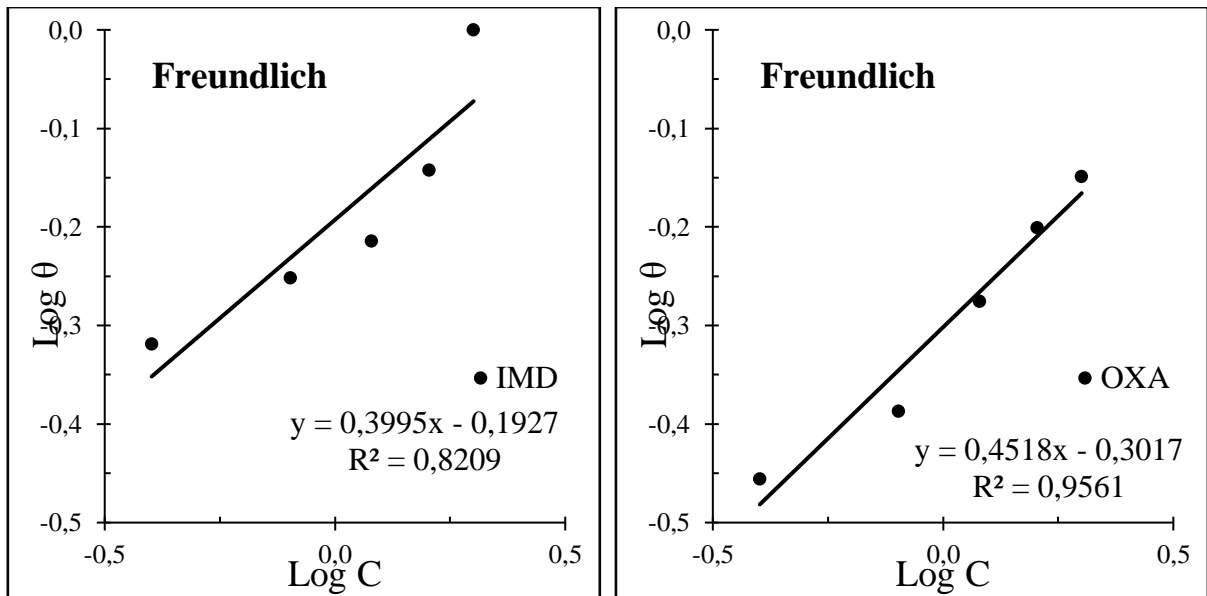




Figura 5.17: Isoterma de Frumkin dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.

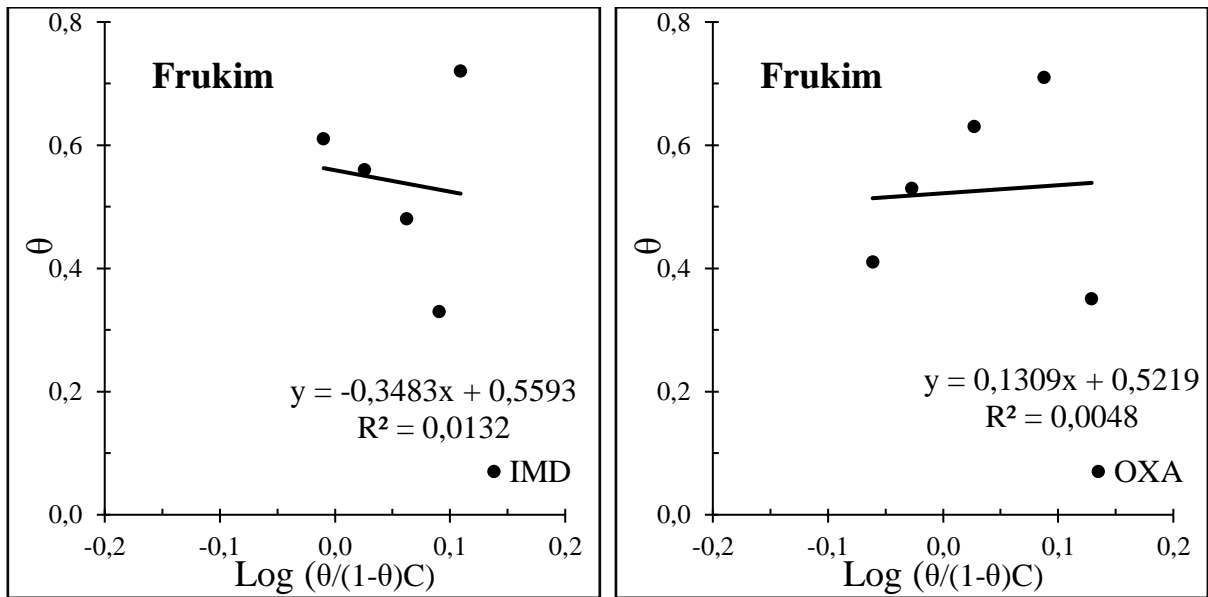
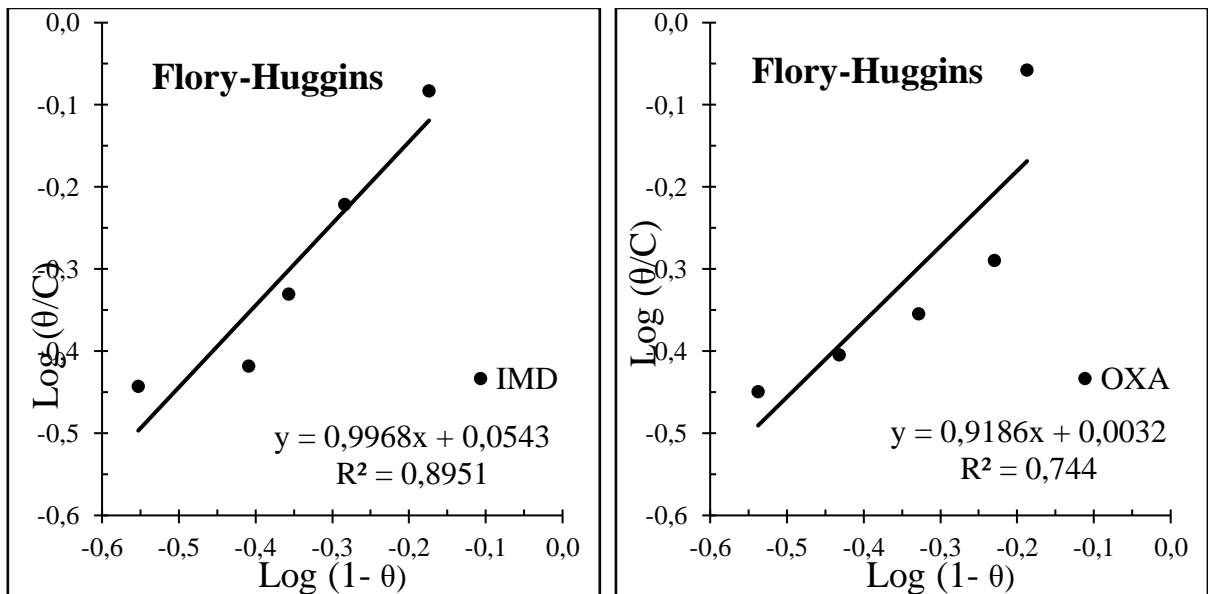


Figura 5.18: Isoterma de Flory-Huggins dos inibidores IMD e OXA e aço SAE 1020.



Nos estudos de isotermas de adsorção de inibidores de corrosão os coeficientes de correlação aceitáveis geralmente estão entre 0,99 e 0,60 (SOUZA and SPINELLI, 2009; AMIN *et al.*, 2008). Nos modelos de isotermas testados todos eles, com exceção do modelo de Frumkin IMD  $R^2 = 0,013$  e OXA  $R^2 = 0,004$ , apresentaram coeficiente de correlação aceitáveis em relação ao sistema estudado.

Dentre os demais modelos o melhor coeficiente de correlação foi alcançado pela isoterma de Langmuir, modelo mais simples e largamente utilizado na literatura para representar sistemas de adsorção de moléculas orgânicas em superfícies metálicas (SOUZA, GONÇALVES and SINELLI 2014; GRANERO *et. al.*, 2009). A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma única molécula (GILEADI, 1993).

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento devido a interações entre as moléculas (DOTTO, *et. al.*, 2011; TORRES *et. al.*, 2016).

A isoterma de Freundlich, a quantidade moléculas adsorvida é a soma de adsorção em todos os sítios da superfície metálica (cada um com energia de ligação), sendo o mais forte sítio de ligação ocupado primeiro, seguido por uma diminuição exponencial da energia de adsorção até a conclusão do processo de adsorção (ZELDOWITSCH, 1934; FOO and HAMED, 2010).

A isoterma de Flory-Huggins, representa o grau de características de cobertura da superfície metálica pelo inibidor (adsorvente), pode expressar a viabilidade e a natureza espontânea de um processo de adsorção (VIJAYARAGHAVAN *et. al.*, 2006)

A partir dos dados obtidos pelo método de regressão linear das isotermas de Langmuir foi possível determinar a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) para IMD e OXA, por conseguinte, a energia livre padrão da reação de adsorção ( $\Delta G^0_{ads}$ ). A energia livre de adsorção foi calculada utilizando a (equação 3.13), seção 3 (revisão bibliográfica) para o processo de adsorção do IMD e OXA no aço carbono SAE 1020.

Os valores encontrados para a variação de energia livre de Gibbs para IMD e OXA foram  $-10,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$  e  $-9,91 \text{ kJ. mol}^{-1}$  respectivamente. De acordo com a literatura valores de  $\Delta G^0_{ads}$  negativos indicam que o processo de adsorção ocorre espontaneamente em substrato metálico. (ZHANG, *et al.*, 2015; CARDOSO, 2005).

De acordo com o valor de  $\Delta G^0_{ads}$  é possível identificar o mecanismo de adsorção, quando  $\Delta G^0_{ads} \leq -20 \text{ kJmol}^{-1}$  fisiosorção e quando  $\Delta G^0_{ads} \leq -40 \text{ kJmol}^{-1}$  quimiosorção, valores dentro deste intervalo são atribuídos a mecanismos mistos de adsorção (RABAB and BADAWEY, 2011; VERMA, SINGH and QURAIISHI, 2016; ITUEM *et. al.*, 2017).

Os valores de  $\Delta G^0_{ads}$  encontrado neste estudo foram menores que  $-20 \text{ kJ/mol}$ , indicando o mecanismo de adsorção é a fisiosorção.

## **5.2 - Estudos eletroquímicos de inibição da permeação de hidrogênio pelos compostos IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>**

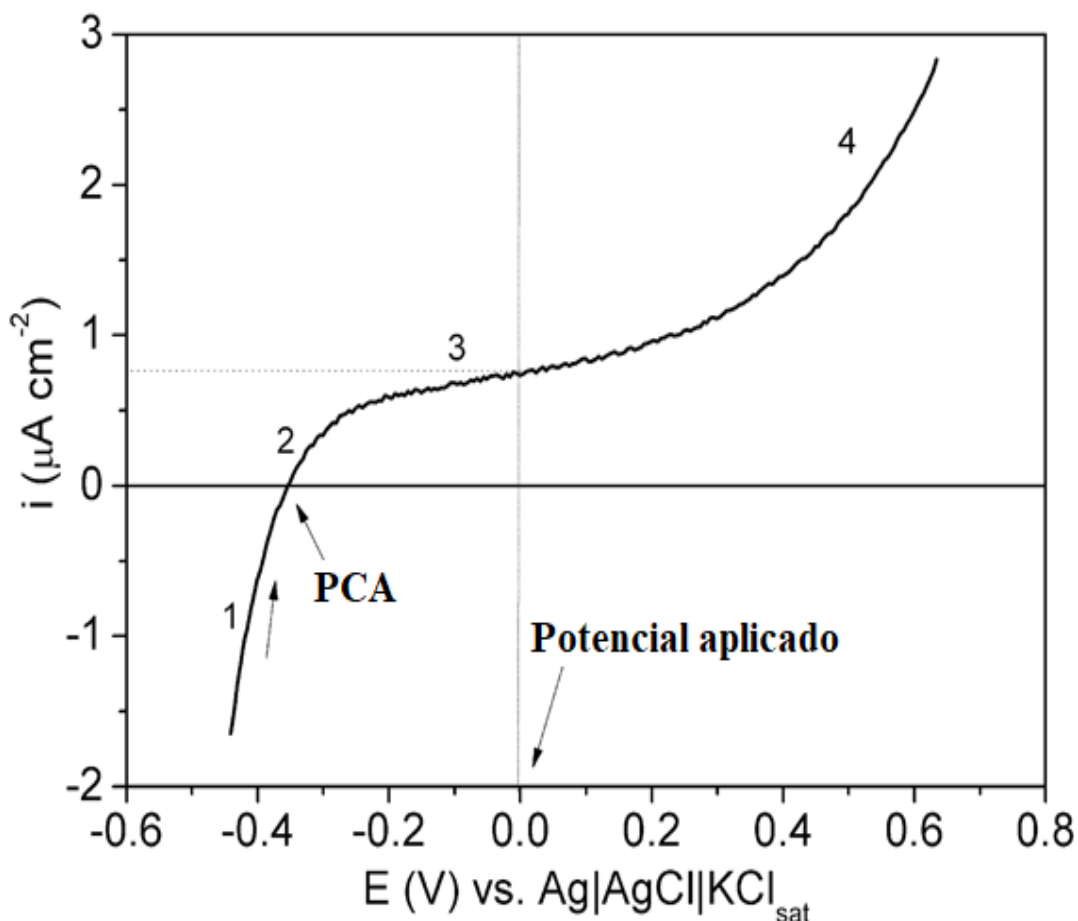
Para facilitar a interpretação dos dados de permeação de hidrogênio, a discussão destes resultados foi dividida em três seções. Na primeira seção é mostrado o ensaio de voltametria linear para encontrar o melhor potencial para detecção do hidrogênio atômico na célula de Devanathan-Stachurski, na segunda seção são mostrados os resultados de permeação durante a geração do hidrogênio atômico pelo processo corrosivo do aço em solução de decapagem sem inibidores e na terceira seção são mostrados os resultados de inibição da permeação de hidrogênio e de corrosão pelos diferentes inibidores.

### **5.2.1 - Determinação do potencial de detecção**

Antes dos ensaios de permeação de hidrogênio, foi avaliado qual seria o melhor potencial de anodização para a formação de um filme de óxido passivante e estável sobre o aço. O objetivo deste procedimento é gerar valores de densidades de corrente de passivação baixas e independentes com o tempo (estacionárias). Com isto, no lado da detecção do hidrogênio atômico, qualquer aumento de densidade de corrente pode ser associado à detecção do hidrogênio (EECKHOUT *et. al.*, 2020).

A seleção do potencial foi obtida por meio da técnica de voltametria linear na velocidade de varredura de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 5.19: Voltametria linear obtida a  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$  para o aço SAE 1020 em solução aquosa de NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .



No voltamograma obtido (Figura 5.19) é possível observar 4 regiões distintas. A região 1 inclui a parte catódica uma vez que a varredura foi iniciada em  $+0,15 \text{ V}$  (vs. PCA) abaixo do potencial em circuito aberto, até o PCA de  $-0,35 \text{ V}$ . A região 2 corresponde à varredura do potencial de corrosão para o potencial em que a densidade de corrente praticamente atingiu um platô. Nesta região, o aço carbono está oxidado e foi observada passivação.

A região 3 se encontra em um potencial mais positivo onde as densidades de corrente aumentam suavemente com valores de aproximadamente  $0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Essa região foi associada a formação do filme passivo de óxido sobre o aço. O processo de dissolução do aço nesta situação ocorre lentamente devido à dificuldade de transportar os íons de ferro através do filme de óxido. Na região 4, em potenciais maiores que  $+0,3 \text{ V}$ , a densidade de corrente aumentou exponencialmente devido ao efeito de transpassivação do aço.

A estrutura do filme de óxido passivo, na composição de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tem sido descrita como um filme de dupla camada de óxidos onde o filme interno fornece proteção contra corrosão do aço e pode atuar também como barreira ao processo de transporte de

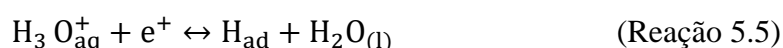
hidrogênio. Embora o filme de óxido funcione como barreira à permeação de hidrogênio, a corrente registrada está associada apenas ao fluxo de hidrogênio. (VECCHI *et. al.*, 2018; EECKHOUT *et. al.*, 2020). Este efeito garante que qualquer tipo de inibição de hidrogênio formado no compartimento de geração de hidrogênio seja associado ao efeito do inibidor de corrosão.

Vecchi e colaboradores (2018), sugeriram um mecanismo de permeação de hidrogênio em filme de óxido. Segundo esses autores, os átomos de hidrogênio reduzem parcialmente a camada de óxido no lado de saída do metal. Devido à polarização anódica, a corrente anódica registrada não é uma medida da oxidação direta do hidrogênio porque há uma reoxidação subsequente que estabelece um mecanismo circular de redução do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) / reoxidação ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (MA *et. al.*, 2021).

O potencial selecionado a partir do voltamograma foi 0,0 V (vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$ ). Neste potencial ocorreu a passivação do aço gerando baixas e estacionárias densidades de corrente.

### 5.2.2 - Geração de hidrogênio atômico

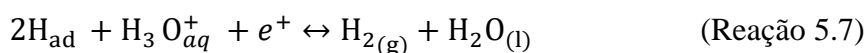
Na figura 5.20 é mostrada curva de permeação de hidrogênio ( $i_p$ ) no aço SAE 1020 com espessura de 1,3 mm em solução aquosa de HCl. Na primeira região (região 1), antes do início da geração de hidrogênio, as densidades de corrente foram associadas as passivações do aço. Em 2h30 min, iniciou-se a geração de hidrogênio com a adição da solução de HCl. A partir da adição da solução de HCl na célula de geração de hidrogênio atômico, em alguns minutos a penetração do hidrogênio atômico no aço se inicia. O possível mecanismo da reação de desprendimento do hidrogênio gasoso e penetração do hidrogênio atômico podem ser descritos na seguinte forma: Nos sítios catódicos, os átomos de hidrogênio adsorvidos são produzidos pela reação de Volmer na superfície do ferro pela redução eletroquímica de íons hidrônio (DAFFT *et. al.*, 1979):



Os átomos de hidrogênio adsorvidos produzidos podem então se combinar para produzir moléculas de  $\text{H}_2$  através da reação química de Tafel:



ou através da reação eletroquímica de Heyrovsky:

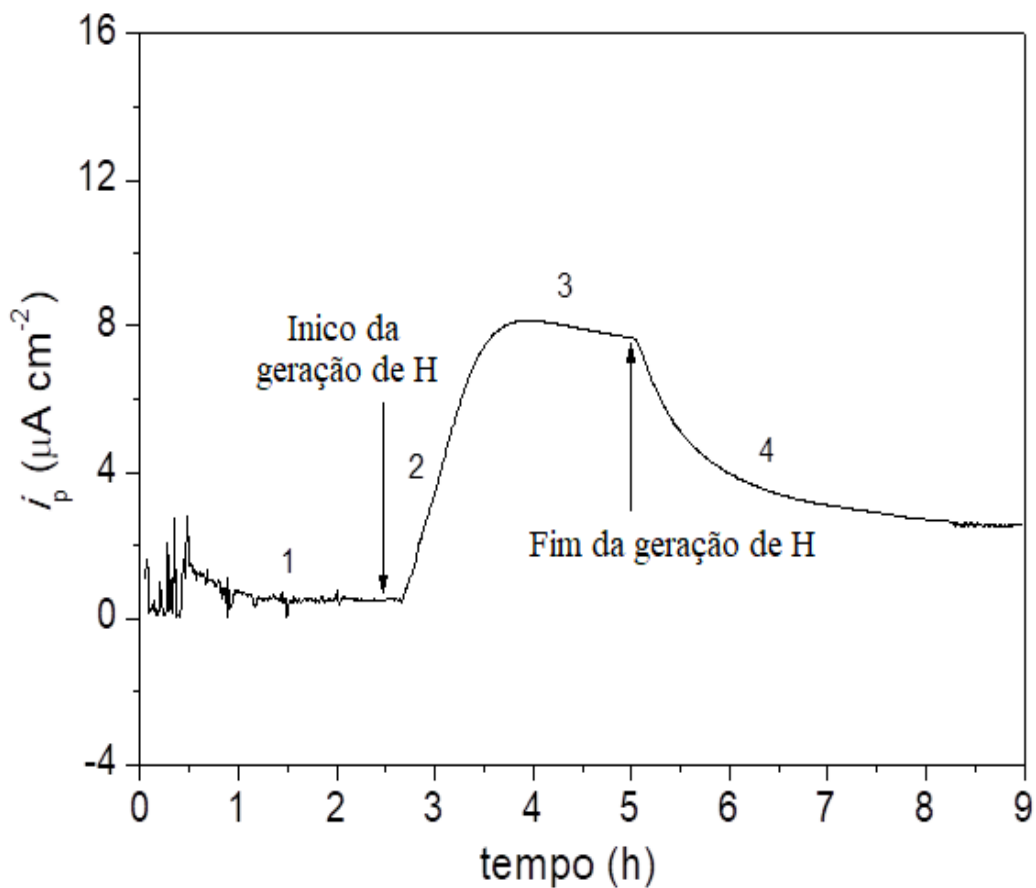


ou podem ser absorvidos pelo aço:



Após 15 min, a densidade da corrente aumentou até atingir o estado estacionário da corrente de permeação,  $i_{pss}$  (região 2). O tempo desse processo transitório foi de aproximadamente 1 hora e 11 minutos. Na região 3 a densidade de corrente era de aproximadamente  $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Para garantir que a densidade de corrente era associada à permeação de hidrogênio, a geração de hidrogênio foi interrompida. Após isso, a densidade de corrente diminuiu exponencialmente em função do tempo, mostrando o efeito da geração de hidrogênio no lado de detecção.

Figura 5.20 - Permeação de hidrogênio em aço SAE 1020 com espessura de 1,3 m



Para determinar o coeficiente de difusão,  $D$ , foi utilizado a equação 5.5.

$$D = 0.5 \cdot \frac{L^2}{\pi^2 \cdot t_b} \quad (\text{Equação 5.5})$$

O intervalo de tempo  $t_b$  refere-se ao momento em que se iniciou a injeção de ácido clorídrico na parte catódica da célula até o momento em que houve aumento da corrente anódica associada com a detecção de hidrogênio. O valor de  $L$  é a espessura da chapa de aço.

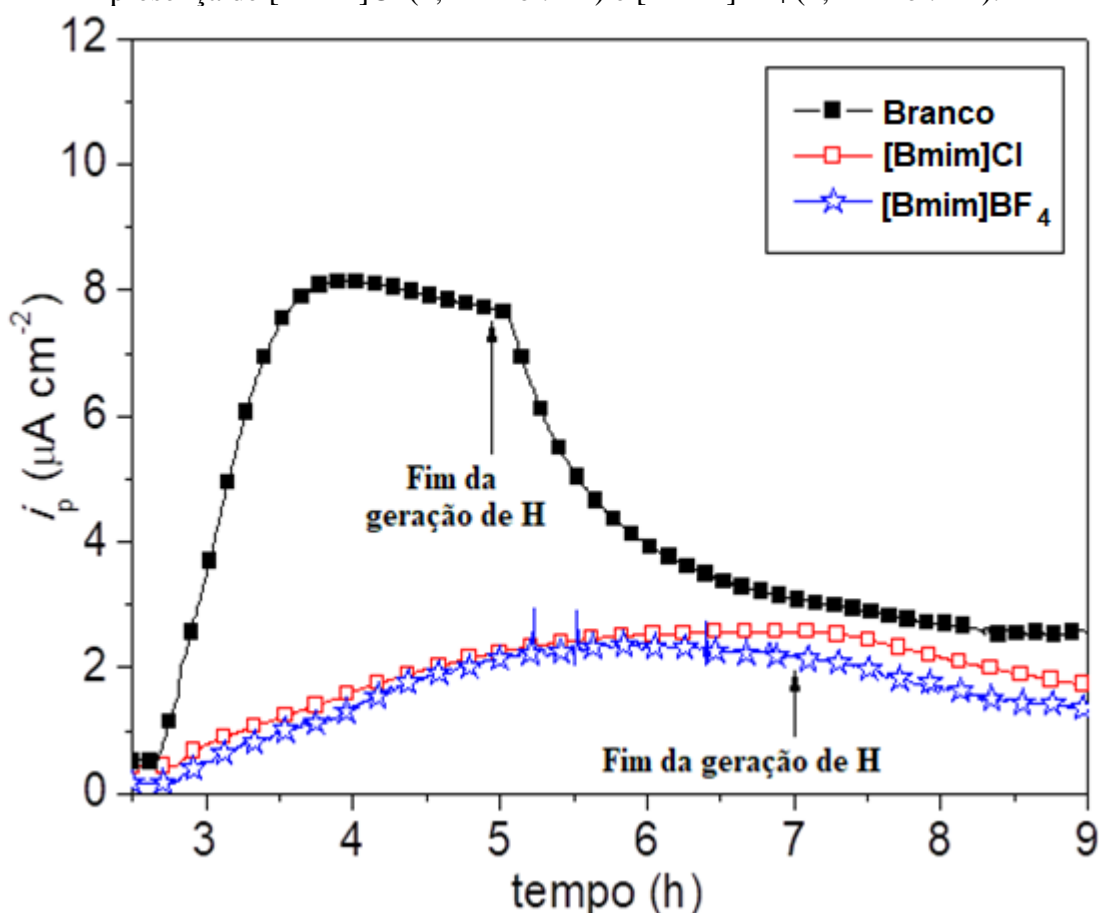
O valor encontrado para o coeficiente de difusão foi de  $9,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valor foi superior ao ferro com alta pureza ( $4,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (ADDACH *et al.*, 2009).

### 5.2.3 - Efeito dos inibidores nas correntes de permeação

As curvas de permeação de hidrogênio para o aço SAE 1020 em HCl  $5,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , na presença de [Bmim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub>, IMD e OXA, na concentração de  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  que em molaridade representam: [Bmim]Cl ( $1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), [Bmim]BF<sub>4</sub> ( $1,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), IMD ( $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e OXA ( $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), são apresentados nas figuras 5.21 e 5.22.

Os intervalos de tempo necessários para atingir as correntes estacionárias são muito semelhantes para os transientes dos dois inibidores de líquidos iônicos (4,5 h), porém estes intervalos de tempo foram maiores do que para aquele do aço imerso na ausência do inibidor (1,5 h). Então, os efeitos de inibição do hidrogênio de permeação foram semelhantes para ambos os inibidores. Após 4 h30min na presença de HCl e inibidores, essas soluções foram removidas, provocando diminuições semelhantes das densidades de corrente.

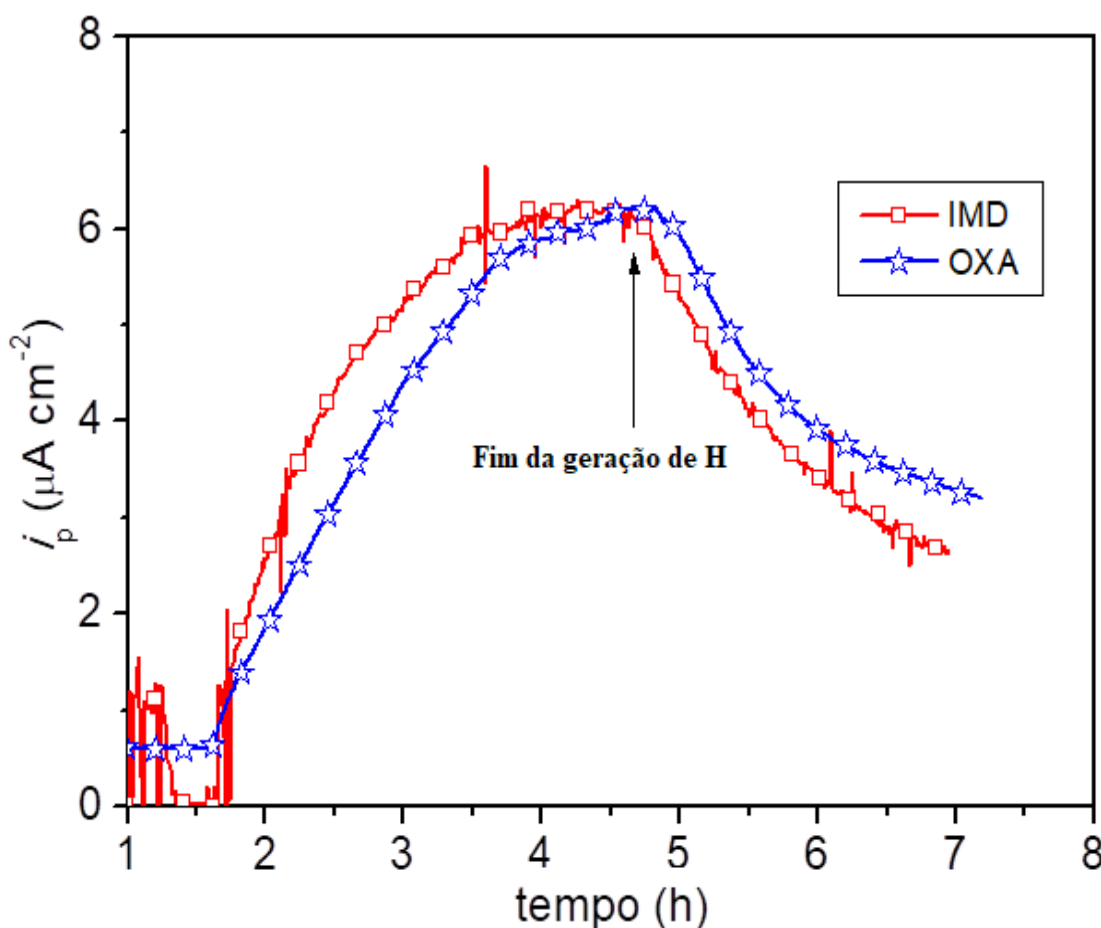
Figura 5.21 - Permeação de hidrogênio no aço SAE 1020 em HCl  $5,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , na ausência e presença de [Bmim]Cl ( $1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e [Bmim]BF<sub>4</sub> ( $1,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).



Na Figura 5.22 são mostradas as curvas de permeação de hidrogênio em aço SAE 1020 em solução aquosa de HCl na presença de 250 mg. L<sup>-1</sup> equivalente à (2,0 mmol L<sup>-1</sup>) de inibidores de IMD e OXA. É possível observar que os tempos necessários para atingir as correntes estacionárias para essas soluções com esses inibidores foram menores (~ 2,5 h) do que as soluções com LIs (~3,5 h).

Os tempos de estabilização foram aproximadamente 1 h maiores do que a amostra sem inibidores. Porém, as correntes estacionárias foram semelhantes às do aço imerso em solução sem inibidores. Conseqüentemente, esses inibidores não protegem o aço carbono contra a penetração do hidrogênio. Após a remoção da solução de HCl, as amostras apresentam decréscimo de  $i_p$  semelhante em função do tempo.

Figura 5.22: Permeação de hidrogênio no aço SAE 1020 em HCl 5,4 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de IMD e OXA (2,0 mmol. L<sup>-1</sup>).



A partir dos valores de  $i_{pss}$  obtidos para as soluções com e sem a presença dos líquidos iônicos, foram determinadas as eficiências de inibição da permeação de hidrogênio  $IE_p$  (%) utilizando a equação 5.6.



$$IE_p (\%) = 100 \left[ (i_p^{ss(o)} - i_p^{ss}) / i_p^{ss(o)} \right] \quad \text{Equação 5.6}$$

onde,  $i_p^{ss(o)}$  e  $i_p^{ss}$  são a correntes de permeação em estado estacionário na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. As eficiências de inibição da permeação de hidrogênio para os LIs (figura 5.21) foi de aproximadamente de 59%. Essas altas eficiências são devidas ao bloqueio dos locais de absorção de hidrogênio por inibidores na superfície do aço.

A presença dos inibidores de IMD e OXA (figura 5.22) em solução pode diminuir os sítios atômicos de hidrogênio no aço, diminuindo assim a permeação de hidrogênio. Por outro lado, a presença do inibidor na superfície diminui a probabilidade de se encontrar um par de hidrogênio adsorvido em locais de formação do gás hidrogênio, facilitando a permeação do hidrogênio (AMOKRANE *et. al.*, 2007). Conseqüentemente, os efeitos líquidos da permeação de hidrogênio por estes inibidores são nulos.

#### 5.2.4 - Ensaios de Perda de Massa

Antes e após os ensaios de permeação de hidrogênio no aço por 4h30min, as amostras foram pesadas. A partir destes resultados foram determinadas também as eficiências de inibição da corrosão (Figuras 5.23 e 5.24).

Figura 5.23: Perda de massa do aço SAE 1020 polido e imerso por 4,5 h. em HCl 5,4 mol. L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de [Bmim]Cl (1,4 mmol. L<sup>-1</sup>) e [Bmim]BF<sub>4</sub> (1,1 mmol. L<sup>-1</sup>).

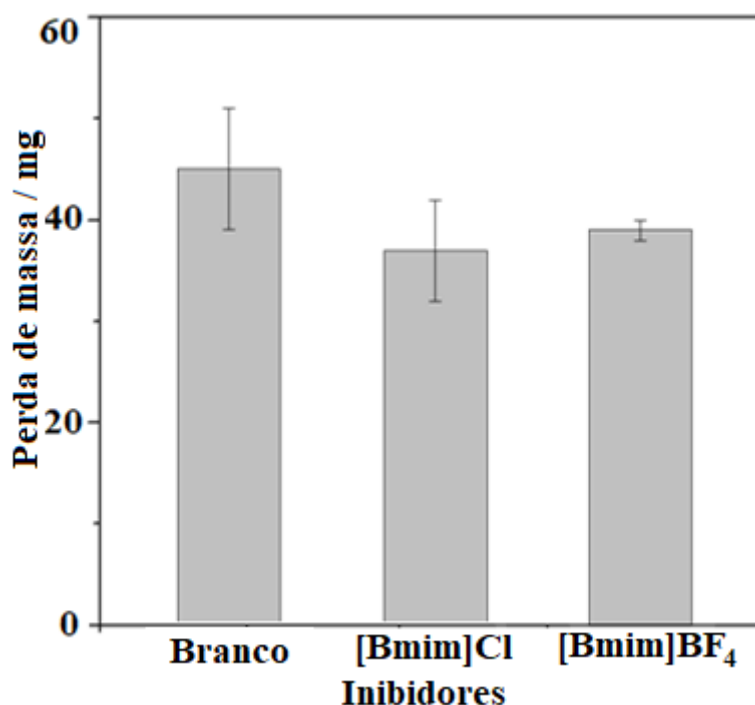
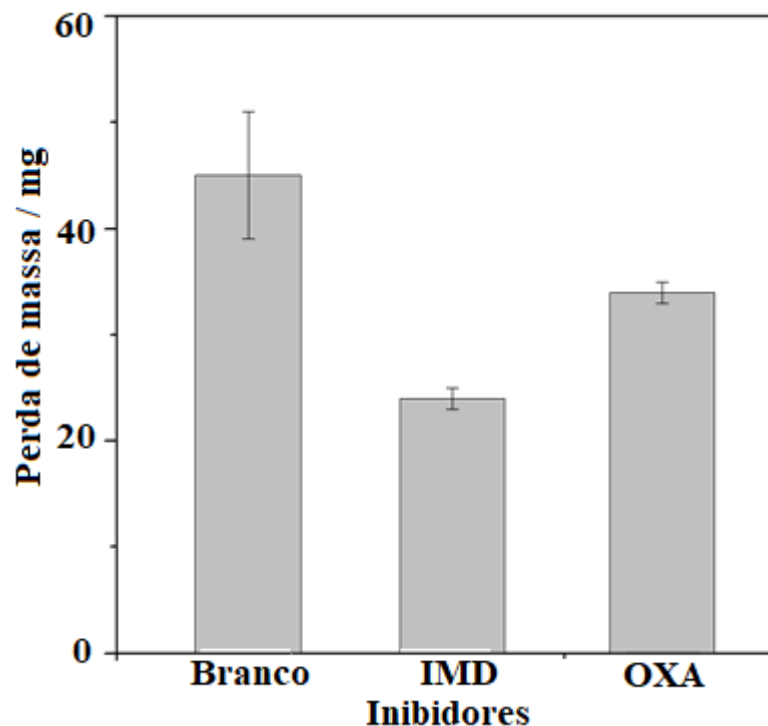


Figura 5.24: Perda de massa do aço SAE 1020 polido e imerso por 4 horas e 30 min em HCl 5,4 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de IMD e OXA em concentração de 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>.



Na figura 5.23 é possível observar que os valores de perda de massa diminuem na presença do inibidor (VERMA *et. al.*, 2019). O inibidor [Bmim]Cl provocou perda de massa de aço ligeiramente menor do que aquele imerso em solução com [Bmim]BF<sub>4</sub>.

O inibidor IMD provocou perda de massa no aço inferior ao inibidor OXA (figura 5.24). A inibição da perda de massa por todos os inibidores segue a sequência: [Bmim]BF<sub>4</sub> > [Bmim]Cl > OXA > IMD.

As eficiências de inibição de corrosão determinadas para os inibidores [Bmim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub> foram de aproximadamente 18% (figura 5.23), para as amostras de IMD e OXA (figura 5.24) foi de 46,7% e 24,4%, respectivamente. Contudo, como visto nos ensaios de permeação de hidrogênio, uma maior eficiência de inibição de corrosão não pode garantir a maior inibição de permeação de hidrogênio no aço.

### 5.3 - Estudos teóricos de inibição pelos compostos IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>

Utilizou-se o software Gaussian 09 W para otimizar as estruturas das moléculas estudadas. As figuras 5.25 a 5.28 apresentam as estruturas otimizadas dos compostos

estudados como inibidores de corrosão: IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>, conformeros de menor energia.

Figura 5.25: Estrutura otimizada da 2- nitrometileno - imidazolidina (IMD).

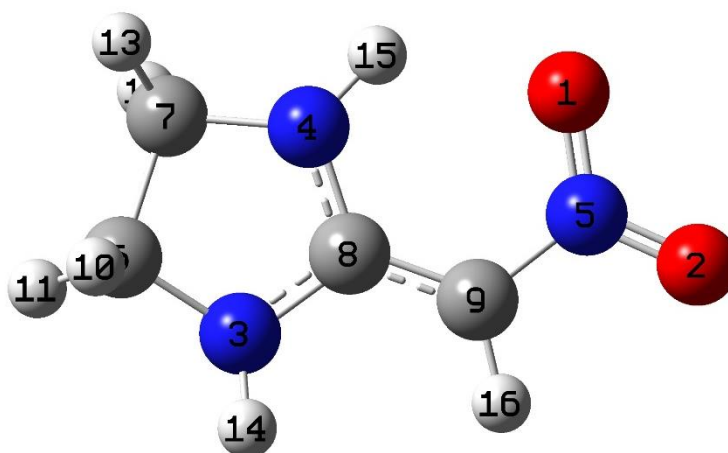


Figura 5.26: Estrutura otimizada da 2 - nitrometileno - oxazolidina (OXA).

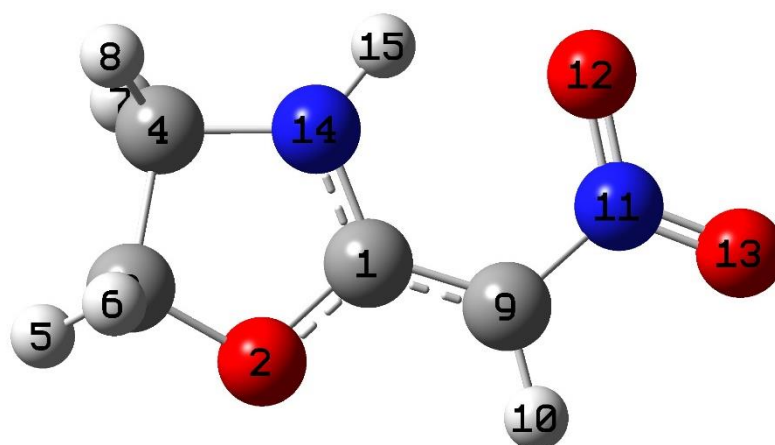


Figura 5.27: Estrutura otimizada do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim]Cl.

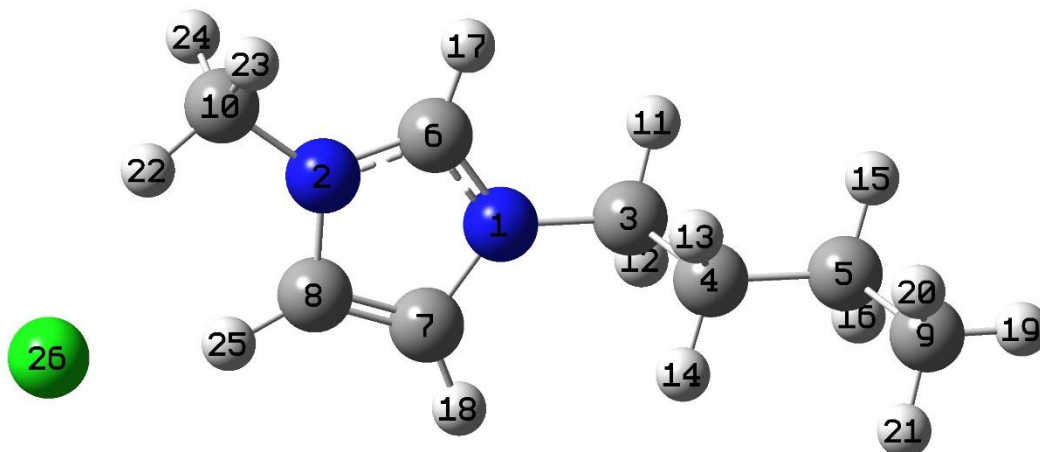
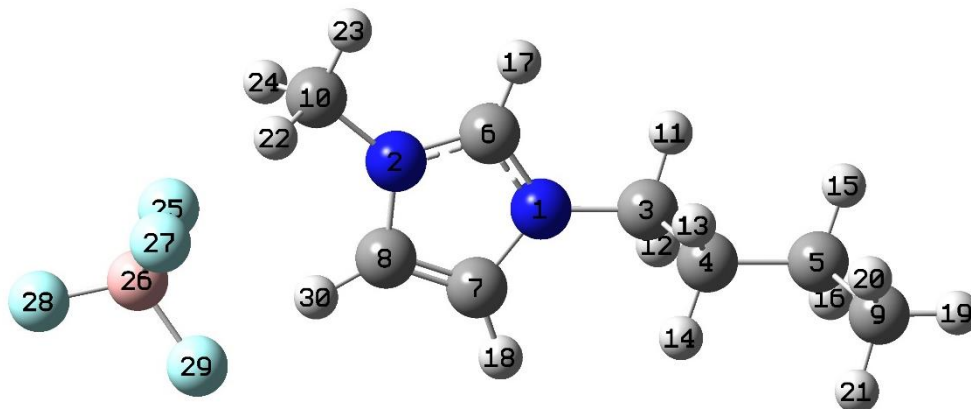


Figura 5.28: Estrutura otimizada do Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolina. [Bmim]BF<sub>4</sub>.



As moléculas foram otimizadas e as tabelas em anexo: 8.1, 8.3, 8.5 e 8.7 apresentam os comprimentos de ligações encontrados em todas as otimizações realizadas, e as tabelas em anexo: 8.2, 8.4, 8.6 e 8.8 apresentam os valores dos principais ângulos de ligação obtidos nas otimizações. Também foram calculados a energia absoluta HF ou a função de onda Hartree-Fock, um método aproximativo que representa a natureza do estado fundamental da molécula em sua estrutura mais estável, (estrutura de menor energia).

Os principais comprimentos e ângulos de ligação para as estruturas otimizadas de IMD e OXA foram comparados com valores relatados experimentalmente na literatura por SUN e colaboradores (2010), que estudaram a molécula 1- (4-metoxifenil) imidazolidina- 2,4-diona com a análise de difração de raios-X.

Os comprimentos das ligações C-C e C-N encontram-se na faixa de 1,541-1,543 Å e 1,476-1,479 Å, respectivamente. Os comprimentos de ligação C-O variaram de 1,436 a 1,463 Å, o comprimento de ligação N = O foi de 1,227 Å e o ângulo de ligação N4-C7-C6 foi de 103,86 Å, os valores encontrados neste trabalho apresentam diferenças inferiores a 1% quando comparados aos valores relatados na literatura (SUN *et al.*, 2010; TALHI *et al.*, 2011).

Os principais comprimentos e ângulos de ligação para as estruturas otimizadas de [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> foram comparados com valores relatados na literatura por FARMANZADEH, SOLTANABADI and YEGANEHI, (2013), que estudam as propriedades geométricas e eletrônicas do líquidos iônicos monocatiônicos 1-hexil-3-metilimidazólio, dentre eles estudaram o ([C 6 (mim)] Cl e ([C 6 (mim)]Br, utilizando a teoria do funcional de densidade (TFD).

Os cálculos das propriedades eletrônicas e otimização de geometria foram realizados no método híbrido de três parâmetros de Becke com correlação LYP (B3LYP) utilizando o funcional 6-311 ++ G \*\* e conjunto de bases DGDZVP54 (FARMANZADEH, SOLTANABADI and YEGANEHI, 2013).

Os comprimentos de ligações N1-C6, N2-C6 e C7-C8 do anel imidazol apresentaram valores médios de 1,340 Å, 1,338 Å e 1,365 Å [Bmim]Cl e 1,340 Å, 1,337 Å e 1,364 Å [Bmim]BF<sub>4</sub> respectivamente, o comprimento do ângulo N1-C6-N2 apresentou o valor médio de 108,66 Å [Bmim]Cl e 108,82 Å [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Na literatura os comprimentos de ligações N1-C6, N2-C6 e C7-C8 do anel imidazol apresentaram valores de 1,337 Å, 1,339 Å e 1,361 Å respectivamente e ângulo de ligação N1-C6-N2 apresentou o valor de 108,0 Å, todos os valores encontrados neste trabalho apresentam diferenças inferiores a 1% quando comparados aos valores relatados na literatura (FARMANZADEH, SOLTANABADI and YEGANEHI, 2013; BOES, 2005).

Comparando os resultados encontrados de comprimento de ligação e ângulos entre os mesmos átomos é possível verificar que não apareceram valores discrepantes, todos apresentaram baixa variação, menor de 2%, confirmando que os funcionais, B3LYP e BPW91 e conjunto de bases 6-311G(d, p) e DEF2TZVP modelam com fidelidade a molécula estudada.

Os cálculos de frequência comprovaram que as estruturas estão com seus valores energéticos no mínimo com a energia real revelada pela falta de valores imaginários nos cálculos do número de onda, os anéis de imidazólio apresentam uma estrutura plana. Os

comprimentos e ângulos de ligação calculados reproduzem a geometria experimental (MASAMICHI *et al.*, 2006).

A interação molecular entre os orbitais *HOMO* (orbital molecular mais alto ocupado) e *LUMO* (menor orbital molecular desocupado) das espécies que reagem são responsáveis pela reatividade do inibidor com a superfície metálica segundo a teoria orbital molecular (TOM).

A energia do *HOMO* está diretamente relacionada ao potencial de ionização e a susceptibilidade da molécula doar elétrons. A energia do *LUMO* está diretamente relacionada à afinidade eletrônica e a susceptibilidade da molécula de aceitar elétrons (XIA *et al.*, 2008, ARROIO, 2010).

A utilização de moléculas como inibidor de corrosão é consequência da transferência de elétrons entre molécula / superfície, na interface metal solução. As figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam as distribuições (a) *HOMO* e (b) *LUMO*, foram geradas superfícies de contorno Kohn-Sham para os funcionais, B3LYP e BPW91 e conjunto de bases 6-311G(d, p) e DEF2TZVP, tanto em meio gás quanto em de solvente HCl, obtendo-se distribuições semelhantes mesmo com as mudanças de funcionais, meios e bases.

Os resultados obtidos neste estudo não apresentam diferenças significativas entre os diferentes funcionais e bases utilizados desta forma foi apresentado apenas uma superfície de contorno para cada distribuição, sendo a distribuição *HOMO* apresenta as superfícies de Kohn-Sham na cor verde e *LUMO* na cor vermelha.

Figura 5.29: Superfície de contorno Kohn-Sham da IMD otimizada na fase gás  
(a) *HOMO* e (b) *LUMO*

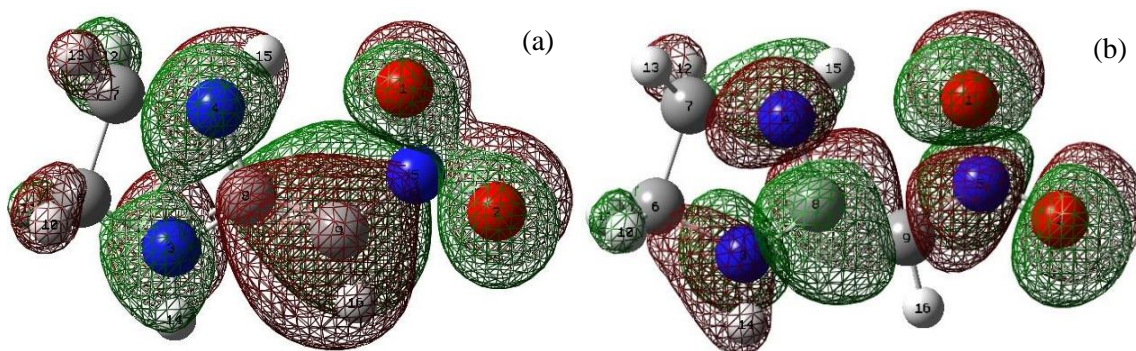


Figura 5.30: Superfície de contorno Kohn-Sham da OXA otimizada na fase gás  
(a) *HOMO* e (b) *LUMO*



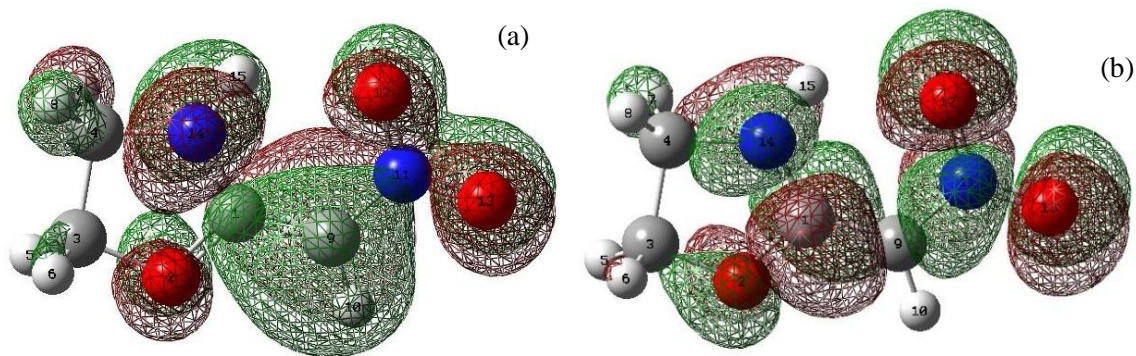


Figura 5.31: Superfície de contorno Kohn-Sham da [Bmim]Cl otimizada na fase gás  
(a) *HOMO* e (b) *LUMO*

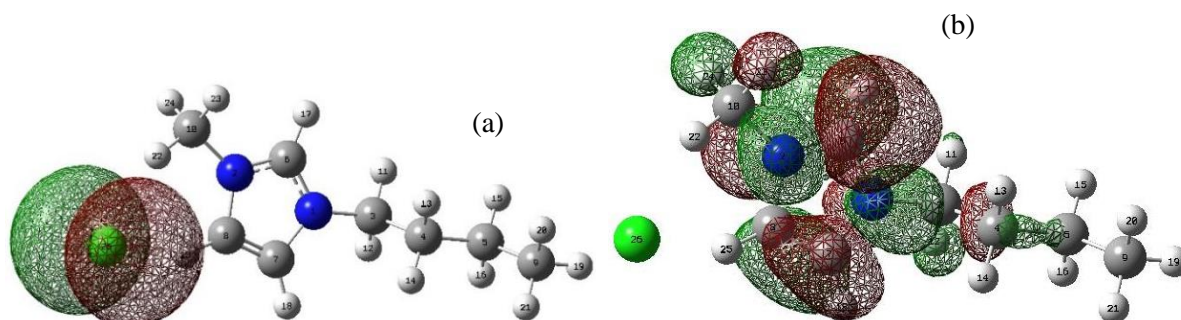
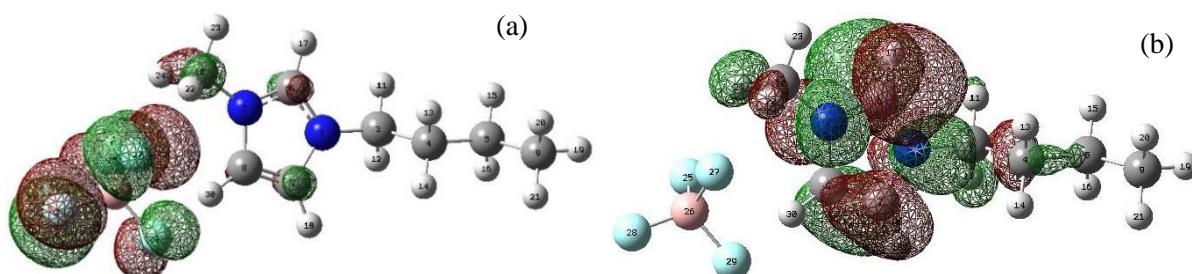


Figura 5.32: Superfície de contorno Kohn-Sham da [Bmim]BF<sub>4</sub> otimizada na fase gás  
(a) *HOMO* e (b) *LUMO*



Nas moléculas de IMD e OXA (figuras 5.29 e 5.30) observou-se que a densidade do *HOMO*, está distribuído ao longo da molécula, demonstrando que a molécula tem alta capacidade de interagir com a superfície metálica como doadora de elétrons e acomodar esta perda eletrônica ao longo de toda molécula suportando e deslocalizando a perda a estabilidade

estrutural. Em relação ao *LUMO* a densidade eletrônica está localizada prioritariamente próxima aos átomos de oxigênio e nitrogênio, compostos mais eletronegativos ratificando a importância de heteroátomos no processo de inibição de corrosão.

A principal diferença entre os orbitais das moléculas IMD e OXA (figuras 5.29 e 5.30) está nos orbitais deslocalizados entre os átomos N3 e N4 do heterociclo, possibilitando a detecção de efeitos devido à alteração do heteroátomo. No caso do IMD, o *HOMO* apresentou a maior distribuição onde encontram-se deslocalizada a densidade eletrônica característica de um modelo de ressonância nas ligações C8-C9 e N3-N4.

Nas moléculas [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> (figuras 5.31 e 5.32), observou-se que a densidade de elétrons do *HOMO* está concentrada em torno dos heteroátomos, Cl da molécula [Bmim]Cl (VERMA *et al.*, 2019) e nos átomos de Flúor do ligante [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, da molécula [Bmim]BF<sub>4</sub> aumentando a possibilidade de compartilhar os pares de elétrons livres desses átomos com os átomos de ferro formando um filme protetor (HSISSOU, 2020).

O *HOMO* é levemente deslocado sobre o anel de cátions imidazólio e apresenta caráter  $\pi$  entre os orbitais atômicos p dos átomos de carbono e entre os orbitais atômicos p dos átomos de nitrogênio. Por outro lado, o *LUMO* apresenta um caráter  $\pi^*$  entre os orbitais p do átomo de carbono (WU *et al.*, 2017).

A densidade de eletrônica do *LUMO* está distribuída principalmente nos heteroátomos e duplas ligações do anel imidazólio, melhores candidatos a sítios aceitadores de elétrons da estrutura molecular, ratificando a importância dos heteroátomos e insaturações como responsáveis em acomodar e deslocalizar cargas eletrônicas sem perder estabilidade estrutural. (BERISHA, *et. al.* 2015).

Os estudos dos orbitais moleculares são uma importante ferramenta para elucidar melhor o processo de adsorção do composto com a superfície metálica, podendo existir interações de elétrons do metal com os orbitais moleculares do inibidor, interação de retro doação (BEREKET, 2002).

As moléculas IMD e OXA (figuras 5.29 e 5.30) apresentam comportamentos similares em relação as distribuições *HOMO* e *LUMO*, distribuindo as densidades eletrônicas ao longo de toda a molécula, no caso das moléculas [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> (figuras 5.31 e 5.32), a densidade eletrônica não foi distribuída ao longo da ramificação 1-butyl, concentrando-se apenas nos heteroátomos e no ciclo imidazol.

A energia do *HOMO*, é fundamental na previsão de parâmetros como: a capacidade de doação de elétrons, energia de ionização e afinidade eletrônica, em contrapartida a energia de



*LUMO*, determina a eletronegatividade, a afinidade eletrônica e o índice de eletrofilicidade (EL AOUFIR *et al.*, 2020; BERISHA *et al.*, 2015).

Os parâmetros eletrônicos são um dos principais fatores que governam a interação molécula - receptor. Neste sentido, o mapa de potencial eletrostático (MPE) molecular pode ser uma abordagem alternativa com o intuito de compreender a contribuição eletrostática destes derivados (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2016).

O mapa do potencial eletrostático (MPE) reflete a distribuição da densidade eletrônica dentro da molécula, onde a região em vermelho indica uma alta densidade de elétrons e a azul indica uma concentração mínima de elétrons (OBOT *et al.*, 2015)

Foram gerados MPEs para os funcionais, B3LYP e BPW91 e conjunto de bases 6-311G(d, p) e DEF2TZVP, tanto em meio gás quanto em solvente HCl, obtendo-se distribuições semelhantes mesmo com as mudanças de funcionais e bases, as figuras 5.33 e 5.34 apresentam o MPE para cada molécula otimizada, sendo a figura 5.33 (a) IMD e (b) OXA e a figura 5.34 (a) [Bmim]Cl e (b) [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Figura 5.33: Mapa de potencial eletrostático (MPE), (a) IMD e (b) OXA.

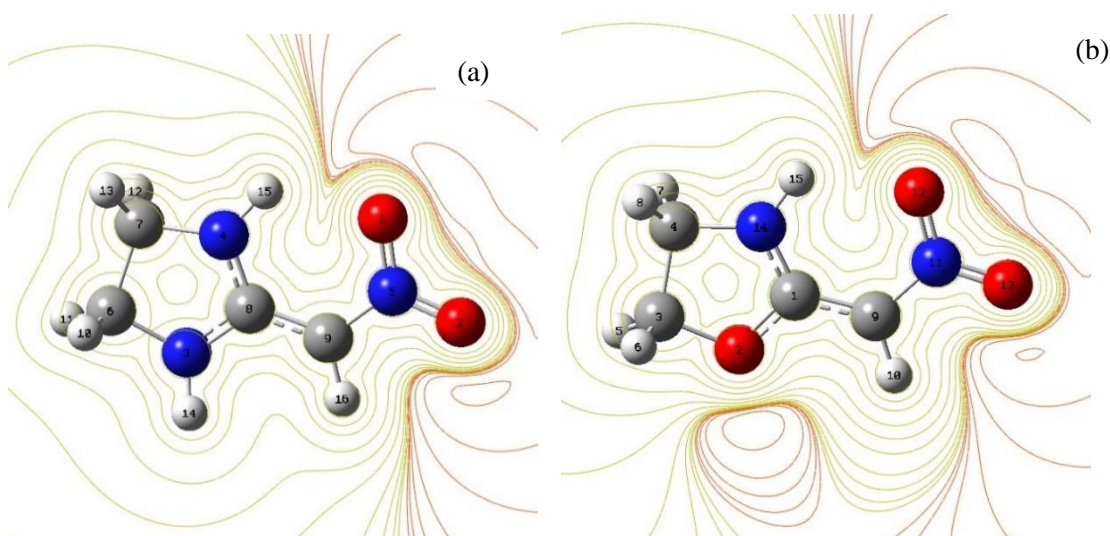
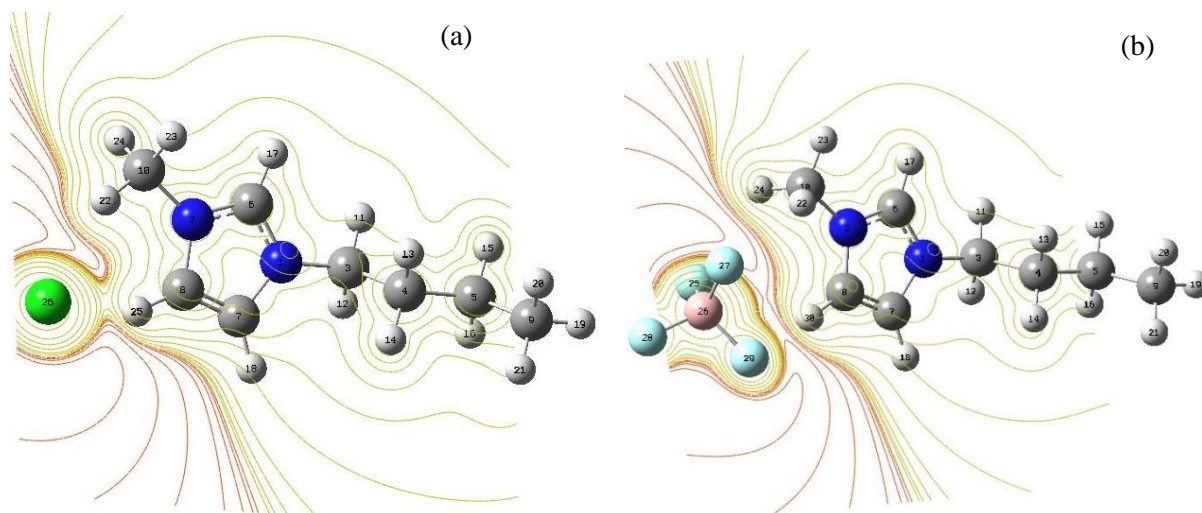


Figura 5.34: Mapa de potencial eletrostático (MPE), (a) [Bmim]Cl e (b) [Bmim]BF<sub>4</sub>.



Pode-se observar nas figuras 5.33 e 5.34 que os heteroátomos (O) IMD, (O) OXA, (Cl) [Bmim]Cl e (F) [Bmim]BF<sub>4</sub> apresentam-se como os principais sítios de adsorção entre a molécula e a superfície metálica, representadas pela coloração vermelha. Observa-se que a região das moléculas de potencial negativo é justamente a localização dos átomos que apresentaram uma carga mais negativa obtida pela distribuição das cargas de Mulliken. Assim, a área contendo O, Cl e F são provavelmente os principais sítios ativos de adsorção.

É importante notar que energias dos orbitais de fronteira, fornecem informações essenciais sobre o desempenho de inibição de corrosão de substâncias orgânicas em superfícies metálicas (El-HAJJAJI *et. al.* 2018). Com o objetivo de avaliar as moléculas estudadas e verificar se as mesmas podem ser aplicadas como inibidor de corrosão em meio ácido, foram realizados cálculos dos parâmetros quânticos que se derivam das energias dos orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*.

Com o objetivo de avaliar as moléculas estudadas e verificar se as mesmas podem ser aplicada como inibidor de corrosão em meio ácido foram realizados cálculos dos parâmetros quânticos: potencial de Ionização (I) (equação 4.3), afinidade eletrônica (A) (equação 4.4), eletronegatividade ( $\chi$ ) (equação 4.5), dureza ( $\eta$ ) (equação 4.6), potencial químico ( $\mu$ ) (equação 4.7), índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) (equação 4.8), elétrons recebidos ( $\Delta N$ ) (equação 4.9) e retro doação ( $\Delta E$ ) (equação 4.10). As propriedades químicas quânticas calculadas são apresentadas nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10.

Tabela 5.7: Parâmetros quânticos calculados para a molécula de IMD.

Parâmetros	B3LYP				BPW91				Média	Desvio padrão
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP			
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl		
$E_{HOMO}$ (eV)	-6,19	-6,27	-6,19	-6,42	-5,29	-5,38	-5,41	-5,51	-5,85	0,44
$E_{LUMO}$ (eV)	-1,27	-1,50	-1,27	-1,68	-1,98	-2,19	-2,11	-2,34	-1,83	0,40
$\Delta E$ (eV)	4,92	4,77	4,92	4,74	3,31	3,19	3,29	3,17	4,03	0,80
IE (energia de ionização) (eV)	6,19	6,27	6,19	6,42	5,29	5,38	5,41	5,51	5,85	0,44
EA (afinidade eletrônica) (eV)	1,27	1,50	1,27	1,68	1,98	2,19	2,11	2,34	1,83	0,40
$\chi$ (eletronegatividade) (eV)	3,73	3,89	3,73	4,05	3,64	3,79	3,76	3,93	3,77	0,12
$\eta$ (dureza) (eV)	2,46	2,38	2,46	2,37	1,65	1,59	1,65	1,59	2,01	0,40
$\omega$ (índice de eletrofilicidade)	2,82	3,17	2,82	3,46	4,00	4,50	4,29	4,86	3,73	0,73
$\mu$ (D)	8,06	11,44	8,06	12,20	7,93	11,25	8,15	11,94	9,70	1,85
$\Delta N$ (e) (elétrons transferidos) Fe 110	0,22	0,20	0,22	0,16	0,36	0,32	0,32	0,28	0,25	0,07
$\Delta E$ Retro Doação (eV)	0,62	0,60	0,62	0,59	0,41	0,40	0,41	0,40	0,50	0,10

Tabela 5.8: Parâmetros quânticos calculados para a molécula de OXA.

Parâmetros	B3LYP				BPW91				Média	Desvio Padrão
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP			
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl		
$E_{HOMO}$ (eV)	-6,56	-6,56	-6,65	-6,70	-5,61	-5,66	-5,72	-5,78	-6,17	0,47
$E_{LUMO}$ (eV)	-1,75	-1,75	-1,69	-1,92	-2,27	-2,45	-2,39	-2,58	-2,09	0,34
$\Delta E$ (eV)	4,81	4,96	4,78	3,34	3,21	3,33	3,20	3,20	3,34	0,78
IE (energia de ionização) (eV)	6,56	6,56	6,65	6,70	5,61	5,66	5,72	5,78	6,17	0,47
EA (afinidade eletrônica) (eV)	1,75	1,75	1,69	1,92	2,27	2,45	2,39	2,58	2,09	0,34
$\chi$ (eletronegatividade) (eV)	4,16	4,16	4,17	4,31	3,94	4,06	4,05	4,18	4,16	0,10
$\eta$ (dureza) (eV)	2,41	2,40	2,48	2,39	1,67	1,61	1,67	1,60	2,03	0,39
$\omega$ (índice de eletrofilicidade)	3,59	3,59	3,50	3,88	4,64	5,12	4,93	5,47	4,26	0,74
$\mu$ (D)	10,67	10,67	7,85	11,34	7,44	10,49	7,62	11,07	10,58	1,58
$\Delta N$ (e) (elétrons transferidos) Fe 110	0,14	0,14	0,13	0,11	0,26	0,24	0,23	0,20	0,17	0,06
$\Delta E$ Retro Doação (eV)	0,60	0,60	0,62	0,60	0,42	0,40	0,42	0,40	0,51	0,10

Tabela 5.9: Parâmetros quânticos calculados para as moléculas de [Bmim]Cl.

Parâmetros	B3LYP				BPW91				Média	Desvio padrão
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP			
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl		
$E_{HOMO}$ (eV)	-4,76	-6,77	-4,66	-6,52	-3,87	-5,79	-3,78	-5,48	-5,12	1,05
$E_{LUMO}$ (eV)	-1,73	-1,01	-1,68	-1,03	-2,41	-1,71	-2,32	-1,81	-1,72	0,48
$\Delta E$ (eV)	3,04	5,75	2,98	5,49	1,46	4,08	1,46	3,67	3,35	1,51
IE (energia de ionização) (eV)	4,76	6,77	4,66	6,52	3,87	5,79	3,78	5,48	5,12	1,05
EA (afinidade eletrônica) (eV)	1,73	1,01	1,68	1,03	2,41	1,71	2,32	1,81	1,72	0,48
$\chi$ (eletronegatividade) (eV)	3,25	3,89	3,17	3,78	3,14	3,75	3,05	3,64	3,44	0,32
$\eta$ (dureza) (eV)	1,52	2,88	1,49	2,74	0,73	2,04	0,73	1,83	1,68	0,75
$\omega$ (índice de eletrofilicidade)	3,47	2,63	3,37	2,60	6,77	3,45	6,37	3,62	3,46	1,51
$\mu$ (D)	17,57	23,53	16,41	22,92	16,85	20,29	16,09	22,85	18,93	2,99
$\Delta N(e)$ (elétrons transferidos) Fe 110	0,52	0,16	0,55	0,19	1,15	0,26	1,21	0,32	0,42	0,39
$\Delta E$ Retro Doação (eV)	0,38	0,72	0,37	0,69	0,18	0,51	0,18	0,46	0,42	0,19

Tabela 5.10: Parâmetros quânticos calculados para as moléculas de [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Parâmetros	B3LYP				BPW91				Média	Desvio padrão
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP			
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl		
$E_{HOMO}$ (eV)	-7,81	-7,69	-8,07	-7,74	-6,08	-6,69	-6,32	-6,91	-7,30	0,71
$E_{LUMO}$ (eV)	-1,76	-0,91	-1,91	-1,02	-2,53	-1,66	-2,65	-1,83	-1,79	0,58
$\Delta E$ (eV)	6,05	6,78	6,15	6,72	3,56	5,03	3,67	5,08	5,57	1,19
IE (energia de ionização) (eV)	7,81	7,69	8,07	7,74	6,08	6,69	6,32	6,91	7,30	0,71
EA (afinidade eletrônica) (eV)	1,76	0,91	1,91	1,02	2,53	1,66	2,65	1,83	1,79	0,58
$\chi$ (eletronegatividade) (eV)	4,79	4,30	4,99	4,38	4,30	4,17	4,49	4,37	4,37	0,26
$\eta$ (dureza) (eV)	3,03	3,39	3,08	3,36	1,78	2,52	1,84	2,54	2,78	0,59
$\omega$ (índice de eletrofilicidade)	3,79	2,72	4,05	2,85	5,21	3,46	5,48	3,75	3,77	0,93
$\mu$ (D)	18,44	22,58	18,99	25,75	18,33	20,66	18,82	25,27	19,83	2,87
$\Delta N(e)$ (elétrons transferidos) Fe 110	0,01	0,08	-0,03	0,07	0,14	0,13	0,09	0,09	0,08	0,05
$\Delta E$ Retro Doação (eV)	0,76	0,85	0,77	0,84	0,44	0,63	0,46	0,64	0,70	0,15

A energia *HOMO* está associada à capacidade de doação de elétrons de uma molécula, um alto valor de *E<sub>HOMO</sub>* indicou a tendência da molécula de doar elétrons para um aceptor apropriado com orbital molecular vazio de menor energia (OBOT, MACDONALD and GASEM, 2015). À medida que  $\Delta E$  diminui, a reatividade da molécula aumenta levando ao

aumento da eficiência de inibição. O alto valor do momento de dipolo provavelmente aumenta a adsorção entre o composto químico e a superfície do metal.

Os valores médios de *EHOMO* (Tabelas 5.7 a 5.10) estão relacionados com a energia essencial para remover um elétron do um átomo (RADHI *et al.*, 2020) logo quanto menor for o valor de (IE) e *EHOMO* maiores chances da molécula interagir com a superfície metálica, pode-se elaborar a seguinte ordem de moléculas com melhores condições de inibir os processos corrosivos [Bmim]Cl (-5,12 eV) > IMD (-5,85 eV) > OXA (-6,17 eV) > [Bmim]BF<sub>4</sub> (-7,30 eV).

Os valores médios de *ELUMO* (Tabelas 5.7 a 5.10) estão relacionados com a capacidade da molécula em aceitar um elétron (RADHI *et al.*, 2020) logo quanto maior for o a *ELUMO* maior será a capacidade da molécula interagir com a superfície metálica, pode-se elaborar a seguinte ordem de moléculas com melhores condições de inibir os processos corrosivos OXA (-2,09 eV) > IMD (-1,83 eV) > [Bmim]BF<sub>4</sub> (-1,79 eV) > [Bmim]Cl (-1,72 eV).

A diferença energética entre *HOMO* e *LUMO* são parâmetros químicos quânticos normalmente correlacionados com a reatividade molecular, polarizabilidade e a “dureza” da molécula (ZHAO *et al.*, 2014). O valor do  $\Delta E$  está relacionado com a dureza, isto é quanto maior o  $\Delta E$ , maior será a dureza e, menor será o número de elétrons transferidos  $\Delta N$ , em contrapartida aumenta a possibilidade de transferência de elétrons pelo processo de retro doação, inibidor aceitar elétrons provenientes da superfície metálica.

Quanto menor o valor de energia de  $\Delta E$ , possibilita maior interação entre o metal e o inibidor e, portanto, melhor eficiência de inibição (YADAV, *et al.*, 2013 e 2016), de acordo com este parâmetro os inibidores que possuem menor valor médio de  $\Delta E$  (Tabelas 5.14 a 5.17) apresentando maior capacidade doadora obedecem a seguinte ordem: OXA (3,34 eV) > [Bmim]Cl (3,35 eV) > IMD (4,03 eV) > [Bmim]BF<sub>4</sub> (5,57 eV).

A dureza ( $\eta$ ) e  $\Delta E$  de energia são parâmetros importantes utilizados para descrever a reatividade da molécula. Com base na teoria HSAB (Ácido e base duro e macio) (PEARSON, 1988), as moléculas duras têm lacunas de energia ( $\Delta E$ ) maiores, enquanto as moléculas moles têm lacunas de energia pequenas e são os inibidores de corrosão mais eficazes para metais [Bmim]Cl (1,68 eV) > IMD (2,01 eV) > OXA (2,03 eV) > [Bmim]BF<sub>4</sub> (2,79 eV).

O índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) mede a propensão das espécies químicas de adquirir elétrons. Um valor de índice de eletrofilicidade alto indica comportamento eletrofílico da molécula, enquanto um valor baixo indica comportamento nucleofílico, de acordo com os

valores de índice de eletrofilicidade médios (Tabelas 5.7 a 5.10) a capacidade inibidora das moléculas obedece a seguinte ordem [Bmim]Cl (3,46) > IMD (3,73) > OXA (3,73) > [Bmim]BF<sub>4</sub> (3,77).

Altos valores de momento dipolo  $\mu$  (D) favorecem a adsorção e, portanto, a inibição, influenciando o processo de transporte através da camada adsorvida, a eficiência de inibição aumenta com o aumento do valor do momento dipolo (RADHI *et al.*, 2020). Os resultados (Tabelas 5.7 a 5.10) apresentaram os valores médios do momento de dipolo e de acordo com este critério os inibidores estudados apresentam melhor capacidade inibidora de acordo com a seguinte ordem: [Bmim]BF<sub>4</sub> (19,83) > [Bmim]Cl (18,93) > OXA (10,58) > IMD (9,70).

Os valores de índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ) e momento dipolo  $\mu$  (D) são parâmetros intrínsecos da estrutura molecular logo a comparação só é possível quando as moléculas apresentam estruturas com o mesmo comportamento químico, algo apenas observado entre IMD e OXA e entre [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>.

O valor de  $\Delta N$  indica a capacidade doadora (LUKOVITS *et al.*, 2001),  $\Delta N < 3,6$  indica maior eficiência de inibição, com maior capacidade de doação de elétrons para a superfície metálica, enquanto  $\Delta N > 3,6$  indica menor eficiência de inibição. Neste trabalho, IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>, apresentaram capacidade de doação de elétrons entre 0,1 e 0,4 em média (Tabelas 5.7 a 5.10) resultando em maior eficiência de inibição.

Também é importante avaliar se uma molécula recebe uma certa carga em um determinado centro e depois doa de volta essa carga eletrônica. A doação reversa ocorre quando  $\eta > 0$  e  $\Delta E$  retro doação  $> 0$ , o que energeticamente favorece a transferência de carga para uma molécula, seguida da doação reversa da molécula. No presente caso, os valores de  $\Delta E$  retro doação calculados exibiram as mesmas tendências para as moléculas de IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>, devido à similaridade dos perfis *LUMO* das duas moléculas.

Informações mais detalhadas sobre as reatividades químicas locais das moléculas de IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>, foram obtidas por cálculo dos índices de Fukui e análise de população natural (APN) (REED *et al.*, 1885) entre o inibidor e o substrato metálico, com o intuito de avaliar o comportamento eletrofílico e nucleofílico da molécula. Foi avaliada a reatividade em cada átomo utilizando o programa UCA (SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, *et al.*, 2014).

As funções Fukui condensadas possibilitaram a diferenciação de cada parte da molécula, a partir de seu comportamento químico distinto devido à presença de diferentes

átomos. Nas tabelas 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 são apresentados os resultados obtidos para o índice de Fukui calculados para as moléculas de IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Tabela 5.11: Índices de Fukui calculados para a molécula de IMD.

Átomo	B3LYP GÁS			B3LYP HCl		
	$f^-$	$f^+$	Cargas APN	$f^-$	$f^+$	Cargas APN
1 (O)	0,111	0,159	-0,505	0,104	0,165	-0,548
2 (O)	0,153	0,184	-0,420	0,138	0,191	-0,505
3 (N)	0,070	0,059	-0,613	0,072	0,056	-0,592
4 (N)	0,065	0,061	-0,603	0,075	0,060	-0,584
5 (N)	0,061	0,136	0,492	0,058	0,142	0,476
6 (C)	0,023	0,021	-0,169	0,023	0,020	0,168
7 (C)	0,023	0,022	-0,171	0,025	0,022	-0,171
8 (C)	0,057	0,102	0,439	0,060	0,098	0,458
9 (C)	0,230	0,073	-0,254	0,230	0,069	-0,243
10 (H)	0,023	0,022	0,177	0,024	0,021	0,190
11 (H)	0,021	0,019	0,195	0,022	0,019	0,209
12 (H)	0,023	0,023	0,181	0,026	0,023	0,438
13 (H)	0,021	0,020	0,200	0,022	0,019	0,210
14 (H)	0,028	0,028	0,391	0,029	0,027	0,415
15 (H)	0,025	0,029	0,440	0,027	0,028	0,438
16 (H)	0,068	0,042	0,217	0,068	0,041	0,225

Tabela 5.12: Índices de Fukui calculados para a molécula de OXA.

Átomo	B3LYP GÁS			B3LYP HCl		
	$f^-$	$f^+$	Cargas APN	$f^-$	$f^+$	Cargas APN
C1	0,0683	0,1098	0,574	0,0701	0,1053	0,598
O2	0,0484	0,055	-0,511	0,05	0,0532	-0,51
C3	0,0206	0,0207	-0,023	0,021	0,0198	-0,021
C4	0,0299	0,0238	-0,195	0,0319	0,0233	-0,193
H5	0,0178	0,0179	0,193	0,0189	0,0177	0,205
H6	0,0174	0,0183	0,179	0,0184	0,0179	0,191
H7	0,0308	0,0246	0,184	0,0343	0,0247	0,2
H8	0,0265	0,0206	0,204	0,0282	0,0198	0,217
C9	0,2286	0,0717	-0,253	0,2263	0,0688	-0,252
H10	0,0681	0,0421	0,232	0,0675	0,0413	0,233
N11	0,0565	0,1399	0,493	0,054	0,1451	0,483
O12	0,1019	0,1662	-0,5	0,0954	0,1709	-0,513
O13	0,1484	0,1917	-0,405	0,1343	0,1981	-0,483
N14	0,1034	0,0677	-0,616	0,1148	0,0651	-0,583
H15	0,0334	0,0302	0,445	0,035	0,0289	0,448



Tabela 5.13: Índices de Fukui calculados para as moléculas de [Bmim]Cl.

Átomo	B3LYP GÁS			B3LYP HCl		
	$f^-$	$f^+$	Cargas APN	$f^-$	$f^+$	Cargas APN
1 (N)	0,018	0,078	-0,346	0,012	0,094	-0,332
2 (N)	-0,01	0,075	-0,327	0,006	0,090	-0,329
3 (C)	0,005	0,026	-0,156	0,004	0,025	-0,156
4 (C)	0,001	0,010	-0,382	0,002	0,011	-0,383
5 (C)	0,003	0,012	-0,370	0,001	0,007	-0,368
6 (C)	0,026	0,171	0,260	0,028	0,215	0,296
7 (C)	0,027	0,079	-0,052	0,038	0,082	-0,024
8 (C)	-0,01	0,057	0,002	0,034	0,070	-0,019
9 (C)	0,004	0,011	-0,562	0,001	0,004	-0,563
10 (C)	0,015	0,031	-0,380	0,026	0,037	-0,351
11 (H)	0,009	0,034	0,201	0,004	0,025	0,216
12 (H)	0,008	0,042	0,206	0,004	0,028	0,216
13 (H)	0,001	0,009	0,197	0,002	0,013	0,200
14 (H)	0,000	0,011	0,201	0,002	0,010	0,200
15 (H)	0,005	0,014	0,187	0,001	0,006	0,191
16 (H)	0,004	0,017	0,189	0,001	0,006	0,191
17 (H)	0,017	0,075	0,218	0,012	0,089	0,245
18 (H)	0,016	0,045	0,227	0,014	0,040	0,244
19 (H)	0,008	0,020	0,203	0,001	0,005	0,199
20 (H)	0,003	0,009	0,192	0,001	0,003	0,191
21 (H)	0,002	0,009	0,194	0,001	0,003	0,191
22 (H)	0,001	0,017	0,287	0,017	0,016	0,234
23 (H)	0,020	0,037	0,195	0,015	0,038	0,216
24 (H)	0,017	0,040	0,199	0,015	0,041	0,214
25 (H)	0,003	0,021	0,300	0,022	0,024	0,263
26 (Cl)	0,805	0,054	-0,884	0,738	0,021	-0,982

Tabela 5.14: Índices de Fukui calculados para as moléculas de [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Átomo	B3LYP GÁS			B3LYP HCl		
	$f^-$	$f^+$	Cargas APN	$f^-$	$f^+$	Cargas APN
1 (N)	0,030	0,078	-0,348	0,051	0,096	-0,336
2 (N)	0,018	0,078	-0,319	0,050	0,094	-0,327
3 (C)	0,008	0,028	-0,156	0,016	0,026	-0,156
4 (C)	0,004	0,010	-0,383	0,009	0,012	-0,383
5 (C)	0,006	0,013	-0,370	0,005	0,007	-0,368
6 (C)	0,087	0,174	0,263	0,147	0,222	0,296
7 (C)	0,107	0,081	-0,042	0,193	0,083	-0,021
8 (C)	0,074	0,061	0,014	0,188	0,071	-0,021
9 (C)	0,007	0,012	-0,562	0,004	0,004	-0,563
10 (C)	0,018	0,028	-0,361	0,022	0,032	-0,347
11 (H)	0,014	0,037	0,202	0,018	0,027	0,215
12 (H)	0,014	0,045	0,207	0,018	0,029	0,215
13 (H)	0,004	0,010	0,197	0,009	0,014	0,200
14 (H)	0,004	0,011	0,200	0,009	0,010	0,200
15 (H)	0,008	0,016	0,188	0,005	0,006	0,191
16 (H)	0,007	0,019	0,190	0,005	0,007	0,191
17 (H)	0,036	0,076	0,220	0,052	0,091	0,245
18 (H)	0,039	0,046	0,230	0,062	0,041	0,243
19 (H)	0,012	0,021	0,204	0,004	0,005	0,199
20 (H)	0,005	0,009	0,193	0,003	0,003	0,191
21 (H)	0,005	0,010	0,194	0,003	0,003	0,191
22 (H)	0,010	0,025	0,259	0,016	0,022	0,226
23 (H)	0,024	0,023	0,182	0,020	0,025	0,212
24 (H)	0,013	0,030	0,246	0,019	0,029	0,223
25 (F)	0,103	0,001	-0,583	0,007	0,003	-0,573
26 (B)	0,048	0,006	1,317	0,005	0,003	1,303
27 (F)	0,097	0,005	-0,583	0,005	0,004	-0,570
28 (F)	0,149	0,016	-0,533	0,006	0,004	-0,563
29 (F)	0,034	0,007	-0,568	0,009	0,005	-0,573
30 (H)	0,015	0,026	0,293	0,043	0,025	0,259

A função de Fukui é um índice de reatividade local que nos fornece informações acerca da reatividade do sistema quando o mesmo sofre perturbações pela adição ou remoção de um elétron. Altos valores de  $f_k^+$  indicam o sítio onde se contém átomos aceitadores de elétrons e para altos valores de  $f_k^-$  são indicados sítios formados por átomos doadores de elétrons (BERGER, 2013; GALEMBECK & CARAMORI, 2003).

A interação entre o metal e o inibidor ocorre preferencialmente no átomo com maior carga negativa (altos valores de  $f_k^-$ ), como pode ser visto nas Tabelas 5.11 a 5.14, as cargas negativas mais altas nas moléculas de IMD, OXA, [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> localizam-se nos heteroátomos. Esses átomos negativos têm a maior densidade de elétrons e tendem a doar um elétron, sugerindo que a interação entre a molécula e superfície metálica ocorre preferencialmente por estes centros. (WANG *et al.*, 2018)

O local preferido para o ataque nucleofílico é o átomo da molécula onde o valor de  $f^+$  é mais alto e está associado à energia *LUMO*, enquanto o local do ataque eletrofílico é determinado pelos valores mais elevados de  $f^-$ , que está associado ao Energia *HOMO*.

A análise da função de Fukui para as moléculas IMD e OXA é mostrada nas Tabelas 5.11 e 5.12. Para IMD, os locais preferidos para ataque eletrofílico ( $f^-$ ) foram os átomos de oxigênio do grupo C9, N3, N4 e radical nitro, enquanto para OXA, os locais preferidos foram C9, O12, O13 e N14. Os locais preferidos para ataque nucleofílico ( $f^+$ ) foram O1, O2, N5 e C8 (para IMD) e C1, N13, O12 e O13 (para OXA).

Para as moléculas de [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> a análise da função de Fukui é mostrada nas Tabelas 5.13 e 5.14, Para [Bmim]Cl, o átomo de Cl foi único local para ataque eletrofílico ( $f^-$ ), enquanto para [Bmim]BF<sub>4</sub>, o ataque está passível de ocorrer nos átomos F25 e F28. Os locais preferidos para ataque nucleofílico ( $f^+$ ) para as moléculas de [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> foi o átomo de carbono (C6), átomo localizado no anel imidazol, entre dois átomos de nitrogênio que são mais eletronegativos que o carbono, atraindo com mais força os elétrons compartilhados e deixando o átomo de carbono deficiente de pares eletrônicos.

Os resultados dos índices de Fukui para as moléculas de IMD e OXA nas Tabelas 5.11 e 5.12, estão em concordância com as análises das cargas APN nos átomos, sugerindo que a reação eletrofílica poderia ocorrer com os átomos N3 e N4 (IMD) e N14 (OXA) através do anel de cinco membros. A capacidade dos compostos heterocíclicos de reduzir a corrosão é aumentada com maior densidade de elétrons ao redor do heteroátomo, com a eficiência de inibição seguindo a ordem  $N > O$  (AHMED *et al.*, 2019; SHEVTSOV *et al.*, 2019).

Para as moléculas de [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> nas Tabelas 5.13 e 5.14, as análises das funções de Fukui e de cargas APN sugerem que as reações eletrofílicas podem ocorrer nos átomos Cl26 [Bmim]Cl e F25, F27, F28 e F29 [Bmim]BF<sub>4</sub>, comparando os ânions presentes em cada molécula a habilidade doadora de elétrons do ânion segue a ordem  $Cl^- > BF_4^-$  e espera-se que o líquido iônico que contém o Cl<sup>-</sup> apresente um maior caráter doador. (SANCHORA *et al.*, 2019; YOUSEFI *et al.*, 2015).

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os ensaios realizados para investigar as propriedades inibidoras de corrosão das moléculas IMD e OXA em meio corrosivo HCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, concluiu-se que: As densidades de corrente catódica e anódica diminuíram, indicando que os inibidores são do tipo misto (PCA, EIE e CPP).

A inibição de corrosão aumenta com o aumento da concentração do inibidor. Com a molécula de IMD apresentando, na concentração de 2,0 mmol. L<sup>-1</sup>, melhor eficiência de inibição de corrosão que a molécula de OXA, 88,3% e 52,8%, respectivamente e taxa de corrosão de 0,37 μm ano<sup>-1</sup> e 0,76 μm ano<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os ensaios de PM e MEV ratificaram tanto quantitativamente (PM) como qualitativamente (MEV) o excelente efeito de inibição de corrosão do composto IMD observado nos experimentos eletroquímicos. A inibição de corrosão está associada à deposição de um filme protetor na superfície, desenvolvendo uma camada protetora por meio da redução das reações de corrosão.

Os resultados de PM apresentaram melhor acurácia entre as técnicas utilizadas para o cálculo de eficiência de inibição (EIE e CPP). Dentre as isotermas de adsorção testadas o modelo de Langmuir apresentou melhor coeficiente de correlação IMD (0,97) e OXA (0,93) e os valores encontrados para a variação de energia livre de Gibbs para IMD e OXA foram -10,0 kJ. mol<sup>-1</sup> e -9,91 kJ. mol<sup>-1</sup> respectivamente, indicando processo de adsorção espontâneo sob o mecanismo de fisiosorção.

Nos ensaios realizados para investigar as propriedades inibidoras de corrosão e permeação de hidrogênio das moléculas IMD, OXA, [Bmim] Cl e [Bmim] BF<sub>4</sub> em meio corrosivo HCl 5,4 mol. L<sup>-1</sup> concluiu-se que: O coeficiente de difusão e solubilidade aparente em aço SAE 1020 foi 9,5x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, valor foi superior ao ferro puro (4,2x10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Os tempos necessários para atingir as correntes estacionárias para IMD e OXA foram de (± 2,5 h), [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> (4,5 h) e branco (1,5 h). IMD e OXA não protegeram contra a permeação de hidrogênio e [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> apresentaram (59%) de eficiência. No ensaio de PM, [Bmim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub>, apresentaram eficiência de inibição de corrosão de 18%, IMD 46,7% e OXA 24,4%. Evidenciando que a inibição de corrosão não garante inibição da permeação de hidrogênio.

Os compostos IMD e OXA apresentaram superfícies de Khon-Shan semelhantes com densidade eletrônica deslocalizada ao longo de toda a molécula com IMD apresentando melhor deslocalização.

Os LIs [Bmim]Cl e [Bmim]BF<sub>4</sub> não apresentaram superfícies de Khon-Shan semelhantes. Na molécula de [Bmim]Cl a densidade eletrônica *HOMO* ficou concentrada apenas no ânion Cl<sup>-</sup> e *LUMO* distribuída apenas no anel imidazólio, no [Bmim]BF<sub>4</sub> a densidade eletrônica *HOMO* e *LUMO* distribuíram-se homoganeamente sobre o anel imidazólio.

O MEP e FF apresentaram os heteroátomos N, O, Cl, B e F e os grupos doadores de densidade eletrônica como o grupo nitro e anel imidazólio como os principais sítios doadores de densidade eletrônica e responsáveis pela adsorção entre a molécula e a superfície metálica, confirmando a importância dos heteroátomos e destes grupamentos no processo de adsorção.

A TFD demonstrou-se eficaz para o estudo de inibidores de corrosão contudo não vaticinam o comportamento dos inibidores na permeação de hidrogênio. Os funcionais e bases utilizados neste trabalho representaram com fidelidade o sistema estudado, as propriedades moleculares obtidas nos cálculos de química quântica foram correlacionadas com os dados experimentais disponíveis e confirmaram a eficiência de inibição de corrosão na ordem IMD > OXA > [Bmim]Cl > [Bmim]BF<sub>4</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDACH, H., BERÇOT, P., REZRAZI, M. and TAKADOUM J. Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron. *Corrosion Science*; 51(2):263-67, 2009.
- AHAMAD, I., PRASAD, R. e QURAIISHI, M. A. Investigação Termodinâmica, Eletroquímica e Química Quântica de Algumas Bases de Schiff como Inibidores de Corrosão para Aço Suave em Soluções de Ácido Clorídrico. *Corrosion Science*, 52, 933-942, 2010.
- AHMAD, M. H. O., AL-AMIERY, A. A., AL-MAJEDY, Y. K., KADHUM, A. A. H., MOHAMAD, A. B., & GAAZ, T. S. Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Results in Physics*, 8, 728-733, 2018.
- ALHAFFAR, M. T., UMOREN, S. A., OBOT, I. B. and ALI S. A. Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *RSC Adv.* 8(4):1764–1777, 2018.
- ALI, S. A., EL-SHAREEF, A. M., AL-GHAMDI, R. F. and SAEED, M. T. The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. *Corros Sci.* 47(11): 2659–2678, 2005.
- ALI, S. A., SAEED, M. T. and RAHMAN S. U. The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium. *Corros Sci.* 45(2):253–266, 2003.
- ALIOFKHAZRAEI, M. *Developments in Corrosion Protection*, CC BY 3.0 license. 2014.
- ALLEONI L. R. F. e CAMARGO; O. A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácidos paulistas *Sci. agric. (Piracicaba, Braz)* vol.51 no.2. 1994.
- AL-MOUBARAKI, A. H. and AWAJI A. 1-X-4-[4'-(–OCH<sub>3</sub>)-Styryl] pyridinium iodides, potent inhibitors for stainless steel corrosion in 2 M HCl acid solutions. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 9, no. 2, 460–501, 2020.
- AMIN, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E. E. F., Bayoumi, R. S. Chemical and Electrochemical (AC and DC) Studies on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Solution by Succinic Acid - Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 199, 2008.
- AMOKRANE, N., GABRIELLI, C., MAURIN, G., MIRKOVA, L. Effect of organic additives on hydrogen permeation into an iron membrane studied by frequency analysis techniques. *Electrochimica Acta*, 53, 1962–1971, 2007.
- ANDERSON, J. L., DING J., T. and ARMSTRONG D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *J. Am. Chem. Soc* 124, 47, 14247–1425, 2002.
- ANDRADE, J. M. Teoria do funcional da densidade aplicada na Caracterização do Catalisador CaSnO<sub>3</sub>. Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN - João Pessoa, 2016.
- ANH, H. T., VU, N. S. H., HUYEN, L. T., TRAN, N. Q., THU, H. T., BACH, L. X., TRINH, Q. T., PRABHAKAR, V. S. V. and NAM, N. D. Ficus racemosa leaf extract for inhibiting steel corrosion in a hydrochloric acid medium. *Alexandria Eng J.* 59(6), 2020.

- ARANTES, V. O. Avaliação teórico experimental de aminoácidos como inibidores de corrosão para aço SAE 1020 em meio ácido. programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado, 2019.
- AROMAA, J., PEHKONEN, A., SCHMACHTEL, S., GALFI, I. and FORSÉN, O. Electrochemical Determination of Hydrogen Entry to HSLA Steel during Pickling. *Advances in Materials Science and Engineering*: 1-8; 2018.
- ARROIO, A. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*, São Carlos, SP, ano 33, n 3, p. 695-697, set. 2010.
- ARRUDA, P. M. Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas / Priscilla Mendes Arruda. – 2009.
- ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2004.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular quantum mechanics*. 5. ed. New York: Oxford university press, 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L.; *Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente*; 5ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011.
- ATKINS, P.; PAULA J. and FRIEDMAN, R. *QUANTA, MATTER, AND. CHANGE: A Molecular Approach to Physical Chemistry*. Cengage Learning: New. York, 2009.
- AWAD, M. K., Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors *J. Electroanal. Chem.* vol. 567, p. 219, 2004.
- AYAGOU, M. D. D., MENDIBIDE, C., THUAL, C. D., KITTEL, J., BELKHADIRI, K., TRAN, M., SUTTER, E., TRIBOLLET, B. and FERRANDO, N. Corrosion and Hydrogen Permeation in H<sub>2</sub>S Environments with O<sub>2</sub> Contamination, 1: Tests on Pure Iron at High H<sub>2</sub>S Concentration. *Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, 74 (11), pp.1192 - 1202, 2018.
- BABU R. B. and HOLZE E. R. Corrosion and hydrogen permeation inhibition for mild steel in HCl by isomers of organic compounds. *British Corrosion Journal*; 35(3):204-09, 2000.
- BARD, J. and FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2a ed. New York: Wiley, 2001.
- BARONE V, COSSI M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *The Journal of Physical Chemistry A* 1998;102(11):1995-2001.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*. 38 (6):3098-100. 1988.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652, 1993.
- BENABDELLAH, M., YAHYI, A., DAFALI, A., AOUNITI, A., HAMMOUTI, B., ETTOUHAMI, A. Inibição da corrosão do aço em HCl molar por trifenilestanho 2-tiofeno carboxilato. *Arabian Journal of Chemistry* V. 4, E. 3 , páginas 243-247, 2011.

BEREKET, G.; HÜR, E.; ÖGRETİR, C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 578, p. 79–88, 2002.

BERGER, G. Using conceptual density functional theory to rationalize regioselectivity: A case study on the nucleophilic ring-opening of activated aziridines. Elsevier, Brussels, Belgian, p. 11, 2013.

BERISHA, A., DEMELEZI, T., MEHMETI, V., ISMAILI, M. and JUSUFI, K. The theoretical (DFT/B3LYP) and experimental study of the effect of yridine/thiazole derivatives on the corrosion behavior of mild steel in perchloric acid as a corrosion media. *Research Gate*, 2015.

BOCKRIS J. O. M. and REDDY A.K.N., *MODERN ELECTROCHEMISTRY*, 2nd ed., Volume 2B, Kluwer Academic Publishers, New York, 2000.

BOES, E. S. Estudo computacional de líquidos iônicos do tioimidazólio com substituintes insaturados. Tese doutorado programa de pós-graduação em química UFRGS – PPQ, Porto Alegre, 2012.

BOUKLAH, M., ATTAYIBAT, A., KERTIT, S., RAMDANI, A., HAMMOUTI, B. A pyrazine derivative as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid solution. *Appl Surf Sci.* 242(3):399-406. 2005.

CALDERON, J. A., VASQUEZ, F. A. and CARRENO, J. A. Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions, *Materials Chemistry and Physics* 185; 218-226, 2017.

CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma. Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CAO, Z., TANG, Y., CANG, H., XU, J., LU, G. and JING, W. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corrosion Science*; 83, 292–298, 2014.

CAPELO, S. B.; MÉNDEZ-MORALES, T., CARRETE, J., LAGO, E.L.L., VILA, J., CABEZA, O., RODRÍGUEZ, J.R., TURMINE, M., VARELA, L.M. Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem.* v.116, 11302–11312, (2012).

CARDOSO, S. P. Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico. Rio de Janeiro. 149p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. 2005.

CARDOSO, S. P., REIS, F. A., MASSAUST, F. C., COSTA, J. F., TEBALDI, L. S., ARAÚJO, L. F. L., SILVA, M. V. A. e OLIVEIRA, T. S. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Química nova*, v. 28, n. 5, p. 756, 2005.

CASTELLAN, G. - *Fundamentos de Físico-química* – LTC, 1996.

CHEN Y. and YANG W. *Formulation of Corrosion Inhibitors*, Water Chemistry, Murat Eyvaz and Ebubekir Yüksel, IntechOpen, August 20th, 2019.



CHEN, Z., GUO, Y., ZUO, Y., CHEN, T., YANG, W. and XU, B. Ionic liquids with two typical hydrophobic anions as acidic corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, [S. l.], v. 269, p. 886–895, 2018.

CHENG X. Y., and ZHANG H. X. A new perspective on hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement in low-alloy high strength steel. *Corrosion Science*; 174:108800-30, 2020.

COLPAERT, H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4. ed. Brasil: Edgard Blucher, 2008.

CONTRERAS, R., DOMINGO, L. R., ANDRÉS, J., PÉREZ, P. and TAIA, O. Nonlocal (Pair Site) Reactivity from Second-Order Static Density Response Function: Gas- and Solution-Phase Reactivity of the Acetaldehyde Enolate as a Test Case. *The Journal of Physical Chemistry A*, [s.l.], v. 103, n. 10, p.13671375, mar. 1999.

CORRSOLUTION <https://www.corrsolutions.com.br/inibidores-de-corrosao/metal-mecanico>, acessado 04 de outubro de 2021.

CORTEZ, L. A.R., MACIEL, C. A. S., SANTOS, P. B., LIMA, R. T., SANTOS, T. M. F. NASCIMTO, M. M. G. *Ciências exatas e tecnológicas | Alagoas | v. 4 | n. 2 | p. 217-228 | novembro 2017*.

COTTING, F.; AOKI, I.V. *Obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão e aditivação em uma resina epóxi*. Escola politécnica da universidade de São Paulo, 2012.

CRUZ, J., MARTÍNEZ, R., GENESCA, J., GARCÍA-OCHOA, E. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *J Electroanal Chem*. 566(1):111-21. 2004.

CRUZ, J., MARTÍNEZ, R., GENESCA, J., GARCÍA-OCHOA, E. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *J Electroanal Chem*. 566(1):111-21. 2004.

CUI, F., NI, Y., JIANG, J., NI, L. & WANG, Z. Experimental and theoretical studies of five imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in H<sub>2</sub>S and HCl solutions. *Chemical Engineering Communications*, 2020.

DAFALI, A. HAMMOUTI, B. and KERTIT, J. Time and Temperature Elucidation on Steel Corrosion Inhibition by 3-methyl-1-prop-2-ynylquinoxalin-2(1H)-one in Molar Hydrochloric Acid: Part 2. *Electrochem. Soc. Ind*. 50, 62. 2001.

DAFFT EG, Bohnenkamp K, Engell HJ. Investigations of the hydrogen Evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. *Corrosion Science*; 19(7):591-612, 1979.

DARIVA C. G. and GALIO A. F. *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. *Developments in Corrosion Protection*. *Developments in Corrosion Protection* Edited by M. Aliofkhazraei cap.16 - 2014.

DEYAB, M. A., EDDAHAOUI, K., ESSEHLI, R., RHADFI, T., BENMOKHTAR, S. and MELE, G. Experimental evaluation of new inorganic phosphites as corrosion inhibitors for carbon steel in saline water from oil source wells. *Desalination*, v. 383, p.38-45, 2016.

DIRAC, P. A. M. *The Quantum theory of the electron*. Communicated by R. H. Fowler, F.R.S. – Received January 2, 1928.

- DKHIRECHE, N., GALAI M., EL KACIMI Y., RBAA M., OUAKKI M., LAKHRISSI B, TOUHAMI, M. New quinoline derivatives as sulfuric acid inhibitors for mild steel. *Anal Bioanal Electrochem* 10(1):111–135 2018.
- DOMINGO, L. R. AURELL M. J., PÉRES, P., CONTRERAS, R. Quantitative characterization of the global electrophilic its y power of common Diene/Dienophile Pairs in Diels-Alder Reactions. *Tetrahedron*, v.58, n.22, p.4417-4423, 2002.
- DÖNER, A., SOLMAZ, R. ÖZCAN, KARDAS, M. G. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2902–2913) 2011.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v. 34, p. 1193-1199, 2011.
- DOVESI, R., ORLANDO, R., ERBA, A., WILSON C. M. Z., CIVALLERI, B., CASASSA, S., MASCHIO, L., FERRABONE, M., PIERRE, M. D. L., D'ARCO, P., NOEL, Y., CAUSÀ, M., RÉRAT, M. and KIRTMAN, B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 114, p. 1287–1317, 2014.
- DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, 24(4), 501–508, 2001.
- DUARTE, H. A., SEE D. M., POPOV B. N. and WHITE R. E. Organic Compounds as Effective Inhibitors for Hydrogen Permeation of Type 1010 Steel. *Corrosion*; 54(3):187-93, 1998.
- DWIVEDI, D., LEPKOVÁ, K. and BECKER, T. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. *RSC Advances*; 7(8):4580-610, 2017.
- EECKHOUT, E. V. D., BAERE, I., DEOVER, T. and VERBEKEN, B. The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments. *Materials Science and Engineering: A* ;773:138872-84, 2020.
- EL IBRAHIMI B. and GUO. Azole-Based Compounds as Corrosion Inhibitors for Metallic Materials, *intch open*, 2020.
- EL-AOUFIR, Y., ZEHRA, S., LGAZ, H., CHAOUIKI, A., SERRAR, H., KAVA, S., SALGHI, R., ABDELRAHEEM, S. K., BOUKHRIS, S., GUENBOUR, A. and CHUNG, M. Evaluation of inhibitive and adsorption behavior of thiazole-4-carboxylates on mild steel corrosion in HCl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* volume 606, 5 December, 125351, 2020.
- EI-HAJJAJI, F., MESSALI, M., ALJUHANI, A., AOUAD, M.R., HAMMOUTI, B., BELGHITI, M. E., CHAUHAN, D. S. and QURAIISHI, M. A. Pyridazinium-based ionic liquids as novel and green corrosion inhibitors of carbon steel in acid medium: Electrochemical and molecular dynamics simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*. Volume 249, Pages 997-1008, 2018.
- ELWAKEEL, K.Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*. 167: 383–392: 2009.
- EVANS, D.F. CHEN, S. H., SCHIVER, G. W. and ARNETT, E. M. Thermodynamics of Solution of Nonpolar Gases in a Fused Salt. “Hydrophobic Bonding” Behavior in a

- Nonaqueous System. *Journal of the American Chemical Society*, v. 103, n. 2, p. 481–482, 1981.
- FALLAHMOHAMMADI, E., BOLZONI, F., LAZZARI, L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*; 38(5):2531-43, 2013.
- FARMANZADEH, D., SOLTANABADI A. and YEGANEHI, S. DFT Study of the Geometrical and Electronic Structures of Geminal Dicationic Ionic Liquids 1,3-Bis[3-methylimidazolium-1-yl] hexane Halides. *J. Chin. Chem. Soc.*, 60, 551-558, 2013.
- FERGACHI, O., BENHIBA, F., RBAA, M., TOUIR, R., OUAKKI, M., GALAI, M., LAKHRISSI, B., OUDDA, H., TOUHAMI, M. E. Estudo Experimental e Teórico da Inibição da Corrosão do Aço Suave em Meio HCl 1,0 M por 2 (-4 (Cloro fenil-1H-benzo [d] imidazol) -1-il) fenil) metanona. *Materials Research*, 21 (6), 2018.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei, Lincei*, v. 6, p. 602–607, 1927.
- FERREIRA, E. S., GIACOMELLI, C., GIACOMELLI, F. C. and SPINELLI, A. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics, Irlanda*, v. 83, n.1, p. 129-134, 2004.
- FERREIRA, K. C. R., CORDEIRO, R. F. B., NUNES, J. C., OROFINO, H., MAGALHÃES, M., TORRES A. G., D'ELIA E., Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Aqueous Brown Onion Peel Extract. *International Journal Electrochemistry Science*. v.11, p. 406 – 418, 2016.
- FIGUEREDO, S. F., PÁEZ, M. S. y SONG, J. W. Desarrollo de los índices de poder electrofílico y nucleofílico dentro del marco conceptual de la teoría del funcional de la densidad. *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 7, 817-824, 2016.
- FINSGAR M. and JACKSON J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review. *Corros Sci*. 86:17–41, 2014.
- FLORY, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*. v. 10, p. 51-61, 1942.
- FOCK, V.; *Z. Phys.* 61, 126, 1930.
- FONSECA, E. Líquidos iônicos imidazólicos como tenacificantes da resina epoxida tese (doutorado)UFRGS programa de pós-graduação em engenharia metalúrgica, Porto Alegre, 2020.
- FOO, K.Y. e HAMEED, B.H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, V. 156, n. 1, pp. 2-10, Jan. 2010.
- FOO, K.Y. e HAMEED, B.H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, V. 156, n. 1, pp. 2-10, Jan. 2010.
- FORESMAN J. B. and FRISCH, A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed., Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2015.
- FRAUCHES, S. C., ALBUQUERQUE, M. A., OLIVEIRA, M. C. C., ECHEVARRIA, A. A. Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Rev. Virtual Quim.*, v. 6, p. 293-309, 2014.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie. v. 57, p. 385-470, 1906.

FRISCH M. J., TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., ROBB M. A., CHEESEMAN J. R. and SCALMANI G., "Gaussian 09, Revision B.01." In. Wallingford CT, 2009.

FRITZMEIER L. G. and CHANDLER W. T., Hydrogen-embrittlement – rocket motor applications, pp. 491–524 in Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Academic Press, London, 1989.

FUKUI, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. Science, 218(4574), 747- 754, 1982.

GALEMBECK, S. E. e CARAMORI, G. F. Qual o sítio de uma reação? Um experimento computacional. Quim. Nova, Vol. 26, No. 6, 957-959, 2003.

GANASH, A. A. Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution. Chem Eng Commun. 205 (3):350-62. 2018.

GARCIA-OCHOA, E., GUZMÁN-JIMÉNEZ, S., HERNANDEZ, J., PANDIVAN, T., VÁSQUES-PÉRES, J. and CRUZ-BORBOLLA, J. Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe<sub>30</sub> surface. Journal of Molecular Structure, v. 1119, p. 314–324, 2016.

GENTIL, V. Corrosão, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 6ª edição, 2011.

GHAREBA, S. and OMANOVIC, S. Electrochim. Acta, 56, 3890-3898, 2011.

GILEAD, E. Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1993.

GOMES, R. S. Determinação de propriedades termofísicas e estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos. Defesa de dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2017.

GOMES, R.A. Estudo do efeito de grupos substituintes no desempenho da fenilalanina como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido. Tese (Doutor em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

GOURON, A., MAPIHAN, K. L., CAMPEROS S., FARRA A. A., LAIR, V., RINGUEDÉ, A., CASSIR, M., DIAWARA, B. New insights in self-assembled monolayer of imidazolines on iron oxide investigated by DFT. Appl Surf Sci. 456:437-44. 2018.

GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Dodigen 213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10% HCl. Journal of applied electrochemistry, v.39, p 1199–1205, 2009.

GUO, Y., XUB, B., LIUA, Y., YANGA, W., YINA, X., CHENA, Y., LEA J. and CHENA, Z. Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, [S. l.], v. 56, p. 234–247, 2017.

GUOA, L., OBOT, I. B., ZHENG, X., SHEN, X., QIANG, Y., KAYA, S. and KAYA, C. Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms, *Applied Surface Science* 406; 301–306, 2017.

HALEMM, S.M.A.E.; WANEES, S.A.E.; AAL, E.E.A.E.; DIAB, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca (OH)<sub>2</sub> solutions. *Corrosion Science*, v. 52, p.292-302, 2010.

HALLET, J. P. & WELTON, T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. *Chem ver.* 111, 3508 – 76, 2011.

HAMANI, H., DOUADI, T., DAOUD, D., ALNOAIMI, M., RIKKOUH, A. and CHAFAA, S. 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017.

HANSSON, C. M. The Impact of Corrosion on Society. *Metall Mater Trans A.* 42(10): 2952-62. 2011.

HARTREE, D. R.; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, 1928.

HEYDARI, M. and JAVIDI M., Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO<sub>2</sub>-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corrosion Science* 61; 148–155, 2012.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. [journal article]. *Theor Chim Acta.*, 44(2), 129-138, 1977.

HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136, 864-871, 1964.

HSISSOU, R., ABOUT, S., SEGHIRI, R., REHIOUI, M., BERISHA, A., ERRAMLI, H., ASSOUG, M., ELHARFI, A. Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations). *J Mater Res Technol.* 9(3): 2691-2703. 2020.

HUANG, F., CHENG, P., ZHAO, X.Y., LIU, J., HU, Q. and CHENG, Y. F. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H<sub>2</sub>S environments, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 7, 16 February, Pages 4561-4570, 2017.

HUGGINS, G. L., HULLCOO, R. S., TURGOOSE, SAMRAT, N. H., BULLOUGH, W. and ABDULLAHI, A. A. Surface Pretreatment, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2019.

HUGGINS, M.L. Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds. *The journal of Physical Chemistry.* v. 46, p. 151–158, 1942.

HYUN, Y. S., AHJEONG, L., SEOK, J. I., PARK, H. S., Jang M., LEE, K. Y. and KOOK, L. Y. Hydrogen absorption, desorption and embrittlement of Zn and ZnNi-electrodeposited bolts. *Journal of Materials Research and Technology*; 11:1604-10, 2021.

IBRAHIM, A. A., AHMAD, R., UMAR, A., AL-ASSIRI M.S., AL-SALAMI, A.E., KUMAR, R., ANSARI, S. G. and BASKOUTAS, S. Two-dimensional ytterbium oxide nanodisks based biosensor for selective detection of urea. *Biosensors and Bioelectronics* Volume 98, 15, Pages 254-260, 2017.

IGNATIADIS, I., AMALHAY, M. Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques. *International Journal of mineral processing*, v.62, p.199-215, 2001.

INTITUTO AÇO BRASIL, <https://acobrasil.org.br/site/publicacoes/> acessado 15 de outubro, 2020.

ITUEN, E., AKARANTA, O. and JAMES, A. Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chemical Science International Journal* 18(1): 1-34, 2017.

JOHNSON D. L. and WU J. K. Hydrogen transport in carbon steels as a function of carbon content and heat treatment near 298 K. *Journal of Materials for Energy Systems*; 8(4):402-8, 1987.

JOSEPH, B., JOHN, S., JOSEPH A. and NARAYANA, B. Imidazolidine-2-thione as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 17, September, pp. 366-374, 2010.

JU, H., KAI, Z.P., LI, Y. Aminicnitrogen – bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemical calculation, *Corros. Sci.* 50 (865–871) 2008.

KACIMI, E. Y., TOUIR, R., GALAI, M., BELAKHMIMA, R. A., ZARROUK, A., ALAOUI, K. HARCHARRAS, M. E. L., KAFSSAOUI, H. and TOUHAMI, E. M. Effect of silicon and phosphorus contents in steel on its corrosion inhibition in 5 M HCl solution in the presence of Cetyltrimethylammonium/KI. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 371. 2016.

KANDEMIRLI, F. and SAGDINC, Theoretical Study of Corrosion Inhibition of Amides and Thiosemicarbazones. *Corrosion Science*, 49, 2118-2130, 2007.

KHAVASFAR, A., MOAYED M. H. and JAFARI A. H. Na investigation on the performance of na imidazoline based comercial corrosion inhibitor on CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel. *IJE Transactions A: Basics*. Vol. 20, No. 1, February - 35, 2007.

KIM, H. J., LEE M. G., YOON, S. C., VUCKO, F., LEE, C. W., THEIRRY, D. and KIM, S. J. Diffusible hydrogen behavior and delayed fracture of cold rolled martensitic steel in consideration of automotive manufacturing process and vehicle service environment. *Journal of Materials Research and Technology*; 9(6):13483-501, 2020.

KOEL, M. Ionic liquids in Chemical analysis. *Anal chem.* 35(3): 177-192, 2005.

KOHN, W. and SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1(1), 104-113, (1934).

KOWSARI, E., ARMAN, S. Y., SHAHINI, M. H., ZANDI, H., EHSANI, A., NADERI, R., POURGHASEMIHANZA, A. and MEHDIOUR, M. In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corros Sci.* 112:73–85. 2016.

KUKLÍK V. and KUDLÁČEK J. 7 - Tests of hot-dip galvanized coatings and assessment of their quality, *Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*, Pages 93-131, 2016.

- KUZNETSOV, Y. I. Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions. *Russian Chemical Reviews*, v. 73, n. 1, p. 75-87, 2004.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LAQUE, F. L. The Corrosion Resistance of Ductile Iron, in: "Corrosion of ductile corrosion of ductile iron piping", Editado por Michael J. Szeliga, NACE International, 1995.
- LASIA, A. Eletrochemical impedance spectroscopy and its applications. 1. Ed. New York, N. Y.: Springer, 2014.
- LEE, C., YANG, W. and PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37, 785–789, 1988.
- LEE, W. J. Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO<sub>3</sub> solution. *Mat. Sci. Eng. A348*, 217. 2003.
- LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J. C., Simplified description of electrochemical systems. In *Electrochemistry*, Springer: pag. 51-118, 2012.
- LEI, Z., CHEN, B., KOO, U. M. and MACFARLANE, D. R. Introduction: Ionic Liquids *Chem. Rev.* 117, 6633–6635. 2017.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*, Pearson Education Inc, 2009.
- LI, S. L., WANG, Y.G., CHEN, S. H., YU, R., LEI, S. B., MA, H. Y. and LIU, D. X. Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions. *Corrosion Science* 41, 1769-1782, 1999.
- LIU, Q., VENEZUELA, J., ZHANG, M., ZHOU, Q. and ATRENS A. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. *Corrosion Science*; 111:770-85, 2016.
- LUKVITS, I. KALMÁN, E. ZUCCHI, F. Corrosion inhibitors correlation between electronic structure an efficiency, *Corrosion* 57 - 3–8, 2001.
- MAINIER, F. B. & ROCHA, A. A. H<sub>2</sub>S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. *Anais: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, 2003.
- MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. As formulações de inibidores de corrosão e o meio ambiente. *Engevista*, Niterói, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.
- MAINIER, F. B. *Corrosão e inibidores de corrosão*. UFF. Niterói, p. 197. 2007.
- MAITLIS, P. M.; *J. of Organometallic Chemistry*, 689, 4366, 2004.
- MALISKA A. M.; Apostila :Microscopia Eletrônica de Varredura; Capítulo 2; UFSC; Laboratório de Materiais; Florianópolis, Brasil; p 3, 7, 27, 28, 43, 97, 2006.
- MARCOLINO, J. Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO<sub>2</sub>. Porto Alegre. Tese de Doutorado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.2015.
- MARCUS P., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, CRC Press Taylor & Francis Group - ed. 3, New York, 2002.
- MARCUS, P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edition, New York (NY): CRC Press; 2012.

- MARTIN, R. L. Inhibition of Hydrogen Permeation in Steels Corroding in Sour Fluids. *Corrosion*; 49(8):694-701, 1993.
- MASAMICHI, N., MOTOO, S., TAKASHI, F., TOMOYA, M., HIROKO, S, MITSURU, T. and KEIKO, N. Crystal Structure of 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide. *Chemistry Letters*;35(12):1400-01, 2006.
- MONTICELLI, C. Corrosion Inhibitors, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry*, Pages 164-171, 2018.
- MOREIRA A. & FILHO B. J. W. *Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*; LCE - DEMa – UFSCar, São Carlos, 2005.
- MORGON, H. N., COUTINHO, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- MOUAYD, A., ORAZEM, M. E., SUTTER, E.M.M., TRIBOLLET B., KOLTSOV A., Contribution of electrochemical dissolution during pickling of low carbon steel in acidic solutions, *Corrosion Science* 82, 362–368, 2014.
- MULLIKEN, R. S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2 (11), 782-793. doi: 10.1063 / 1.1749394, 1934.
- MURESAN, L. M., VARVARA, S., STUPNIŠEK-LISAC, E., ĆURKOVIĆ, H. O., MARUŠIĆ, K., HORVAT-KURBEGOVIĆ, Š., ROBBIOLA, L., RAHMOUNI, K., TAKENOUTI, H. Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances. *Electrochim. Acta* 2007.
- MURULANA L. C., SINGH, A. K., SHUKLA, S. K., KABANDA M. M. and EBENSO, E. E. Estudos experimentais e químicos quânticos de alguns líquidos iônicos à base de bis (trifluorometil-sulfonil) imida imidazólio como inibidores de corrosão para aço macio em solução de ácido clorídrico. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 13282-13299, 2012.
- NASCIMENTO, J. L. JÚNIOR, G. A. M., PORTELA, R. R., NETO, V. O. S., BUARQUE, P. M. C., OLIVEIRA, M. S. & MOURA, C. P. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. *Revista Matéria*, v.24, n.3, 2019.
- NASCIMENTO, R., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S., *Adsorção- Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Edição UFS, 2014.
- NAVEEN, E., RAMNATH, B. V., ELANCHEZHIAN, C. and NAZIRUDEEN, S. S. M. Influence of organic corrosion inhibitors on pickling corrosion behaviour of sinter forged C45 steel and 2% Cu alloyed C45 steel. *Journal of Alloys and Compounds*; 695:3299-309, 2017.
- NETO, J. C. A., CABRAL, A. S., OLIVEIRA, L.R.D., TORRES, R. B., MORANDIM-GIANNETTI, A. A. Synthesis and characterization of new low-cost ILs based on butylammonium cation and application to lignocellulose hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. v. 143, p. 279-287, 2016.
- NUNES, L. P. *Fundamentos de resistência à corrosão*. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.
- OBOT, I. B. UMOREN, S. A. GASEM, Z. M. SULEIMAN, R. and EL ALI B. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion



inhibitors for mild steel in 1M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1328–1339, 2015.

OBOT, I. B. MACDONALD, D. D. and GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview, *Corros. Sci.* 99 1–30, 2015.

OBOT, I. B., & OBI-EGEBEDI, N. O. Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 52(2), 657- 660, 2010.

ODOZI, N. W., BABALOLA, J. O., ITUEN, E. B. and ESEOLA, A. O. Imidazole derivative as novel effective inhibitor of mild steel corrosion in aqueous sulphuric acid. *American Journal of Physical Chemistry*. 2015.

ÖGRETİR, C., ÇALIS, S, BEREKET, G. e BERBER, H. A theoretical search on metal–ligand interaction mechanism in corrosion of some imidazolidine derivatives. *J Mol Struct-Theochem*. 626 (1):179-186. 2003.

ÖGRETİR, C., MIHÇI, B., & BEREKET, G. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 488(1), 223-231, 1999.

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

OHTSUKA, T., NISHIKATA, A., SAKAIRI, M. and FUSHIMI K. Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Absorption. In: *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*. Springer Briefs in Molecular Science, 2018.

OKAFOR, P. C., & ZHENG, Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 51 (4), 850-859, 2009.

OLDHAM, K. B., MYLAND, J. C. and BOND, A. M. *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and applications*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, ISBN 978-1-119-96588-6, 2013.

OLIVEIRA, A., NETO W., DANTAS, T.N.M.C., MOURA, E. F., JÚNIOR, H. S. e NETO, A. A. D. N. Síntese e aplicação de um tensoativo com função epóxi na exibição da corrosão em oleodutos, 2-3 ,2007.

ORAZEM, M. E. and TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley; 2nd ed. Edição, 2017.

OSTOVARI, A. HOSEINIEH, S.M. PEIKARI, M. SHADIZADEH, S.R. HASHEMI, S.J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: a comparative study of the inhibition by henna and its constituents (lawsone, Gallic acid, a-Dglucose and tannic acid), *Corros. Sci.* 51 (1935–1949) 2009.

OUAKKI, M., GALAI, M, Rbaa M., ABOUSALEM, A. S., LAKHRISSI, B., TOUHAMI, M.E., CHERKAOUI, M. Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel. *J Mol Liq*. 319:114063, 2020.

OUAKKI, M., RBAA, M., GALAI, M., LAKHRISSI, B., RIF, E. H. and CHERKAOUI, M. Experimental and Quantum Chemical Investigation of Imidazole Derivatives as Corrosion

Inhibitors on Mild Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2018.

PANNONI, F. D. Princípio da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio. Volume 2, 2 ed., Perfis Gerdau aço minas, 2004.

de Corrosão e Incêndio. Volume 2, 2 ed., Perfis Gerdau açominas.

PANOSSIAN, Z., SANTOS, C. A. L., CARDOSO, J. L., SILVA, A. L. N. e CAMARGO, R. A. Interpretação de curvas de polarização o INTERCORR 2014.

PARR, R. G. e PEARSON, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512-7516, 1983.

PARR, R. G., & YANG, W. Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford University Press, 1989.

PARR, R. G., SZENTÁLY, L. v., & LIU, S. Electrophilicity Index. *J Am Chem Soc.*, 121(9), 1922-1924, 1999.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988.

PERDEW, J. P. e RUZSINSZKY, A. Quatorze lições fáceis na teoria do funcional da densidade. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110 (15), 2801–2807, 2010.

PERDEW, J. P., PARR, R. G., LEVY, M., & BALDUZ, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Physical Review Letters*, 49 (23), 1691–1694. doi: 10.1103 / physrevlett.49.169, 1982.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *American Institute of Physics*, 577 1, 1-20, 2001.

PEREIRA, A. M. ESTUDO AB-INITIO E DFT DAS NITROSAMINAS. Dissertação de mestrado. UFPB / CCEN, 2008.

QUARAISHI, M. A., RAWAT, J. and AJAMAL, M. Dithiobiurets: a novel class of acid corrosion inhibitors for mild steel. *Journal of Applied Electrochemistry*; 30(6):745-51, 2000.

QUARAISHI, M. A., RAWAT, J. and AJAMAL, M. Macrocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors. *Corrosion*; 54(12):996-1002, 1998.

QURASHI, M. A., SARDAR, N., ALI, H. A study of some new acidizing inhibitors on corrosion of N80 alloy in 15% boiling hydrochloric acid. *Corrosion* 58, 317–321. 2002.

RABAB M. E. and BADAWY W. A. Mechanism of Corrosion and Corrosion Inhibition of Tin in Aqueous Solutions Containing Tartaric Acid *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 6469 – 6482, 2011.

RADHI, A. H., DU, E. A. B., KHAZAAL, F. A., ABBAS, Z. M., ALJELAWI, O. H., HAMADAN, S. D., ALMASHHADANI H. A. and KADHIM M. M. HOMO-LUMO Energies and Geometrical Structures Effect on Corrosion Inhibition for Organic Compounds Predict by DFT and PM3 Methods *NeuroQuantology*, V.18 – P. 37-45 2020.

RAHIM, A. A. Caractérisations physico-chimiques destannins de Mangrove commeinhibiteurs de corrosion. 230p. Tese (Doutorado em Químicos Materiais) Physique ETChimie de la Matièreetdes Matériaux. Universidade HenriPoincaré Nancy-I, França. 2005.

- RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannis in Corrosion Protection of Iron and Steel. , v. 1, p. 223-231, 2008.
- RAJA V. S. and SHOJI T. Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 1st ed., 2011.
- RAJA, P. B.; SETHURAMAN, G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. *Materials letters*, v. 62, p. 113-116, 2008.
- RAMMELT, U., & REINHARD, G. ON THE APPLICABILITY OF A CONSTANT PHASE ELEMENT (CPE) TO THE ESTIMATION OF ROUGHNESS OF SOLID METAL ELECTRODES. *Electrochimica Acta*, 35 (6), 1045–1049, 1990.
- RBAA, M. and LAKHRISSE, B. Novel oxazole and imidazole based on 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: insights from experimental and computational studies. *Surf Interfaces*. 15:43–59, 2019.
- REED S. J. B.; *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy In Arran Geology*; Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York p. 3 University of Cambridge Cambridge, New York; USA; p. 3/8/10/153/158/159-162, 2005.
- REED, A. E., WEINSTOCK R. B., WEINHOLD E. F. Natural population analysis, *Journal of chemical physics*, v. 83, n. 2 p. 735-746, 1985.
- RENGAMANI, S., MURALIDHARAN, S., ANBUKULANDAINATHAN, M. and VENKATAKRISHNA, I. S. Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*; 24(4):355-60,1994.
- REVIE, R.W. *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- REYES-DORANTES, E., ZÚÑIGA-DÍAS, J., QUINTO-HERNÁNDEZ, A., PORCAYO-CALDERON, J., GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G., PEDRAZA-BASULTO, G. K. and MARTÍNEZ-GOMEZ, L. Rice Bran as Source for the Synthesis of Imidazoline-type Inhibitors: Synthesis and Corrosion Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 ( ) 101 – 118, 2018.
- RINO, J. P. and STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. *Química Nova*, 24, 838-845, 2001.
- RODRIGUES, E. S. M. Estudo da teoria do funcional da densidade (DFT) nas propriedades estruturais e ópticas de nanoclusters de ouro. Tese de Doutorado apresentado em Química, Universidade Federal de Sergipe. 2019.
- RODRIGUES, L. M., SANTOS, C. H. R., VELOSO R. R., LEMOS M. V., SANTOS C. CABRAL R. F. Estudo da microestrutura e da microdureza dos aços 1020 e 1060. *Cadernos UniFOA Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais – 2014*.
- ROHDE, R.A. *Metalografia preparação de amostras*, 3ªed, 2010.
- ROSSI, C. G. F. T. Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácidos e salinos, or tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionadas, Tese Doutorado, UFRN, 2007.
- SAHAN, Y., SUDARSONO, S., SILVIANA, E., CHAIRUL and WISRAYETTI. Performance of the electrical generator cell by the ferrous alloys of printed circuit board scrap and Iron Metal 1020, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 345 012038, 2018.

- ŞAHİN, M., GECE, G., KARC, F., BILGIÇ, S. Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium J. Appl Electrochem. 38(6):809-15. 2008.
- SALAR-GARCÍA, M.J, ORTIZ-MARTÍNEZ, V.M, HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J, DE LOS RÍOS, AP., QUESADA-MEDINA, J. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). Journal of Hazardous Materials, v.321, 5, p.484-499, (2017).
- SALMAN, T. A., SAMAWI, K. A., SHNEINE, J. K. Electrochemical and Computational Studies for Mild Steel Corrosion Inhibition by Benzaldehydethiosemicarbazone in Acidic Medium. Port Electrochimica Acta. 37:241-55. 2019.
- SAMPAIO, D.A. Avaliação da partição da cafeína em sistema de duas fases aquosas convencional (SDFA) e composto por líquido iônico (LI-SDFA). 2016. Tese de doutorado- Universidade Federal do Paraná. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Curitiba (2016).
- SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, J., ZORRILLA, D., SÁNCHEZ-CORONILLA, A., SANTOS, D. M., NAVAS, J., FERNÁNDEZ-LORENZO, C., ALCÁNTARA, R. and MARTÍN-CALLEJA, J. Introducing “UCA-FUKUI” software: reactivity-index calculations. J. Mol. Model. 20, 2492, 2014.
- SANCHORA P, Pandey DK, Rana D, et al. Impact of Size and Electronegativity of Halide Anions on Hydrogen Bonds and Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry A;123(23):4948-63, 2019.
- SANDRES, G.C. & MAINER, F.B. Sistema de gestão integrado interno contra vazamentos acidentais de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em refinarias de petróleo. V Congresso Nacional de Excelência em Gestão 2009.
- SANGI, D. P., MONTEIRO, J. L., VANZOLINI, K. L., CASS, Q. B., PAIXÃO, M.W., CORRÊA A. G. Journal of the Brazilian Chemical Society, 25 887-889, 2014.
- SANTO, P. E., RODRIGUES, M., DONAIRES, E., MUNIZ, E. R., LOURDES, M., SCOTINE, S. & GRANDES R. O. construções, construção, infraestrutura, concessões e sustentabilidade, 3a Feira de Edificações & Obras de Infraestrutura, Nº 79 - Maio/2017.
- SANYAL, B. “Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review,” Progress in Organic Coatings, vol. 9, pp. 165-236, 1981.
- SASTRI V. S. Corrosion Inhibitors: Other Important Applications, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Shreir's Corrosion, Pages 2990-3000, 2010.
- SASTRI, V. S. and PERUMAREDDI, J. R. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. Corrosion, [s.l.], v. 53, n. 8, p.617-622, ago. 1997.
- SCHMITZHAUS T. E., Líquidos iônicos como inibidores de corrosão – Desempenho e mecanismo de atuação - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – PPGEM, Porto Alegre 2020.
- SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. New York (NY): John Wiley & Sons; 1996.
- SENET, P. Chemical hardnesses of atoms and molecules from frontier orbitals. Chemical Physics Letters, [s.l.], v. 275, n. 5-6, p.527-532, set. 1997.
- SHAH, S.N., MUTALIB, M.I.A., ISMAIL, M. F., SULEMAN, H., LETHESH, K. C., PILUS, R.B.M. Thermodynamic modelling of liquid-liquid extraction of naphthenic acid

from dodecane using imidazolium based phenolate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 513-525, 2016.

SHEVTSOV, D., KOSADEROV, O., SHIKHALIEV, K., KOMAROVA, E., KRUZHILIN, A., POTAPOV, A., PRABHAKAR, C., ZARTSYN, I. 3-Sulphonyl-5-Amino-1H-1,2,4-Triazoles as Inhibitors of Copper Corrosion. *Appl Sci.* 9 - 2019.

SHUKLA, S. K., QURAIISHI, M. A., PRAKASH, A. R. Self doped conducting polymer “polyanthranilic acid”: an efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *Corros. Sci.* 50 (2867–2872)2008.

SILVA, A. D., NASCIMENTO, G. X., QUATTROCIOCCHI, D. G. S., MARTINAZZO, A. P. e L. W. C. PAES. Propriedades químico - quânticas utilizando o método TFD: uma ferramenta teórica aplicada no estudo de inibidores de corrosão. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 12, e 2291210499, 2020.

SILVA, Á. R. L. Aplicação da teoria do funcional da densidade (DFT) e da teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) no entendimento da oxidação anódica de poluentes promovida pelo ânodo de diamante dopado com boro (BDD) / Ámison Rick Lopes da Silva. - Natal: UFRN, 2020.

SILVA, J. F. C. Caracterização de líquidos iônicos do tipo [NR1R2R3R4] + [Tf2N]- e suas misturas com etanol. 2010. 151 f. Dissertação (mestrado). Universidade de Lisboa. Departamento de química e bioquímica, Faculdade de ciência. Lisboa, 2010.

SILVA, M. G.; COSTA, A. N. C. ; SANGI, D. P. ; YONEDA, J. ; COELHO, L. W. ; FERREIRA, E.A. . Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution. *Chemical engineering communications*, 2021.

SINGH, A.; ANSARI, K.R.; KUMAR, A.; LIU, W.; SONGSONG, C.; LIN, Y. Electrochemical, surface and quantum chemical studies of novel imidazole derivatives as corrosion inhibitors for J55 steel in sweet corrosive environment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 712, p. 121-133, 2017.

SOLMAZ, R. Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine. *Corros Sci.*, 79, 169-176, 2014.

SOLOMON, M. M., UMOREN, S. A., QURAIISHI, M. A., TRIPATHI, D., & Abai, E. J. Effect of alkyl chain length, flow, and temperature on the corrosion inhibition of carbon steel in a simulated acidizing environment by an imidazoline-based inhibitor. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 187, p. 106801, 1 abr. 2020.

SOUZA, F. S. and SINELLI A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corr. Sci.*, 51, 642, 2009.

SOUZA, F. S., GONÇALVES R. S. and SINELLI A. Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 1, 81-90, 2014.

STUPNISEK-LISAC E., GAZIVODA, MADZARAC, A. M. *Electrochim. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid Acta* 2002.

STUPNISEK-LISAC E., LONCARIC BOZIC, A. CAFUK, I. *Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors Corrosion* 1998.

- SULAIMAN K. O., ONAWOLE A.T. Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *Computational and Theoretical Chemistry*; 1093:73-80, 2016.
- SUN, S., ZHANG H., CHENG X., WANG R., DONG W. 2010. 1-(4-Methoxyphenyl)imidazolidine-2,4-dione. *Acta Crystallogr E*. 66(6): o1308. 2010.
- SUNG J. K. and LEE J. W. Metallurgical evidence of stress induced hydrogen diffusion and corresponding crack nucleation behaviors of high-strength ferritic steel used in sour environment. *Journal of Materials Research and Technology*; 8(5):5036-40, 2019.
- SZABO, A. and OSTLUND. N. S. "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Theory." McGraw-Hill, 1996.
- TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. [S.l.]: PaisODocs, 1994.
- TALHI, O., FERNANDES, J. A., PINTO, D. C., SILVA, A. M., ALMEIDA, P. F. A. A. 1,3-Dicyclo-hexyl-imidazolidine-2,4,5-trione. *Acta Crystallogr Sect E*. 67 (Pt 12): o3243. 2011.
- TAN, B., ZHANG, S., LIU, H., QIANG, Y., LI, W., GUO, L., CHEN, S. Insights into the inhibition mechanism of three 5-phenyltetrazole derivatives for copper corrosion in sulfuric acid medium via experimental and DFT methods. *J Taiwan Inst Chem E*. 102:424-37. 2019.
- TAWFIK, S. M. Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N, N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino) methyl)-Nalkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface. *Journal of Molecular Liquids*, v. 207, p. 185-194, 2015.
- TERZI, R. e MAINIER, F. B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, V. 12, n. 1. Pag. 14 – 21, 2008.
- THANH, L. T., VU, N. S. H., BINH, P. M. Q., DAO, V. A., THU, V. T. H., HIEN, P. V., PANAITESCU C. and NAM, N. D. Combined experimental and computational studies on corrosion inhibition of *Houttuynia cordata* leaf extract for steel in HCl médium. *Journal of Molecular Liquids* - 315, 113787, 2020.
- THOMAS, L. H. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- TIAN, H., WANG, X., CUI, Z., LU, Q., WANG, L., LEI, L., LI Y. and ZHANG, D. Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater, Volume 144, November 2018, Pages 145-162.
- TORRES, V. V., CABRAL, G. B., SILVA, A. C. G., FERREIRA K. C. R. e D'ELIA, E. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço carbono 1020 em HCl 1 mol. L-1. *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 4, 423-430, 2016.
- TURK, A., PU, S. D., BOMBAC, D., RIVERA-DÍAZ-dEL-CASTILLO P. E. J. and GALINDO-NAVAA E. I. Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part II – Effect of austenite morphology. *Acta Materialia*; 197:253-68, 2020.
- VECCHI, L., PECKO, D., STEEN, N. V. D., MAMME, M. H., ÖZDIRIK, B., LAETHEM, D. V., INGELGEM, Y. V., DECONINCK, J. and, TERRY, H. A modelling approach on the impact of an oxide layer on the hydrogen permeation through iron membranes in the Devanathan-Stachurski cell. *Electrochimica Acta*; 286:139-47, 2018 (A).

VECCHI, L., SIMILLION, H., MONTOYA, R., LAETHEM, D. V., EECKHOUT, E. V. D., VERBEKEN, K., TERRY, H., DECONINCK, J. and INGELGEM, Y. V. Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: Characterization of the accessible parameters – Part II – The exit side. *Electrochimica Acta*; 262:153-61, 2018 (B).

VECCHI, L., SIMILLION, H., MONTOYA, R., LAETHEM, D. V., EECKHOUT, E. V. D., VERBEKEN, K., TERRY, H., DECONINCK, J. and INGELGEM, Y. V. Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: Characterization of the accessible parameters – Part I – The entry side. *Electrochimica Acta*; 262:57-65, 2018 (C).

VEGA, M., AUGUSTO, M., TALÍO, M.C. e FERNÁNDEZ, L.P. *Microchem. J.* 99, 425–428, 2011.

VERMA C, OLASUNKANMI, L. O., BAHADUR, I., LGAZ, H., QURAIISHI M. A., HAQUE, J., SHERIF E. M. and EBENSO, E. E. Experimental, density functional theory and molecular dynamics supported adsorption behavior of environmental benign imidazolium based ionic liquids on mild steel surface in acidic medium. *Journal of Molecular Liquids*; 273:1-15, 2019.

VERMA, C., SINGH P. and QURAIISHI, M. A. A thermodynamic, electrochemical and surface investigation of Bis(indolyl) methanes as green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl acid solution. *J. Asso. Arab Univ. Bas. Appl. Sci*; 2016.

VESPA, A. S., GONÇALVES-RICCI, A. C. e AOKI, I. V. Estudo da imidazolina quaternária como inibidor para meios da produção de petróleo, *INTERCORR*, 416 - 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* B133, 2006.

WALDEN, P. Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze (Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts). *Bulletin del'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg*, v. 8, p. 405-422, (1914).

WANG, S. G., SUN, M., XU, Y. H.; LONG, K., ZHANG, Z. D. Enhanced Localized and Uniform Corrosion Resistances of Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel in High Concentration Hydrochloric Acid Solutions at Room Temperature. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 34, n. 12, p. 2498, 2018.

WASIM M. and DJUKIC M. B. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nano-levels. *International Journal of Hydrogen Energy*; 45(3):2145-56, 2020.

WAZZAN, N., OBOT, I. B., FAIDALLAH, H. Experimental and theoretical evaluation of some synthesized imidazolidine derivatives as novel corrosion inhibitors for X60 steel in 1 M HCl solution. *J Adhes Sci Technol.* 32(23):2569-89. 2018.

WAZZAN, N., OBOT, I. B. and FAIDALLAH, H. Oxazolidine Derivatives as Corrosion Inhibitors for API X60 Steel in 1 M HCl Solution: Experimental and Theoretical Studies. *Int. J. Electrochem. Sci* 14:7450. 2019.

WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. *Biophysical Reviews*, n. 10, vol 3, p. 691-706, 2018.

- WILKES, J.S.; ZAWOROTKO, M.J. Air and water stable 1-methyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 65-967, (1992).
- WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
- WU, C. H., KRIEGER, W. and ROHWERDER, M. On the robustness of the Kelvin probe based potentiometric hydrogen electrode method and its application in characterizing effective hydrogen activity in metal: 5 wt. % Ni cold-rolled ferritic steel as an example. *Science and Technology of Advanced Materials*; 20(1):1073-89, 2019.
- XIA, S., QIU, M., YU, L., LIU, F and ZHAO H. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. *Corrosion Science*, v. 50, p. 2021–2029, 2008.
- XU, H. CAMTEC Workshop Presentation: Secondary Electron Detection. University of Victoria, 2010.
- YADAV, D. K., QURAIISHI, M. A. & MAITI, B. Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation. *Corrosion Science* p. 254–266, 2012.
- YADAV, M., KUMAR, S., SHARMA, D., & YADAV, P. N. Experimental and Quantum Studies on Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Imidazole Derivatives on N80 Steel in Hydrochloric Acid. *Surface Review and Letters*, v. 20, n. 6, p. 1350057, 2013.
- YADAV, M.; KUMAR, S.; PURKAIT, T.; OLASUNKANMI, L.O.; BAHADUR, I.; EBENSO, E.E.; Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, v. 213, p. 122-138, 2016.
- YARO, A. S., KHADOM, A. A., WAEL, R. K. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid, *Alexandria Engineering Journal*, vol 52, 2013.
- YOUSEFI, A., JAVADIAN, S., DALIR, N., KAKEMAM J. and AKBARI, J. Imidazolium-Based Ionic Liquids as Modulators of Corrosion Inhibition of SDS on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions: Experimental and Theoretical Studies, *RSC Adv.*, 2015.
- YUCE, A. O. & KARDAS, G. Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science* p. 86–94 2012.
- ZAFERANI, S.H., SHARIFI, M., ZAAREI, D. and SHISHESAZ, M.R., Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1; 652–657, 2013.
- ZELDOWITSCH, J. “über Den Mechanismus der Katalytischen Oxidation Von CO a MnO<sub>2</sub>,” URSS, *Acta Physiochim*, Vol. 1, No. 2, pp. 364-449, 1934.
- ZHANG, D.-Q., GAO, L.-X., ZHOU, G.-D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corros. Sci.* 46, 2004.
- ZHANG, I. Y., & XU, X. On the top rung of Jacob’s ladder of density functional theory: Toward resolving the dilemma of SIE and NCE. *WIREs Computational Molecular Science*, 2020.



ZHANG, J., LIU, J., YU, W., YAN, Y., YOU, L. and LIU, L. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2- aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corros Sci.* 52(6): 2059–2065, 2010.

ZHANG, J., QIAO, G., HU S., YAN Y., REN Z. and YU, L. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. *Corros Sci.* 53(1):147–152, 2011.

ZHANG, L., HE, Y., ZHOU, Y., YANG, R., YANG, Q., QING, D. and NIU, Q. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. *Petroleum*, v. 1, n. 3, p. 237-243, 2015.

ZHANG, Q. and HUA, Y. *Electrochim. Acta*, 54, 1881-1887, 2009.

ZHANG, S., FAN, E., WAN, J., LIU, J., HUANG, Y. and LI, X. Effect of Nb on the hydrogen-induced cracking of high-strength low-alloy steel. *Corrosion Science*; 139:83-96, 2018.

ZHAO, T., LIU, Z., XU X., LI Y., DUA C. and LIU X. Interaction between hydrogen and cyclic stress and its role in fatigue damage mechanism, *Corrosion Science*, Volume 157, 15 August, Pages 146-156, 2019 (A).

ZHAO, X., CHEN, C., SUN, Q., LI, Y. and YU, H. Molecular structure optimization design of inhibitors based on frontier orbitals theory. *Appl Surf Sci.* 494:895–907, 2019 (B).

ZIEGLER, T., *Chem. Rev.*;91,651, 1991. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.* Mineola (N.Y.): Dover publications, 1996.

ZOLIN, I. *Materiais de construção: mecânica – 3. ed. – Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria: Colégio Técnico Industrial de Santa Maria*, 2011.

## 8. ANEXOS:

### 8.1 – Tabelas

Tabela 8.1: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da IMD e energia absoluta (HF).

LIGAÇÃO	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
O-N5	1,253	1,262	1,253	1,261	1,269	1,275	1,267	1,274
O2-N5	1,233	1,249	1,233	1,252	1,245	1,260	1,244	1,263
N5-C9	1,402	1,377	1,402	1,367	1,407	1,386	1,400	1,377
C9-C8	1,377	1,396	1,377	1,397	1,385	1,401	1,383	1,401
N3-C8	1,379	1,360	1,379	1,354	1,385	1,368	1,382	1,363
N4-C8	1,352	1,344	1,352	1,338	1,359	1,353	1,355	1,348
N3-C6	1,469	1,472	1,469	1,468	1,473	1,475	1,470	1,472
N4-C7	1,460	1,467	1,460	1,464	1,463	1,469	1,460	1,466
C6-C7	1,538	1,539	1,538	1,537	1,542	1,542	1,539	1,540
HF	-471,367	-471,386	-471,367	-471,455	-471,337	-471,356	-471,403	-471,422

Tabela 8.2: Ângulos otimizados em (°) da IMD.

Ângulos	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
O-N5-O2	122,63	120,89	122,63	120,53	122,60	121,06	122,41	120,73
O-N5-C9	119,54	120,60	119,54	120,79	119,53	120,49	119,57	120,65
O2-N5-C9	117,83	118,51	117,83	118,69	117,87	118,45	118,02	118,62
N5-C9-C8	122,28	122,75	122,28	123,06	122,19	122,72	122,39	123,03
C9-C8-N3	123,86	123,20	123,86	122,88	124,40	123,66	124,23	123,31
C9-C8-N4	127,65	127,47	127,65	127,71	126,99	127,05	127,18	127,34
C8-N3-C6	109,25	109,95	109,25	110,23	108,87	109,60	109,06	109,86
C8-N4-C7	111,04	111,01	111,04	111,23	110,75	110,70	111,01	110,95
N3-C6-C7	101,10	101,30	101,10	101,41	101,10	101,29	101,24	101,43
N4-C7-C6	100,97	101,25	100,97	101,42	100,89	101,17	101,04	101,34

Tabela 8.3: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da OXA e energia absoluta (HF).

LIGAÇÃO	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
O12-N11	1,252	1,258	1,250	1,257	1,268	1,272	1,266	1,270
O13-N11	1,230	1,244	1,229	1,246	1,242	1,256	1,242	1,258
N11-C9	1,406	1,384	1,399	1,374	1,411	1,392	1,404	1,383
C9-C1	1,369	1,385	1,367	1,386	1,377	1,391	1,376	1,391
C1-O2	1,348	1,337	1,346	1,334	1,357	1,347	1,355	1,344
C1-N14	1,348	1,333	1,344	1,327	1,354	1,341	1,35	1,336
O2-C3	1,452	1,465	1,449	1,463	1,462	1,474	1,459	1,472
N14-C4	1,457	1,463	1,454	1,459	1,46	1,465	1,457	1,462
C3-C4	1,534	1,534	1,531	1,532	1,537	1,536	1,535	1,535
HF	-491,232	-491,248	-491,304	-491,322	-491,203	-491,218	-491,273	-491,289

Tabela 8.4: Ângulos otimizados em (Å) da OXA.

Ângulos	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
O12-N11-O13	122,85	121,42	122,64	121,07	122,78	121,55	122,6	121,24
O12-N11-C9	119,37	120,18	119,44	120,37	119,41	120,13	119,46	120,28
O13-N11-C9	117,78	118,4	117,92	118,55	117,81	118,32	117,94	118,48
N11-C9-C1	121,54	122,02	121,74	122,27	121,44	122,01	121,59	122,25
C9-C1-O2	120,04	118,94	119,85	118,64	120,42	119,25	120,24	118,93
C9-C1-N14	129,14	129,37	129,42	129,66	128,39	128,86	128,64	129,2
C1-O2-C3	108,07	108,23	108,35	108,5	107,28	107,46	107,53	107,74
C1-N14-C4	110,46	111,19	110,82	111,59	110,15	110,85	110,5	111,29
O2-C3-C4	104,17	104,24	104,26	104,35	104,36	104,4	104,48	104,54
N14-C4-C3	99,6	100,08	99,86	100,37	99,51	99,96	99,77	100,26

Tabela 8.5: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da [Bmim]Cl e energia absoluta (HF).

LIGAÇÃO	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
N1-C6	1,339	1,336	1,336	1,333	1,349	1,345	1,345	1,342
N1-C7	1,386	1,383	1,383	1,379	1,390	1,387	1,388	1,384
N1-C3	1,470	1,476	1,465	1,471	1,474	1,479	1,469	1,474
N2-C6	1,335	1,335	1,331	1,332	1,344	1,344	1,341	1,342
N2-C8	1,383	1,382	1,380	1,378	1,388	1,387	1,385	1,382
N2-C10	1,476	1,470	1,472	1,465	1,476	1,469	1,472	1,467
C7-C8	1,363	1,361	1,361	1,359	1,372	1,369	1,370	1,368
C3-C4	1,531	1,530	1,527	1,527	1,535	1,534	1,532	1,531
C4-C5	1,533	1,533	1,529	1,529	1,537	1,537	1,533	1,533
C5-C9	1,531	1,531	1,527	1,527	1,534	1,534	1,531	1,531
HF	-883,719	-883,776	-883,763	-883,818	-883,645	-883,694	-883,690	-883,741

Tabela 8.6: Ângulos otimizados em (Å) da [Bmim]Cl.

Ângulos	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
N1-C6-N2	108,77	108,74	108,83	108,76	108,48	108,57	108,53	108,49
N1-C7-C8	107,71	107,21	107,77	107,25	107,85	107,43	107,92	107,30
N1-C3-C4	112,81	112,43	112,91	112,52	112,92	112,68	113,04	112,61
C6-N2-C8	109,15	108,72	109,19	108,77	109,40	108,89	109,46	108,93
C6-N2-C10	126,16	125,82	126,18	125,93	126,49	125,43	126,54	126,00
N2-C8-C7	106,36	106,88	106,26	106,81	106,20	106,68	106,08	106,75
C10-N2-C8	124,69	125,42	124,62	125,29	124,11	125,67	124,00	125,07
C3-C4-C5	112,05	111,68	112,08	111,72	112,10	111,52	112,09	111,67
C4-C5-C9	112,68	112,57	112,75	112,62	112,75	112,68	112,81	112,64

Tabela 8.7: Comprimento das ligações otimizadas em (Å) da [Bmim]BF<sub>4</sub> e energia absoluta (HF).

LIGAÇÃO	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
N1-C6	1.339	1.336	1.336	1.333	1.349	1.345	1.345	1.341
N1-C7	1.384	1.383	1.380	1.379	1.388	1.386	1.384	1.383
N1-C3	1.471	1.476	1.467	1.471	1.474	1.479	1.470	1.475
N2-C6	1.333	1.335	1.331	1.332	1.343	1.344	1.340	1.341
N2-C8	1.382	1.383	1.379	1.378	1.387	1.385	1.383	1.383
N2-C10	1.475	1.469	1.470	1.464	1.475	1.471	1.471	1.465
C7-C8	1.362	1.361	1.359	1.358	1.371	1.370	1.368	1.367
C3-C4	1.531	1.530	1.527	1.526	1.535	1.535	1.532	1.531
C4-C5	1.533	1.533	1.530	1.529	1.537	1.538	1.534	1.533
C5-C9	1.531	1.531	1.527	1.527	1.534	1.534	1.531	1.531
B26-F25	1.431	1.414	1.422	1.404	1.441	1.440	1.428	1.418
B26-F27	1.420	1.410	1.420	1.411	1.433	1.430	1.437	1.418
B26-F28	1.374	1.402	1.375	1.404	1.384	1.416	1.384	1.417
B26-F29	1.429	1.419	1.424	1.414	1.445	1.420	1.439	1.427
HF	-848.065	-848.111	-848.188	-848.239	-847.936	-847.998	-848.055	-848.105

Tabela 8.8: Ângulos otimizados em (Å) da [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Ângulos	B3LYP				BPW91			
	6-311G(D,P)		DEF2TZVP		6-311G(D,P)		DEF2TZVP	
	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl	GÁS	HCl
N1-C6-N2	109,03	108,87	109,07	108,84	108,77	108,54	108,80	108,64
N1-C7-C8	107,74	107,33	107,69	107,27	107,82	107,31	107,76	107,31
N1-C3-C4	112,89	112,47	112,94	112,50	113,00	112,58	113,05	112,58
C6-N2-C8	108,87	108,68	108,80	108,67	109,03	108,85	108,96	108,75
C6-N2-C10	125,05	125,59	125,06	125,80	125,16	125,68	125,22	125,52
N2-C8-C7	106,51	106,81	106,57	106,86	106,45	106,83	106,51	106,84
C10-N2-C8	126,07	125,71	126,13	125,49	125,79	125,38	125,81	125,74
C3-C4-C5	112,00	111,67	111,97	111,72	112,03	111,58	111,96	111,66
C4-C5-C9	112,68	112,58	112,72	112,61	112,75	112,65	112,76	112,60
F25-B26-F27	107,79	109,43	107,80	109,59	108,06	108,27	107,91	109,67
F25-B26-F28	111,24	109,89	111,36	109,90	111,34	109,44	111,72	109,70
F25-B26-F29	106,60	108,49	107,14	109,38	106,58	109,30	107,46	109,28
F27-B26-F28	111,78	110,14	111,38	109,55	111,72	109,43	111,17	109,71
F27-B26-F29	107,61	109,07	107,59	109,00	107,55	110,10	107,25	109,26

## 8.2 - Publicações e participação em eventos

### Artigos Completos Publicados:

Matheus Gomes Silva, Alberto Nei Carvalho Costa, Diego Pereira Sangi, Julliane Yoneda, Lilian Weitzel Coelho & Elivelton Alves Ferreira (2021): Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution, Chemical Engineering Communications, DOI: 10.1080/00986445.2021.1940154

Matheus G. Silva, Rodrigo G. de Araujo, Raquel L. Silvério, Alberto N. C. Costa, Diego P. Sangi, Leandro F. Pedrosa, Gláucio S. da Fonseca, Ladário da Silva, Lilian W. Coelho e Elivelton A. Ferreira (2022): Inhibition effects of ionic and non-ionic derivatives of imidazole compounds on hydrogen permeation during carbon steel pickling, Journal of Materials Research and Technolog, DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.068

### Participação em eventos:

M. G. SILVA<sup>(1,\*)</sup>, E. A. FERREIRA<sup>(1,2)</sup>, L. W. C. PAES<sup>(1)</sup>, D. P. SANGI<sup>(2)</sup>. Evaluation of corrosion inhibition of steel carbon by 2-nitromethylene-imidazolidine. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - Ribeirão Preto – SP, Brasil, 01 – 05 de Setembro de 2019.



## Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution

Matheus Gomes Silva, Alberto Nei Carvalho Costa, Diego Pereira Sangi, Julliane Yoneda, Lilian Weitzel Coelho & Elivelton Alves Ferreira

To cite this article: Matheus Gomes Silva, Alberto Nei Carvalho Costa, Diego Pereira Sangi, Julliane Yoneda, Lilian Weitzel Coelho & Elivelton Alves Ferreira (2021): Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution, Chemical Engineering Communications, DOI: [10.1080/00986445.2021.1940154](https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1940154)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1940154>



Published online: 16 Jun 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 23



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution

Matheus Gomes Silva<sup>a</sup>, Alberto Nei Carvalho Costa<sup>b</sup>, Diego Pereira Sangi<sup>c</sup>, Julliane Yoneda<sup>c</sup>, Lilian Weitzel Coelho<sup>d</sup>, and Eivelton Alves Ferreira<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil; <sup>b</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, Brazil; <sup>c</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil; <sup>d</sup>Departamento de Ciências Exatas, Escola de Engenharia Industrial e Metalurgia de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil

### ABSTRACT

In many industries, safe organic inhibitors that are soluble in corrosive media, environmentally friendly, and effective need to be developed for protection against corrosion during descaling and steel pickling in dilute acids. In this work we describe, for the first time, the effects of 2-(nitromethylene) oxazolidine (OXA) and 2-(nitromethylene) imidazolidine (IMD) as inhibitors of the corrosion of SAE 1020 steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl aqueous solution. Electrochemical analyses showed that the IMD inhibitor was most effective, acting as a mixed type inhibitor. SEM analysis confirmed the electrochemical results, clearly showing the excellent corrosion inhibition effect of IMD. The corrosion inhibition was related to the protective film deposited on the surface, forming a layer that reduced the corrosion reactions. DFT calculations showed that donor and acceptor interactions between the heterocyclic nitrogen lone pair electrons and the vacant d orbitals of the metal surface atoms could explain the better corrosion inhibition values obtained for IMD. Finally, in addition to its efficiency, *in silico* toxicity predictions indicated that IMD could be considered environmentally friendly.

### KEYWORDS

Corrosion inhibition; imidazolidine; oxazolidine; polarization curves; electrochemical impedance spectroscopy; density functional theory

### Introduction

In many environments, corrosion is a natural phenomenon that can have economic consequences (Hansson 2011). Corrosion is the degradation or deterioration of a material that involves a chemical or electrochemical reaction caused by the environment or by physical action, which can lead to serious damage in many industries.

Organic corrosion inhibitors can be highly efficient and provide economic advantages in various industrial sectors (Agrawal et al. 2004; Şahin et al. 2008; Stupnišek-Lisac et al. 2002; Umoren et al. 2018).

However, most of the commercially available inhibitors are toxic compounds. Consequently, there is the need to replace them with more environmentally friendly inhibitors (Ibrahim et al. 2017; Khadraoui et al. 2016; Raghavendra and Bhat 2018)

The ability of an organic compound to act as an inhibitor depends on various factors, such as the number of active centers for adsorption, charge density, and molecular structure. The electronic properties are influenced by the nature of the functional groups or atoms present in the molecule, with the chemical structure of the molecule affecting the adsorption mode (Raja et al. 2016; Sastri and Perumareddi 1997). The mechanism of inhibition is generally due to the interactions of the molecules with metal surfaces at the adsorption sites, where functional groups are generally considered to be the reaction centers that bind to the metal surface. Most efficient inhibitors are heterocyclic organic compounds containing nitrogen, oxygen, or sulfur atoms, with conjugate  $\pi$  double or triple bonds that increase the electron density on the molecule and



can donate electron pairs to facilitate adsorption on the metal surface (Al-Moubaraki and Awaji 2020; Babić-Samardžija et al. 2005; Bidi et al. 2020; Bouklah et al. 2005; Fergachi et al. 2018; Kuznetsov and Kazansky 2008; Verma et al. 2018).

In many industries, it is common to use acid descaling and steel pickling with dilute hydrochloric acid, controlling the corrosion by adding a suitable organic inhibitor in order to prolong the service life of the steel alloys (Wazzan et al. 2018). Among these inhibitors are derivatives of imidazolidine and oxazolidine.

Imidazolidine-based inhibitors have two nitrogens separated by a carbon atom, in a heterocyclic structure. They present excellent inhibition ability in acidic media and are widely used in the oil and gas industry (Cruz et al. 2004; Finšgar and Jackson 2014; Gouron et al. 2018; Guoan et al. 2007; Gutiérrez et al. 2016; Ögretir et al. 2003; Ouakki et al. 2020; Rbaa and Lakhrissi 2019; Wazzan et al. 2018; Zhang et al. 2010, 2011; Zhao et al. 2019). However, some imidazolidines and their compounds are extremely hard to dissolve in aqueous solutions, and are sometimes easily hydrolyzed (Anh et al. 2020).

Oxazolidine-based inhibitors have nitrogen and oxygen heteroatoms separated by a carbon atom, in a heterocyclic structure. To the best of our knowledge, there are only a few reported studies in which some oxazolidine derivatives (oxa-azaspiro and isoxazolidine compounds) were shown to be effective inhibitors against corrosion (Alhaffar et al. 2018; Ali et al. 2005; Sk Ali et al. 2003; Wazzan et al. 2019).

Preliminary studies have indicated that 2-(nitromethylene) oxazolidine does not present phytotoxic activity, while 2-(nitromethylene) oxazolidine and 2-(nitromethylene) imidazolidine have been suggested as candidates for drugs (chemical medicines) used to treat Alzheimer's disease (Sangi et al. 2014, 2019). It is important to note that such drugs generally have nontoxic characteristics and negligible negative impacts in the aquatic environment, so they are ideal candidates to replace traditional toxic corrosion inhibitors (Gece 2011).

There is growing concern about the potential toxicity of corrosion inhibitors, since this can not only affect living organisms, but also contaminate

the environment, leading to irreversible problems in affected ecosystems (Barreto et al. 2018; Mo et al. 2016). Therefore, it is essential to evaluate the compounds studied in relation to their toxic effects. For this purpose, although *in silico* tools have limitations, they can be used as a rapid and cost-effective way to obtain information about toxicity, when experimental data are unavailable.

In recent years, quantum chemical calculations have been successfully used to describe the structural and electronic properties of corrosion inhibitors (Ganash 2018; Khadraoui et al. 2016). Density functional theory has emerged as a reliable and inexpensive method for predicting chemical properties such as ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity ( $\chi$ ), global hardness ( $\eta$ ), global electrophilicity ( $\omega$ ), and the fraction of electrons transferred ( $\Delta N$ ) (Ammouchi et al. 2020; Behzadi et al. 2015; Gad et al. 2018; Gece 2008; Hsissou et al. 2020; Kürşat and Obot 2017; Nnabuk 2010; Salman et al. 2019; Tan et al. 2019).

Based on these factors and considering that modification of the heterocyclic structure of the inhibitor may alter the inhibition properties, it is evident that safe organic inhibitors that are soluble in corrosive media, environmentally friendly, and efficient must be continuously developed for protection against acid corrosion (Raja et al. 2016; Wazzan et al. 2018). The aim of this work was to investigate, for the first time, the capacities of the compounds 2-(nitromethylene) oxazolidine and 2-(nitromethylene) imidazolidine for corrosion protection of SAE 1020 steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, employing polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. These compounds were synthesized and were then evaluated using electrochemical techniques, DFT calculations, and toxicity estimations. In addition, DFT quantum chemical calculations were used to study the relationships between the structures of the heterocyclic organic compounds and their corrosion inhibition efficiencies. Finally, *in silico* evaluations of their toxicities were performed.

## Experimental

*Synthesis of 2-(nitromethylene) oxazolidine (OXA) and 2-(nitromethylene) imidazolidine (IMD):* 1,1-

**Table 1.** Chemical composition of the SAE 1020 steel.

Element	C	Mn	P	S
Composition (wt.%)	0.18–0.23	0.3–0.6	0.03	0.05

bis-methylsulfanyl-2-nitroethylene (**1**) (165 mg, 1.0 mmol), 2-aminoethanol (**2**) or ethylenediamine (**3**) (1.0 mmol), and ethanol (3 mL) were placed in a glass tube, which was sealed and irradiated during 20 min at 110 °C in a focused microwave oven (Monowave 200, Anton Paar). The physical constants of the compounds are given below (Sangi et al. 2014, 2019):

*2-(Nitromethylene) oxazolidine*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  3.14–3.56 (m, 4H), 6.53 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  44.71, 59.92, 97.69, 156.75.

*2-(Nitromethylene) imidazolidine*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, MeOD):  $\delta$  3.57 (s, 4H), 6.57 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, MeOD):  $\delta$  44.63, 98.13, 162.53.

### Electrochemical measurements

The working electrode with dimensions of  $5 \times 3 \times 0.5$  cm was composed of SAE 1020 steel with the nominal composition shown in Table 1. A geometrical area of  $1 \text{ cm}^2$ , delimited by an O-ring, was exposed to the electrolyte. Before the electrochemical and SEM analyses, the surface of the electrode was polished with different grade emery papers (600, 800, 1500, and 2000), followed by rinsing with deionized (Milli-Q) water.

Chemical reagents (acids and cleaning materials) used in these experiments were acquired from Merck Sigma-Aldrich.

The different solutions containing  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl with 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, and  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  of inhibitors were prepared using deionized (Milli-Q) water. Firstly,  $77.5 \text{ mmol L}^{-1}$  solutions of the OXA and IMD inhibitors were prepared. From these solutions, the others were prepared by dilution with deionized water. The solubility of the OXA and IMD inhibitors in aqueous acid solution could be attributed to the formation of hydrogen bonds with water (Pagliai et al. 2019).

The electrochemical studies were carried out using a Tait type three-electrode electrochemical cell (Ferreira et al. 2011). The counter and

reference electrodes were a Pt wire and Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> respectively.

The steel was immersed in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution for 30 min at open circuit potential (OCP), at room temperature, in the absence and presence of up to  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  of the 2-(nitromethylene) oxazolidine (OXA) and 2-(nitromethylene) imidazolidine (IMD) corrosion inhibitors. After this time, the polarization curve (PC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data were acquired using a potentiostat/galvanostat (Modulab, Solartron Analytical). A minimum of two runs were performed for each experiment.

The PC began at a potential in the cathodic region ( $-100 \text{ mV vs. OCP}$ ), with scanning at  $0.166 \text{ mV s}^{-1}$  toward more positive potentials, up to  $+100 \text{ mV vs. OCP}$ . The EIS measurements were carried out applying a sine wave of  $10 \text{ mV}$  (rms) on the corresponding DC corrosion potential value ( $E_{\text{corr}}$ ). The experiments were carried out in the frequency range from  $10.0 \text{ kHz}$  to  $10 \text{ mHz}$ , recording 10 points per frequency decade.

### SEM analysis

Scanning electron microscopy (SEM) images of the carbon steel surface were acquired using an FEI Quanta 3 D FEG instrument.

### Computational details

The chemical properties of the inhibitors were evaluated by quantum chemical calculations, using density functional theory (DFT) with the B3LYP-6-311G (d,p) method (Becke 1988, 1993). The calculations were performed with Gaussian 09 software (Frisch et al. 2009). Frequency calculations were carried out with the optimized geometries to validate the minimum stationary points of the potential energy surface. In addition, natural population analysis (NPA) (Reed et al. 1985) was performed by the natural bond orbital (NBO) method, at the same level of theory, using the Gaussian 09 software.

The optimized structures were used to calculate molecular properties related to the reactivity of the inhibitor compounds, including ionization

energy (IE) and electron affinity (EA). These two properties are described by the equations below (Koopmans 1934).

$$IE = -E_{HOMO} \quad \text{and} \quad EA = -E_{LUMO} \quad (1)$$

In this way, quantum chemical parameters that are important for analysis of the influence of the electronic nature of atoms or groups on the electronic interaction between the metal surface and the inhibitor could be obtained. The absolute electronegativity ( $\chi$ ) and global hardness ( $\eta$ ) were defined by the following equations:

$$\chi = \frac{IE + EA}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{IE - EA}{2} \quad (3)$$

The electrophilicity index ( $\omega$ ) (Parr et al. 1999) was calculated using the following equation:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (4)$$

Recently, several authors (Kokalj 2010, 2012; Kovačević and Kokalj 2011; Yadav et al. 2013) have shown that it is conceptually wrong to use the metal electronegativity ( $\chi$ ) to calculate the electron transfer fraction ( $\Delta N$ ) for a bulk metal. The substitution of the  $\chi_{\text{Metal}}$  parameter for the work function ( $\Phi$ ) in the equation provides a practical estimate of the molecule-to-metal charge transfer.

The fraction of electrons transferred ( $\Delta N$ ) was estimated according to the following equation:

$$\Delta N = \frac{\phi_M - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_M + \eta_{\text{inh}})} \quad (5)$$

where,  $\phi_M$  is the work function of the metal atom and  $\chi_{\text{inh}}$  is the Mulliken electronegativity of the corresponding inhibitor molecule, respectively;  $\eta_M$  and  $\eta_{\text{inh}}$  denote the absolute hardness of the metal atom and the inhibitor molecule, respectively. In this way, the value 4.82 eV, for Fe (110), was used for the work function (Kokalj 2012).

Recently, a model was proposed for donation and back-donation calculation, based on the charge transfer that governs the interaction between the inhibitor molecule and the metal

surface (Gómez et al. 2006), as indicated by the following expression:

$$\Delta E_{\text{back-donation}} = -\frac{\eta}{4} \quad (6)$$

The UCA-FUKUI software package (Sánchez-Márquez et al. 2014) was used for calculation of the condensed-to-atom Fukui indices, at the B3LYP/6-311G(d,p) level, in the gas phase. Calculation of the atomic reactivity indices was performed by population analysis (Hirshfeld 1977). The Fukui functions can be described using finite difference approximations, as in the equations below (Parr and Yang 1984; Perdew et al. 1982):

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (7)$$

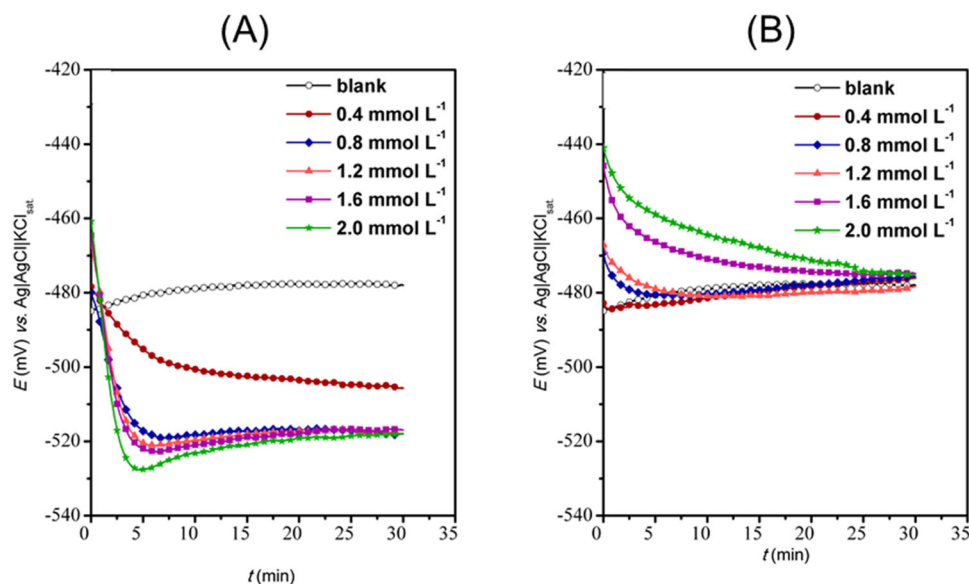
$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (8)$$

where,  $q_N$ ,  $q_{N+1}$ , and  $q_{N-1}$  are the electronic populations of the atom  $k$  in neutral, anionic, and cationic species. The nucleophilic or electrophilic attack is controlled by the maximum values of  $f_k^+$  and  $f_k^-$ . These values indicate the propensity of the electronic density to deform at a given position, in order to accept or donate electrons.

### *In silico* toxicity predictions

The toxicities of the compounds were evaluated using the freely available models Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T. 2016) and Toxtree (Patlewicz et al. 2008). T.E.S.T., which was developed by the U.S. Environmental Protection Agency, is a computerized toxicity prediction system based on Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) mathematical models. It is easy to operate and is based on 2D molecular descriptors that can predict toxicity values for different test models.

Toxtree estimates toxic hazard by applying a decision tree approach (Patlewicz et al. 2008). The predictions were computed using the Benigni/Bossa rules for carcinogenicity and mutagenicity (Benigni et al. 2013).



**Figure 1.** Open circuit potentials, according to time, for the SAE 1020 steel in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution, in the absence and presence of different concentrations of OXA (A) and IMD (B).

## Results and discussion

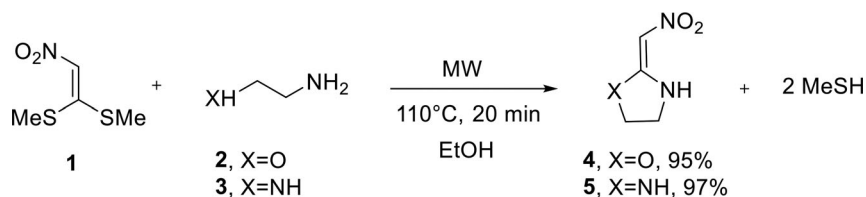
### Synthesis

In this work, double vinylic substitution on 1,1-bis-methylsulfonyl-2-nitroethylene (**1**) was used to synthesize the oxazolidine (**4**) and imidazolidine (**5**) derivatives. In these reactions, 2-aminoethanol (**2**) and ethylenediamine (**3**) replaced both methylsulfonyl groups, according to an addition-elimination mechanism, producing heterocyclic derivatives, with excellent yields (reaction 9).

carbon steel surface, as a result of contact with the atmosphere and/or active metal corrosion (Deyab et al. 2017; Wazzan et al. 2018).

For the samples immersed in the solutions with the absence and presence of OXA and IMD, the OCP values tended to stabilize after 30 min, with the corrosive process reaching the stationary state. All the electrochemical measurements were performed under this condition.

The samples immersed in solutions with the OXA inhibitor at concentrations higher than  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$  presented OCP values of



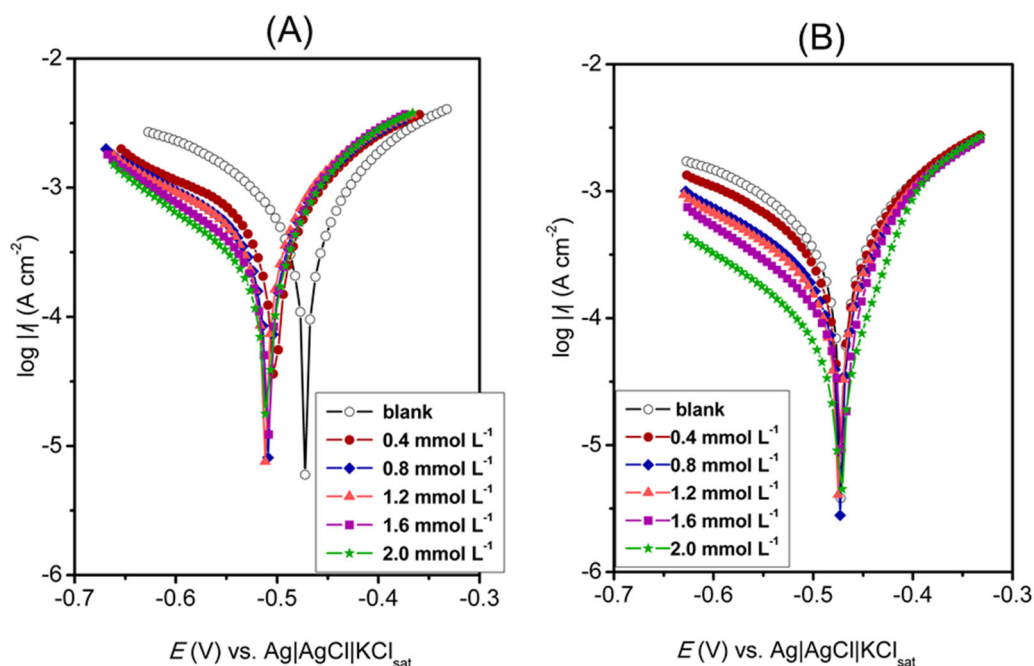
(9)

### Open circuit potential

Figure 1 shows the variation of the open circuit potential (OCP), as a function of time, for the SAE 1020 steel in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution, in the absence and presence of different concentrations of OXA and IMD. The variation of OCP over time could be associated with the dissolution of a native oxide previously formed on the

approximately  $-520.0 \text{ mV}$  after 30 min. These values were lower than for the samples immersed in solutions without and with  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$  of inhibitor. This behavior suggested the existence of a cathodic effect, due to the presence of the inhibitor in the solution.

The samples immersed in solutions with the absence and presence of the IMD inhibitor, at different concentrations, presented OCP values of



**Figure 2.** Polarization curves for the SAE 1020 steel in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution, in the absence and presence of different concentrations of OXA (A) and IMD (B).

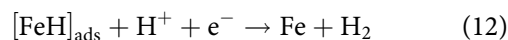
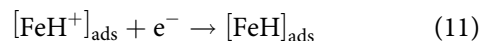
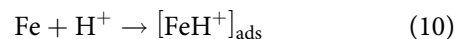
approximately  $-480.0 \text{ mV}$  after 30 min, indicating mixed corrosion inhibition.

### Polarization measurements

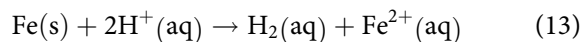
Figure 2 presents the polarization curves for the SAE 1020 steel in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution, in the absence and presence of different concentrations of OXA and IMD. The addition of IMD in the acid solution led to substantial decreases of both cathodic and anodic current densities, with the greatest changes for the cathodic current density. As a result, the corrosion inhibition was under mixed control, with a more pronounced cathodic effect.

When OXA was added, reaction inhibition was only observed for the cathodic branch, with lower intensity than the inhibition produced by IMD. In this case, the corrosion inhibition could be due to a cathodic effect. However, there was no increase of the cathodic effect for inhibitor concentrations higher than  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ . In contrast, if the OCP shift is smaller than  $85 \text{ mV}$ , as in the present study, the inhibitor can be considered as a mixed type (Ahmad and Quraishi 2010; Li et al. 2008).

The possible mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction may be given as follows:



These reactions can be inhibited by the IMD and OXA compounds in acid solution. Both OXA and IMD are protonated in acid solution (Cruz et al. 2004), so the compounds can adsorb at cathodic sites, competing with hydrogen ions and impeding the hydrogen evolution reaction (Singh 2012). This can then affect the overall chemical reaction:



The corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ , decreased in the presence of OXA. On the other hand, this potential did not alter significantly with increase of the inhibitor concentration.

The presence of the IMD inhibitor did not cause any change of the corrosion potential. In this case, the shapes of the polarization curves (Figure 2(b)) were similar, showing that the inhibitor did not alter the electrochemical reactions responsible for corrosion.

In the anodic branch of the polarization curve for the steel immersed in the solution containing IMD, for potentials higher than around  $-0.4 \text{ V}$ ,



**Table 2.** Polarization parameters for the SAE 1020 steel after corrosion in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl, in the absence and presence of OXA and IMD at different concentrations.

Inhibitor type	[inhib] x 10 <sup>-3</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x10 <sup>4</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	Corrosion rate (v <sub>Tafel</sub> ) (μm y <sup>-1</sup> )
2-(Nitromethylene) imidazolidine (IMD)	blank	-0.485	1,703	1.98
	0.4	-0.482	0.875	1.02
	0.8	-0.486	0.975	1.13
	1.2	-0.487	0.847	0.98
	1.6	-0.481	0.526	0.61
	2.0	-0.474	0.315	0.37
2-(Nitromethylene) oxazolidine (OXA)	blank	-0.485	1,703	1.98
	0.4	-0.514	1.434	1.67
	0.8	-0.521	1.140	1.33
	1.2	-0.522	0.887	1.03
	1.6	-0.523	1.049	1.22
	2.0	-0.519	0.654	0.76

similar anodic current density values were obtained with the inhibitor at different concentrations, showing that there was no inhibitory effect above this potential. The observed behavior could have been due to the dissolution of iron, provoking desorption of the inhibitor film from the metal surface (Hamani et al. 2017; Solmaz 2014).

The corrosion potential (E<sub>corr</sub>) and corrosion current density (i<sub>corr</sub>) values derived from the linear segments (Tafel regions) (Sedriks 1996) of the cathodic and anodic potential-current density curves were used to determine the corrosion inhibition efficiency (IE) and the corrosion rate (v) for the steel corrosion reactions in the absence and presence of the inhibitors (Table 2). The i<sub>corr</sub> values were also used to calculate IE<sub>Tafel</sub> (%), as a function of inhibitor concentration, using Equation (14):

$$IE_{Tafel}(\%) = 100 \left[ \frac{i_{corr}^o - i_{corr}}{i_{corr}^o} \right] \quad (14)$$

where, i<sup>o</sup> and i are the corrosion current densities in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

In recent work (Walczak et al. 2019), it was reported that it is not necessarily valid to assume that IE% from the Equations (14) and (16) can provide a good representation for fractional surface coverage (θ) (Walczak et al. 2019). For these reasons, we decided not to present it in this work.

The corrosion rate (v) was determined from the i<sub>corr</sub> values (Table 2), using Equation (15) (Amin et al. 2010):

$$v = 3280 i_{corr} \left( \frac{MM}{nd} \right) \quad (15)$$

where, MM is the atomic weight of Fe (55.85 g), n is the number of electrons transferred in the

corrosion reaction (n = 2), and d is the density of Fe (7.88 g cm<sup>-3</sup>). Iron is the major element in SAE 1020 steel (Table 1), so only this element was considered in the equation.

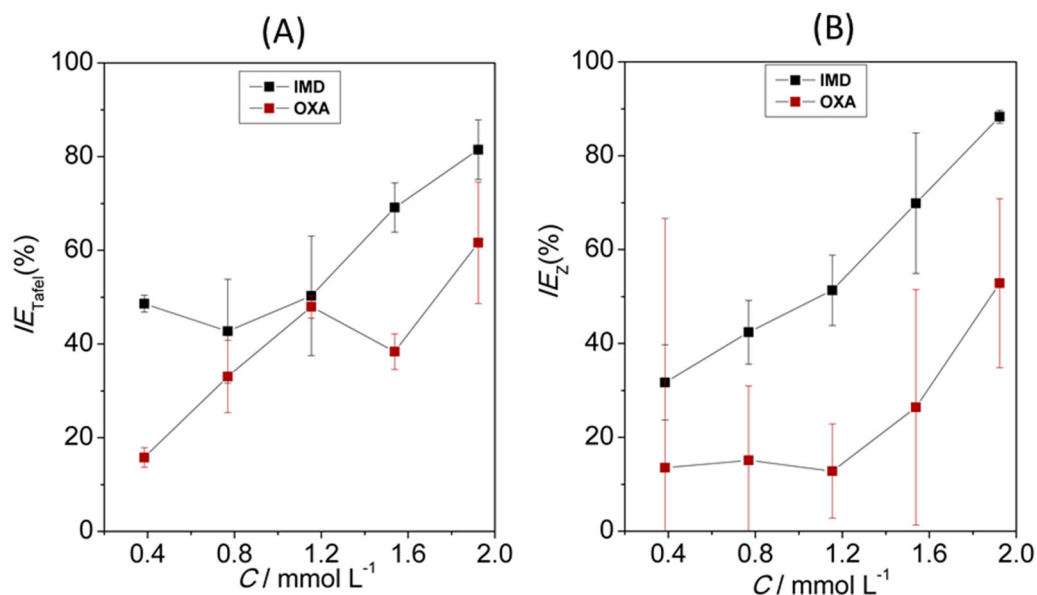
The inhibition efficiencies of the inhibitors increased as their concentrations were increased (Figure 3(A)). The maximum IE<sub>Tafel</sub> (81.48%) and lowest corrosion rate of 0.37 μm y<sup>-1</sup> (Table 2) were obtained using IMD at a concentration of 2.0 mmol L<sup>-1</sup>. This inhibitor was more effective than OXA, with an efficiency difference of approximately 20%.

### Electrochemical impedance spectroscopy measurements

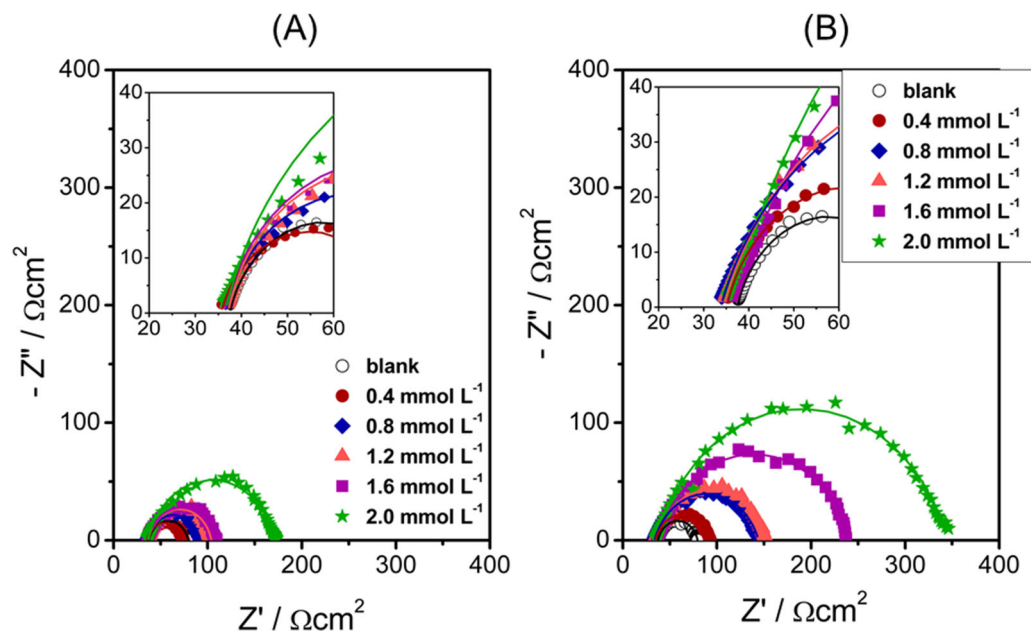
Figure 4 shows the Nyquist diagrams for the SAE 1020 steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl, in the absence and presence of OXA and IMD at different concentrations. A single resistive-capacitive semicircle was observed in all cases. For the solutions with inhibitors, the single resistive-capacitive semicircle in the complex plane diagram evidenced the geometric blocking effects of IMD and OXA, indicative of mixed type inhibition.

The semicircle could be attributed to the time constant of the charge transfer resistance and the double layer capacitance at the metal/electrolyte interface. At lower frequencies, the intercepts of the semicircles with the horizontal axis represented the resistance of the solution, while those at higher frequencies represented the charge-transfer resistance (Ozarem and Tribollet 2017).

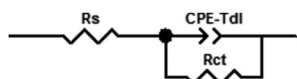
Equivalent electrical circuit (EEC) fitting (Figure 5), using Z-view<sup>®</sup> software, was only performed with the resistive-capacitive semicircles (B) in the Nyquist diagrams, which were



**Figure 3.** Values of  $IE_{Tafel}$  (A) and  $IE_Z$  (B) from the experimental data obtained in the presence of different concentrations of the OXA and IMD inhibitors.



**Figure 4.** Nyquist diagrams for the SAE 1020 steel in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, in the absence and presence of different concentrations of OXA (A) and IMD (B). The insets show the resistive-capacitive semicircles at the lowest frequencies.



**Figure 5.** Equivalent electrical circuit used to fit the impedance data.

associated with the inhibition effects of OXA and IMD. The EEC includes the resistance of the solution,  $R_s$ , in series with the non-ideal capacitive responses of the double-layer, CPE- $T_{dl}$ , and the charge-transfer resistance,  $R_{ct}$ . It should be

noted that the Randles circuit is commonly used to describe the iron/acid interface model (Al-Moubaraki and Awaji 2020; Ibrahim et al. 2017; Nam et al. 2018; Thanh et al. 2020).

The results of the fitting, shown by the continuous lines in Figure 4, are provided in Table 3. Good fits were achieved using this circuit, with sum of squared deviation ( $\chi^2$ ) values of around  $10^{-3}$ , error % related to each element of the circuit less than 6%, and good agreement between

**Table 3.** EIS parameters for the SAE 1020 steel after corrosion in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl, in the absence and presence of different concentrations of OXA and IMD.

Inhibitor type	[inhib] x 10 <sup>-3</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl-T</sub> (μF cm <sup>-2</sup> s <sup>α-1</sup> )	CPE <sub>dl-P</sub>	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
IMD	Blank	34.73	170	0.81	58.42
	0.4	34.37	143	0.82	85.55
	0.8	35.01	170	0.81	101.40
	1.2	34.62	170	0.80	120.00
	1.5	35.42	200	0.78	193.90
	2.0	35.00	100	0.78	499.20
OXA	Blank	34.73	170	0.81	58.42
	0.4	34.75	110	0.85	67.57
	0.8	35.8	100	0.84	68.81
	1.2	36.64	88	0.86	67.00
	1.5	35.35	93	0.85	79.36
	2.0	35.55	79	0.84	123.83

The error % related to each element of the circuit is given in parentheses.

the fitted and experimental EIS diagrams. In all cases, the constant phase elements (CPE-Ts) were different from unity (Table 3), since the heterogeneity of the studied systems resulted in non-ideal capacitive responses (Macdonald and Kenan 1987).

The deviation parameter, CPE-P, can have values of 1, 0.5, or in the range 0.5 < CPE-P < 1, corresponding to the response of an ideal capacitor C, a diffusion response at low frequencies or a porous material at high frequencies, and non-homogeneous current distributions or heterogeneous distribution of the properties on the metal surface, respectively (Macdonald and Kenan 1987).

Table 3 presents the EIS parameters for the SAE 1020 steel after corrosion in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl, in the absence and presence of different concentrations of OXA and IMD. The results showed that R<sub>ct</sub> increased with increase of the concentrations of the inhibitors.

The R<sub>ct</sub> (Table 3) values were used to calculate the inhibition efficiencies (IE<sub>Z</sub>) (Figure 3(B)), as a function of inhibitor concentration, using Equation (16):

$$IE_Z(\%) = 100[(R_{ct} - R_{ct}^o)/R_{ct}] \quad (16)$$

where, R<sub>ct</sub><sup>o</sup> and R<sub>ct</sub> are the charge-transfer resistance values in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

The results showed that the inhibition efficiencies (Equation (16)) of the compounds increased as their concentrations increased. The high standard deviations of the inhibition efficiency parameter for the OXA inhibitor, obtained by impedance (Figure 3(B)), showed that this

technique provided lower analytical accuracy of the analyses, compared to polarization techniques.

At a concentration of 2.0 mmol L<sup>-1</sup>, maximum IE<sub>Z</sub> was similar to IE<sub>Tafel</sub>, showing the coherence between the results obtained using different electrochemistry techniques.

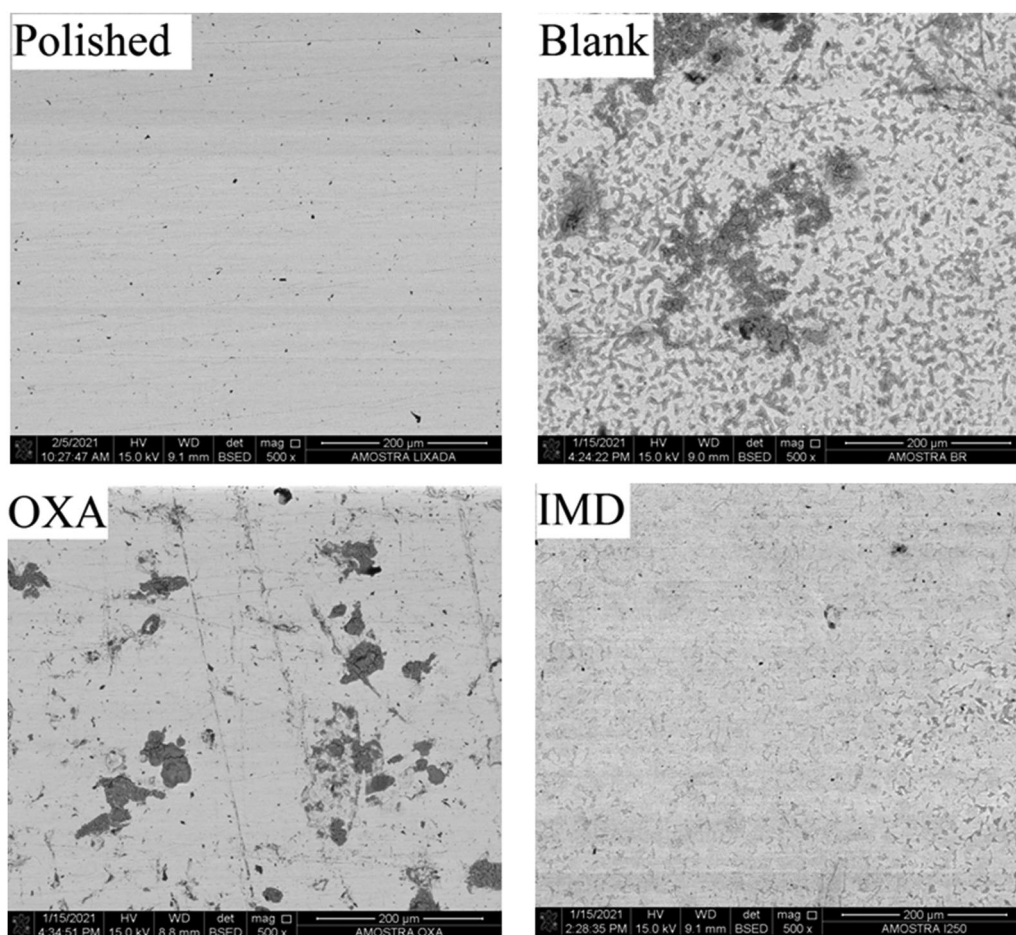
The CPE-T value for the steel immersed in the solution without IMD inhibitor was 170 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>. The CPE-T decreased to 143 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>, using the 0.4 mmol L<sup>-1</sup> solution. However, for the 0.8 and 1.2 mmol L<sup>-1</sup> solutions, the value was again 170 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>. At an inhibitor concentration of 1.6 mmol L<sup>-1</sup>, CPE-T increased to 200 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>. Finally, at an inhibitor concentration of 2.0 mmol L<sup>-1</sup>, CPE-T decreased to the lowest value of 100 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>.

The results obtained for OXA showed that the CPE-T values clearly decreased with increase of the inhibitor concentration. The final value was 79 μF cm<sup>-2</sup> s<sup>α-1</sup>, for an inhibitor concentration of 2.0 mmol L<sup>-1</sup>.

The decrease of the CPE-T values could be caused by the gradual displacement of water molecules originally present, due to the adsorption of inhibitor molecules and/or chloride ions on the carbon steel surface, which decreased dissolution of the metal (Ahamad and Quraishi 2010; Amin et al. 2010; Ibrahim et al. 2017; Lagrenée et al. 2002).

The CPE-P value should tend to decrease with increasing inhibitor (Ahamad and Quraishi 2010; Ibrahim et al. 2017; Rammelt and Reinhard 1990). However, this tendency was not significant in the present case. The mean CPE-P values (Table 3) for IMD and OXA were 0.81 and 0.84,





**Figure 6.** SEM micrographs of the polished SAE 1020 steel and the samples immersed for 4 h in HCl solution, in the absence (Blank) and presence of the OXA and IMD inhibitors at  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

respectively. The standard deviations were 0.01-0.02%.

### SEM analysis

Figure 6 shows SEM micrographs (obtained using a backscattered electron detector) of the surfaces of the polished carbon steel, before and after immersion in HCl solution for 4 h, in the absence (blank) and presence of the IMD and OXA inhibitors at concentrations of  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

It can be seen that the sample attacked with a solution without inhibitor (blank) presented darker regions. The EDS analysis indicated that these regions were richer in oxygen and iron, relative to the clear regions. These dark regions can also be seen for the sample immersed in the solution with OXA inhibitor. On the other hand, these regions were not present for the sample immersed in the solution with IMD inhibitor. Therefore, the SEM micrographs clearly showed

that the IMD inhibitor provided an excellent protective effect against corrosion, with aspects similar to those of the polished sample, confirming the electrochemistry results. The corrosion protection could be attributed to the film deposited on the surface, developing a protective layer that reduced the anodic and cathodic reactions.

In the theoretical studies, it was shown that the excellent formation of a protective layer of IMD inhibitor on the steel could be related to the delocalization over the N3 and N4 atoms (Figure 7).

### Quantum chemical calculations

The optimized geometries of the IMD and OXA molecules are shown in Figure 7.

The main bond lengths and angles for the optimized structures of IMD and OXA were close to the values reported in the literature. The C-C and C-N bond lengths were in the ranges 1.541-

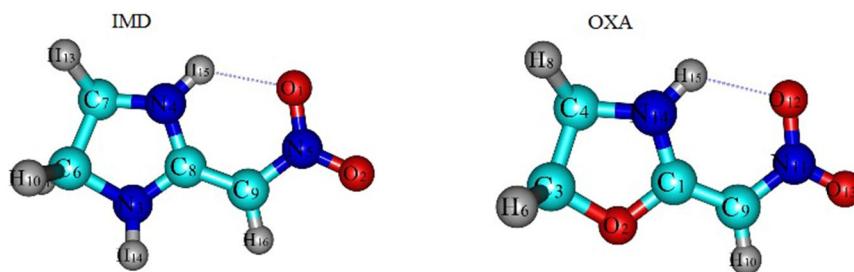


Figure 7. Optimized geometries of the IMD and OXA molecules, calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level.

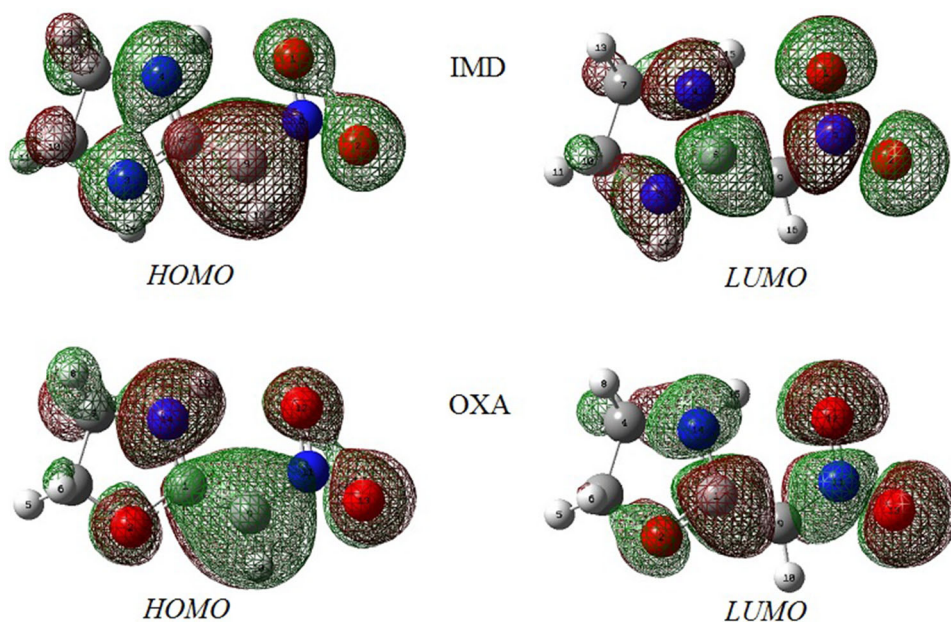


Figure 8. Kohn-Sham frontier molecular orbitals (*HOMO* and *LUMO*) of the IMD and OXA molecules.

1.543 Å and 1.476–1.479 Å, respectively. The C–O bond lengths varied from 1.436 to 1.463 Å, the N=O bond length was 1.227 Å, and the N4–C7–C6 bond angle was 103.86° (Sun et al. 2010; Talhi et al. 2011).

The Kohn-Sham frontier molecular orbitals (*HOMO* and *LUMO*) of the IMD and OXA molecules are shown as contour plots in Figure 8.

The main difference between the IMD and OXA orbitals was in the delocalized orbitals between the N3 and N4 atoms of the heterocycle, enabling the detection of effects due to alteration of the heteroatom.

In the case of IMD, the *HOMO* presented the highest distribution on the C8–C9 and N3–N4 resonance bonds, implying that these were the regions of the molecule with the highest tendency to donate electrons. In the case of OXA, the *HOMO* was not delocalized between the heteroatoms N14 and O2.

Table 4. Calculated quantum chemical parameters of IMD and OXA, calculated using B3LYP/6-311G(d,p).

Parameters	IMD	OXA
$E_{HOMO}$ (eV)	−6.27	−6.56
$E_{LUMO}$ (eV)	−1.51	−1.75
$\Delta E$ (eV)	4.76	4.81
IE (eV)	6.27	6.55
EA (eV)	1.51	1.75
$\chi$ (eV)	3.89	4.15
$\eta$ (eV)	2.38	2.41
$\omega$	3.18	3.59
$\mu$ (D)	11.44	10.71
$\Delta N$ (e)	0.20	0.14
$\Delta E_{back-donation}$ (eV)	−0.60	−0.60

The computed quantum chemical properties are presented in Table 3. The energies of the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital are common quantum chemical parameters correlated with molecular reactivity.

The effect of the heteroatom on polarizability can also be expressed in terms of the *HOMO*–*LUMO* energy gap. As can be seen in Table 4,

**Table 5.** Values of the Fukui function obtained using Hirshfeld population analysis, and NPA charges.

IMD OXA							
	$f^-$	$f^+$	NPA charge		$f^-$	$f^+$	NPA charge
1(O)	0.1109	0.1590	-0.54765	1(C)	0.0683	0.1098	0.59817
2(O)	0.1534	0.1835	-0.50524	2(O)	0.0484	0.0550	-0.50984
3(N)	0.0703	0.0590	-0.59236	3(C)	0.0206	0.0207	-0.02118
4(N)	0.0645	0.0614	-0.58422	4(C)	0.0299	0.0238	-0.19267
5(N)	0.0606	0.1361	0.47561	5(H)	0.0178	0.0179	0.20491
6(C)	0.0229	0.0209	-0.16845	6(H)	0.0174	0.0183	0.19076
7(C)	0.0226	0.0222	-0.17136	7(H)	0.0308	0.0246	0.19963
8(C)	0.0570	0.1022	0.45758	8(H)	0.0265	0.0206	0.21700
9(C)	0.2303	0.0733	-0.24254	9(C)	0.2286	0.0717	-0.25219
10(H)	0.0228	0.0216	0.19016	10(H)	0.0681	0.0421	0.23299
11(H)	0.0208	0.0191	0.20930	11(N)	0.0565	0.1399	0.48267
12(H)	0.0225	0.0234	0.19152	12(O)	0.1019	0.1662	0.53139
13(H)	0.0205	0.0198	0.21013	13(O)	0.1484	0.1917	0.48322
14(H)	0.0280	0.0283	0.41457	14(N)	0.1034	0.0677	-0.58333
15(H)	0.0253	0.0285	0.43842	15(H)	0.0334	0.0302	0.44768
16(H)	0.0677	0.0417	0.22454				

the change of the N3 atom in the IMD molecule to the oxygen atom in the OXA molecule led to a greater energy gap.

The *HOMO* energy is associated with the ability of the molecule to donate electrons to an appropriate molecular acceptor with a low energy empty molecular orbital. High  $E_{HOMO}$  facilitates the transfer of electrons to the unoccupied d-orbitals of the metal, which enhances the adsorption strength of the inhibitor.

According to these results, and in agreement with the experimental data, the  $E_{HOMO}$  values showed that the IMD molecule was a superior inhibitor, compared to the OXA molecule.

The dipole moment provides further information about the electronic distribution in a molecule and is one of the properties most widely used to evaluate the structure and reactivity of a chemical system. Inhibitors with high dipole moments tend to form strong dipole-dipole interactions with the metal surface, resulting in strong adsorption and greater inhibition efficiency. The results (Table 3) showed that OXA presented the smallest dipole moment value.

The relationship between hardness ( $\eta$ ) and the energy gap ( $\Delta E$ ) is an important parameter used to describe the reactivity of a molecule. Based on HSAB (hard and soft acid-base) theory (Pearson 1987), hard molecules have larger energy gaps, while soft molecules have small energy gaps and are the most effective corrosion inhibitors for metals. The order of the energy gaps found in the present study was  $IMD < OXA$ .

The electrophilicity index ( $\omega$ ) measures the propensity of chemical species to acquire electrons. A high electrophilicity index value indicates electrophilic behavior of the molecule, while a low value indicates nucleophilic behavior. In the present study, the OXA molecule presented a higher electrophilicity index value, so it was less effective as a corrosion inhibitor.

The  $\Delta N$  value indicates the donating ability (Lukovits et al. 2001), where  $\Delta N < 3.6$  indicates higher inhibition efficiency, with greater capacity for electron donation to the metal surface, while  $\Delta N > 3.6$  indicates lower inhibition efficiency. In this work, both IMD and OXA showed electron donation capacity, although it was greater for the IMD inhibitor, resulting in higher inhibition efficiency.

It is also important to evaluate if a molecule receives an amount of charge at a certain center and then back-donates this electronic charge. The back-donation occurs when  $\eta > 0$  and  $\Delta E_{back-donation} < 0$ , which energetically favors the charge transfer to a molecule, followed by back-donation from the molecule. In the present case, the calculated  $\Delta E_{back-donation}$  values exhibited the same trends for the IMD and OXA molecules, due to the similarity of the *LUMO* profiles of the two molecules.

Further information about the local chemical reactivities of the IMD and OXA molecules was obtained by calculation of the Fukui indexes and natural population analysis (NPA), enabling localization of the susceptible regions (with nucleophilic/electrophilic characters). The condensed Fukui functions enabled each part of the molecule to be distinguished, based on its distinct chemical behavior due to the presence of different atoms.

The interaction between the metal and the inhibitor preferentially occurs at the atom with the highest negative charge. As can be seen from Table 5, the highest negative charges on the IMD and OXA molecules were located on the heteroatoms. These negative atoms tend to donate an electron, which suggests that these centers have the highest electron density and would preferentially interact with the metal surface.

The local reactivities of the OXA and IMD were analyzed using Fukui indices to determine



the most likely nucleophilic and electrophilic attack sites. The preferred location for nucleophilic attack is the atom in the molecule where the value of  $f^+$  is highest, associated with the *LUMO* energy, with a large value of  $f^+$  assigned to the sites where the inhibitor molecule will receive charge, when attacked by a nucleophilic reagent. On the other hand, the location of electrophilic attack is determined by the values of  $f^-$ , associated with the *HOMO* energy, where sites with the maximum value of  $f^-$  are the preferred locations for donation of charge by the inhibitor molecule, when attacked by an electrophilic reagent (Arukalam et al. 2015; Boudjellal et al. 2020; Sehmi et al. 2020).

The Fukui function analysis is shown in Table 5. For IMD, the preferred sites for electrophilic attack ( $f^-$ ) were the C9, O1, O2, and oxygen atoms of the nitro group, while for OXA, the preferred sites were C9, O12, O13, and N14. The preferred sites for nucleophilic attack ( $f^+$ ) were O1, O2, N5, and C8 (for IMD), and C1, N11, O12, and O13 (for OXA).

The results indicated that the oxygen atom of the nitro group contributed significantly to nucleophilic and electrophilic attack, in agreement with the *HOMO* analysis. These similarities in nucleophilic and electrophilic centers were due to the fact that the difference between IMD and OXA is the presence of an oxygen atom in the OXA heterocycle structure.

For OXA, the site for nucleophilic attack is the N11-C9-C1 bond, while for IMD it is the N5-C9-C8 bond. The site for electrophilic attack is C9, attached to the nitrogen atom of the nitro group in the OXA and IMD molecules. It could be concluded from Fukui analysis that for adsorption of the OXA and IMD inhibitors on the metal surface, by means of the donor-acceptor process, the preferred site was the C9 atom in the OXA and IMD molecules.

The results for IMD were in good agreement with the *HOMO* and *LUMO* analyses, as well as the NPA charges on the atoms, suggesting that the electrophilic reaction could occur with the N3 and N4 atoms via the five-membered ring.

The ability of heterocyclic compounds to reduce corrosion is enhanced with higher electron density around the heteroatom, with the

inhibition efficiency following the order  $O < N$  (Salima et al. 2019; Shevtsov et al. 2019).

### ***In silico* toxicity evaluation**

T.E.S.T. mutagenicity evaluations were performed using the hierarchical clustering method. This method was selected because the predicted values showed the best matches to the experimental values for similar chemicals in the training set. The predictions indicated that OXA and IMD were non-mutagenic.

The Toxtree results corroborated the T.E.S.T. predictions, showing that the compounds were non-mutagenic. Toxtree can also predict genotoxicity and carcinogenicity, with the results indicating that OXA and IMD were non-genotoxic and non-carcinogenic.

This type of analysis, together with DFT calculations, could be used in future studies to evaluate possible corrosion inhibitors. This would enable the proposal of compounds that could be potential nontoxic inhibitor candidates for synthesis and electrochemical tests, saving time and laboratory resources.

### **Conclusions**

The PC and EIS analyses showed that IMD, at a concentration of  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$ , was the most effective inhibitor, with efficiencies of 81.48% and 88.30% obtained, respectively. This inhibitor provided the lowest corrosion rate of  $0.37 \mu\text{m y}^{-1}$ . The PC results revealed decreases of both cathodic and anodic current densities, although the cathodic current density showed greater dependence on the inhibitor concentration, indicative of mixed type inhibition. The addition of OXA inhibited the cathodic reaction branch, with lower intensity than the inhibition provided by IMD.

The SEM analysis confirmed the electrochemical results, clearly showing the excellent corrosion inhibition effect of IMD. The corrosion protection could be attributed to the film deposited on the surface, forming a protective layer that reduced the corrosion reactions.

The adsorption behavior of the protective film was associated with delocalization over the N3

and N4 atoms, as well as  $f$  of the C9 atom, with these atoms probably being the primary bonding sites.

The *HOMO* results showed that the delocalizations of the N3 and N4 atoms of the IMD heterocycle were important in terms of the reactivity. The substitution of a nitrogen atom for an oxygen atom in the heterocycle led to modification of the corrosion inhibiting properties. The theoretical study showed that it was possible to make molecular level structural predictions that corroborated the feedback from experimental inhibition studies. Finally, besides the effectiveness of IMD, the *in silico* toxicity predictions indicated that this compound has environmentally friendly characteristics.

### Disclosure statement

The authors report no conflicts of interest.

### Funding

The authors would like to thank the Brazilian funding agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ, grants E-26/010.100639/2018, E-26/010.101125/2018, and E-26/010.002199/2019) and Fomento à Pesquisa na Universidade Federal Fluminense (FOPESQ-2020 financial support program). This study was also financed in part by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES, Finance Code 001).

### References

Agrawal YK, Talati JD, Shah MD, Desai MN, Shah NK. 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corros Sci.* 46(3):633–651. doi:10.1016/S0010-938X(03)00174-4

Ahamad I, Quraishi MA. 2010. Mebendazole: new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Corros Sci.* 52(2):651–656. doi:10.1016/j.corsci.2009.10.012

Alhaffar MT, Umoren SA, Obot IB, Ali SA. 2018. Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *RSC Adv.* 8(4):1764–1777. doi:10.1039/C7RA11549K

Al-Moubaraki A, Awaji H. 2020. 1-X-4-[4'-(–OCH3)-Styryl] pyridinium iodides, potent inhibitors for stainless steel corrosion in 2 M HCl acid solutions. *Int J Corros Scale Inhib.* 9:460–501. doi:10.17675/2305-6894-2020-9-2-5

Ali SA, El-Shareef AM, Al-Ghamdi RF, Saeed MT. 2005. The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. *Corros Sci.* 47(11):2659–2678. doi:10.1016/j.corsci.2004.11.007

Amin MA, Khaled KF, Mohsen Q, Arida HA. 2010. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids. *Corros Sci.* 52(5):1684–1695. doi:10.1016/j.corsci.2010.01.019

Ammouchi N, Allal H, Belhocine Y, Bettaz S, Zouaoui E. 2020. DFT computations and molecular dynamics investigations on conformers of some pyrazinamide derivatives as corrosion inhibitors for aluminum. *J Mol Liq.* 300: 112309. doi:10.1016/j.molliq.2019.112309

Anh HT, Vu NSH, Huyen LT, Tran NQ, Thu HT, Bach LX, Trinh QT, Prabhakar Vattikuti SV, Nam ND. 2020. Ficus racemosa leaf extract for inhibiting steel corrosion in a hydrochloric acid medium. *Alexandria Eng J.* 59(6): 4449–4462. doi:10.1016/j.aej.2020.07.051

Arukalam IO, Madufor IC, Ogbobe O, Oguzie EE. 2015. Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid medium by hydroxyethyl cellulose. *Chem Eng Commun.* 202(1): 112–122. doi:10.1080/00986445.2013.838158

Babić-Samardžija K, Barron AR, Hackerman N, Lupu C, Luttge A. 2005. Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion. *Langmuir.* 21(26):12187–12196. doi:10.1021/la051766l

Barreto LS, Tokumoto MS, Guedes IC, Melo HG, Amado F, Capelossi VR. 2018. Study and assessment of the efficiency of the cocoa bark extracted from the *Theobroma cacao* as an inhibitor of the corrosion of carbon steel in substitution of benzotriazole. *Mater Res.* 21(1):e20160309. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0309.

Becke AD. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A Gen Phys.* 38(6):3098–3100. doi:10.1103/physreva.38.3098

Becke AD. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys.* 98(7): 5648–5652. doi:10.1063/1.464913

Behzadi H, Roonasi P, Momeni MJ, Manzetti S, Esrafil M, Obot IB, Yousefvand M, Morteza Mousavi-Khoshdel S. 2015. A DFT study of pyrazine derivatives and their Fe complexes in corrosion inhibition process. *J Mol Struct.* 1086:64–72. doi:10.1016/j.molstruc.2015.01.008

Benigni R, Bossa C, Tcheremenskaia O. 2013. Nongenotoxic carcinogenicity of chemicals: mechanisms of action and early recognition through a new set of structural alerts. *Chem Rev.* 113(5):2940–2957. doi:10.1021/cr300206t

Bidi H, Ebn Touhami M, Baymou Y, Chung I-M, Lgaz H, Zehra S. 2020. Toward the development of an innovative descaling and corrosion inhibiting solutions to protect mild steel equipment: an experimental and theoretical approach. *Chem Eng Commun.* 207(5):632–651. doi:10.1080/00986445.2019.1613231

- Boudjellal F, Ouici HB, Guendouzi A, Benali O, Sehmi A. 2020. Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. *J Mol Struct.* 1199:127051. doi:10.1016/j.molstruc.2019.127051
- Bouklah M, Attayibat A, Kertit S, Ramdani A, Hammouti B. 2005. A pyrazine derivative as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid solution. *Appl Surf Sci.* 242(3–4): 399–406. doi:10.1016/j.apsusc.2004.09.005
- Cruz J, Martíñez R, Genesca J, García-Ochoa E. 2004. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *J Electroanal Chem.* 566(1): 111–121. doi:10.1016/j.jelechem.2003.11.018
- Deyab MA, Fouda AS, Osman MM, Abdel-Fattah S. 2017. Mitigation of acid corrosion on carbon steel by novel pyrazolone derivatives [10.1039/C7RA08761F]. *RSC Adv.* 7(71):45232–45240. doi:10.1039/C7RA08761F
- Fergachi O, Benhiba F, Rbaa M, Touir R, Ouakki M, Galai M, Lakhrissi B, Oudda H, Mohamed Ebn T. 2018. Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl medium by 2-(4-(chlorophenyl-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)phenyl)methanone. *Mater Res.* 21(6):e20171038. doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-1038.
- Ferreira EA, Noce RD, Fugivara CS, Benedetti AV. 2011. Evaluation of 316L stainless steel corrosion resistance in solution simulating the acid hydrolysis of biomass. *J Electrochem Soc.* 158(4):C95–C103. doi:10.1149/1.3554728
- Finšgar M, Jackson J. 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review. *Corros Sci.* 86:17–41. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.044
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani Gb V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, et al. 2009. Gaussian 09, revision A.1. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.
- Gad EAM, Azzam EMS, Halim SA. 2018. Theoretical approach for the performance of 4-mercapto-1-alkylpyridin-1-ium bromide as corrosion inhibitors using DFT. *Egypt J Pet.* 27(4):695–699. doi:10.1016/j.ejpe.2017.10.005
- Ganash AA. 2018. Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution. *Chem Eng Commun.* 205(3):350–362. doi:10.1080/00986445.2017.1391096
- Gece G. 2008. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros Sci.* 50(11):2981–2992. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.043
- Gece G. 2011. Drugs: a review of promising novel corrosion inhibitors. *Corros Sci.* 53(12):3873–3898. doi:10.1016/j.corsci.2011.08.006
- Gómez B, Likhanova NV, Domínguez-Aguilar MA, Martínez-Palou R, Vela A, Gázquez JL. 2006. Quantum chemical study of the inhibitive properties of 2-pyridyl-azoles. *J Phys Chem B.* 110(18):8928–8934. doi:10.1021/jp057143y
- Gouron A, Le Mapihan K, Camperos S, Al Farra A, Lair V, Ringuedé A, Cassir M, Diawara B. 2018. New insights in self-assembled monolayer of imidazolines on iron oxide investigated by DFT. *Appl Surf Sci.* 456:437–444. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.119
- Guoan Z, Chen C, Lu M, Chai C, Wu Y. 2007. Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-containing aqueous solution. *Mater Chem Phys.* 105(2):331–340. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.04.076.
- Gutiérrez E, Rodríguez JA, Cruz-Borbolla J, Alvarado-Rodríguez JG, Thangarasu P. 2016. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. *Corros Sci.* 108:23–35. doi:10.1016/j.corsci.2016.02.036
- Hamani H, Douadi T, Daoud D, Al-Noaimi M, Rikkouh RA, Chafaa S. 2017. 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies. *J Electroanal Chem.* 801:425–438. doi:10.1016/j.jelechem.2017.08.031
- Hansson CM. 2011. The impact of corrosion on society. *Metall Mat Trans A.* 42(10):2952–2962. doi:10.1007/s11661-011-0703-2
- Hirshfeld FL. 1977. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor Chim Acta.* 44(2): 129–138. doi:10.1007/BF00549096
- Hissou R, About S, Seghiri R, Rehioui M, Berisha A, Erramli H, Assouag M, Elharfi A. 2020. Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: computational studies (DFT, MC and MD simulations). *J Mater Res Technol.* 9(6):2691–2703. doi:10.1016/j.jmrt.2020.01.002.
- Ibrahim TH, Gomes EE, Obot IB, Khamis M, Sabri MA. 2017. Mild steel green inhibition by *Ficus carica* leaves extract under practical field conditions. *J Adhes Sci Technol.* 31(24):2697–2718. doi:10.1080/01694243.2017.1317458
- Khadraoui A, Khelifa A, Boutoumi H, Karzazi Y, Hammouti B, Ss A-D. 2016. The oil from *Mentha rotundifolia* as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid. *Chem Eng Commun.* 203(2):270–277. doi:10.1080/00986445.2014.993469
- Kokalj A. 2010. Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance. *Electrochim Acta.* 56(2): 745–755. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.065
- Kokalj A. 2012. On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chem Phys.* 393(1):1–12. doi:10.1016/j.chemphys.2011.10.021.
- Koopmans T. 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica.* 1(1–6):104–113. doi:10.1016/S0031-8914(34)90011-2

- Kovačević N, Kokalj A. 2011. DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces: role of azole nitrogen atoms and dipole-dipole interactions. *J Phys Chem C*. 115(49):24189–24197. doi:10.1021/jp207076w
- Kürşat E, Obot IB. 2017. Quantum chemical investigation of the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of benzotriazole and its alkyl-derivatives on iron. *Prot Met Phys Chem Surf*. 53(6): 1139–1149. doi:10.1134/S2070205118010215
- Kuznetsov YI, Kazansky LP. 2008. Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors. *Russ Chem Rev*. 77(3):219–232. doi:10.1070/RC2008v077n03ABEH003753
- Lagrenée M, Mernari B, Bouanis M, Traisnel M, Bentiss F. 2002. Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corros Sci*. 44(3): 573–588. doi:10.1016/S0010-938X(01)00075-0
- Li W-H, He Q, Zhang S-T, Pei C-L, Hou B-R. 2008. Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *J Appl Electrochem*. 38(3): 289–295. doi:10.1007/s10800-007-9437-7
- Lukovits I, Kálmán E, Zucchi F. 2001. Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion*. 57(1):3–8. doi:10.5006/1.3290328
- Macdonald JR, Kenan WR. 1987. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: Wiley-Blackwell.
- Mo S, Luo H, Li N. 2016. Plant extracts as “green” corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid. *Chem Pap*. 70(9):1131–1143. doi:10.1515/chempap-2016-0055.
- Nam ND, Panaitescu C, Tan MYJ, Forsyth M, Hinton B. 2018. An interaction between praseodymium 4-hydroxycinnamate with AS1020 and X65 steel microstructures in carbon dioxide environment. *J Electrochem Soc*. 165(2): C50–C59. doi:10.1149/2.0631802jes
- Nnabuk EO. 2010. Part 3. Theoretical study on some amino acids and their potential activity as corrosion inhibitors for mild steel in HCl. *Mol Simul*. 36(5):354–363. doi:10.1080/08927020903483270.
- Öğretir C, Çalış S, Bereket G, Berber H. 2003. A theoretical search on metal-ligand interaction mechanism in corrosion of some imidazolidine derivatives. *J Mol Struct Theochem*. 626(1–3):179–186. doi:10.1016/S0166-1280(03)00080-0
- Ouakki M, Galai M, Rbaa M, Abousalem AS, Lakhrissi B, Touhami ME, Cherkaoui M. 2020. Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel. *J Mol Liq*. 319:114063. doi:10.1016/j.molliq.2020.114063
- Ozarem ME, Tribollet B, eds. 2017. Electrochemical impedance spectroscopy (The ECS series of texts and monographs). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Pagliai M, Funghi G, Vassetti D, Procacci P, Chelli R, Cardini G. 2019. Imidazole in aqueous solution: hydrogen bond interactions and structural reorganization with concentration. *J Phys Chem B*. 123(18):4055–4064. doi:10.1021/acs.jpcc.9b01611
- Parr RG, Szentpály L, Liu S. 1999. Electrophilicity index. *J Am Chem Soc*. 121(9):1922–1924. doi:10.1021/ja983494x
- Parr RG, Yang W. 1984. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J Am Chem Soc*. 106(14):4049–4050. doi:10.1021/ja00326a036
- Patlewicz G, Jeliaskova N, Safford RJ, Worth AP, Aleksiev B. 2008. An evaluation of the implementation of the Cramer classification scheme in the Toxtree software. *SAR QSAR Environ Res*. 19(5–6):495–524. doi:10.1080/10629360802083871
- Pearson RG. 1987. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J Chem Educ*. 64(7):561. doi:10.1021/ed064p561
- Perdew JP, Parr RG, Levy M, Balduz JL. 1982. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Phys Rev Lett*. 49(23): 1691–1694. doi:10.1103/PhysRevLett.49.1691
- Raghavendra N, Bhat JI. 2018. Chemical components of mature areca nut husk extract as a potential corrosion inhibitor for mild steel and copper in both acid and alkali media. *Chem Eng Commun*. 205(2):145–160. doi:10.1080/00986445.2017.1370709
- Raja PB, Ismail M, Ghoreishiamiri S, Mirza J, Ismail MC, Kakooei S, Rahim AA. 2016. Reviews on corrosion inhibitors: a short view. *Chem Eng Commun*. 203(9): 1145–1156. doi:10.1080/00986445.2016.1172485
- Rammelt U, Reinhard G. 1990. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes. *Electrochim Acta*. 35(6): 1045–1049. doi:10.1016/0013-4686(90)90040-7
- Rbaa M, Lakhrissi B. 2019. Novel oxazole and imidazole based on 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: insights from experimental and computational studies. *Surf Interfaces*. 15:43–59. doi:10.1016/j.surfin.2019.01.010
- Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. 1985. Natural population analysis. *J Chem Phys*. 83(2):735–746. doi:10.1063/1.449486
- Şahin M, Gece G, Karcı F, Bilgiç S. 2008. Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium. *J Appl Electrochem*. 38(6):809–815. doi:10.1007/s10800-008-9517-3
- Salima KA, Wassan BA, Anees AK. 2019. Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. *Int J Ind Chem*. 10(2):159–173. doi:10.1007/s40090-019-0181-8
- Salman TA, Samawi KA, Shneine JK. 2019. Electrochemical and computational studies for mild steel corrosion inhibition by benzaldehydethiosemicarbazone in acidic medium. *Port Electrochim Acta*. 37:241–255. doi:10.4152/pea.201904241.
- Sánchez-Márquez J, Zorrilla D, Sánchez-Coronilla A, de los Santos DM, Navas J, Fernández-Lorenzo C, Alcántara R, Martín-Calleja J. 2014. Introducing “UCA-FUKUI”



- software: reactivity-index calculations. *J Mol Model.* 20(11):2492. doi:10.1007/s00894-014-2492-1
- Sangi DP, Meira YG, Moreira NM, Lopes TA, Leite MP, Pereira-Flores ME, Alvarenga ES. 2019. Benzoxazoles as novel herbicidal agents. *Pest Manag Sci.* 75(1):262–269. doi:10.1002/ps.5111
- Sangi DP, Monteiro JL, Vanzolini KL, Cass QB, Paixão MW, Corrêa AG. 2014. Microwave-assisted synthesis of N-heterocycles and their evaluation using an acetylcholinesterase immobilized capillary reactor. *J Brazil Chem Soc.* 25:887–889. doi:10.5935/0103-5053.20140056
- Sastri VS, Perumareddi JR. 1997. Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion.* 53(8):617–622. doi:10.5006/1.3290294
- Sedriks AJ, ed. 1996. *Corrosion of stainless steels.* 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Sehmi A, Ouici HB, Guendouzi A, Ferhat M, Benali O, Boudjellal F. 2020. Corrosion inhibition of mild steel by newly synthesized pyrazole carboxamide derivatives in HCl acid medium: experimental and theoretical studies. *J Electrochem Soc.* 167(15):155508. doi:10.1149/1945-7111/abab25
- Shevtsov D, Kozaderov O, Shikhaliev K, Komarova E, Kruzhilin A, Potapov A, Prabhakar C, Zartsyn I. 2019. 3-Sulphinyl-5-amino-1H-1,2,4-Triazoles as inhibitors of copper corrosion. *Appl Sci.* 9(22):4882. doi:10.3390/app9224882
- Singh AK. 2012. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one. *Ind Eng Chem Res.* 51(8):3215–3223. doi:10.1021/ie2020476
- Sk Ali A, Saeed MT, Rahman SU. 2003. The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium. *Corros Sci.* 45(2):253–266. doi:10.1016/S0010-938X(02)00099-9
- Solmaz R. 2014. Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine. *Corros Sci.* 79:169–176. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.001
- Stupnišek-Lisac E, Gazivoda A, Madžarac M. 2002. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochim Acta.* 47(26):4189–4194. doi:10.1016/S0013-4686(02)00436-X
- Sun S-X, Zhang H, Cheng X-C, Wang R-L, Dong W-L. 2010. 1-(4-Methoxyphenyl)imidazolidine-2,4-dione. *Acta Crystallogr E Struct Rep Online.* 66(6):o1308–o1308. doi:10.1107/S1600536810016478
- Talhi O, Fernandes JA, Pinto DC, Silva AM, Almeida Paz FA. 2011. 1,3-Dicyclo-hexyl-imidazolidine-2,4,5-trione. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online.* 67(Pt 12):o3243. doi:10.1107/S1600536811046253
- Tan B, Zhang S, Liu H, Qiang Y, Li W, Guo L, Chen S. 2019. Insights into the inhibition mechanism of three 5-phenyltetrazole derivatives for copper corrosion in sulfuric acid medium via experimental and DFT methods. *J Taiwan Inst Chem E.* 102:424–437. doi:10.1016/j.jtice.2019.06.005
- T.E.S.T. 2016. *Toxicity estimation software tool.* Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- Thanh LT, Vu NSH, Binh PMQ, Dao VA, Thu VTH, Van Hien P, Panaitescu C, Nam ND. 2020. Combined experimental and computational studies on corrosion inhibition of *Houttuynia cordata* leaf extract for steel in HCl medium. *J Mol Liq.* 315:113787. doi:10.1016/j.molliq.2020.113787
- Umoren SA, Solomon MM, Obot IB, Suleiman RK. 2018. Comparative studies on the corrosion inhibition efficacy of ethanolic extracts of date palm leaves and seeds on carbon steel corrosion in 15% HCl solution. *J Adhes Sci Technol.* 32(17):1934–1951. doi:10.1080/01694243.2018.1455797
- Verma C, Verma DK, Ebenso EE, Quraishi MA. 2018. Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: an overview. *Heteroatom Chem.* 29(4):e21437. doi:10.1002/hc.21437
- Walczak MS, Morales-Gil P, Lindsay R. 2019. Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: is it a reliable approach? *Corros Sci.* 155:182–185. doi:10.1016/j.corsci.2019.04.040
- Wazzan N, Obot IB, Faidallah H. 2018. Experimental and theoretical evaluation of some synthesized imidazolidine derivatives as novel corrosion inhibitors for X60 steel in 1 M HCl solution. *J Adhes Sci Technol.* 32(23):2569–2589. doi:10.1080/01694243.2018.1499321
- Wazzan N, Obot IB, Faidallah H. 2019. Oxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for API X60 steel in 1 M HCl solution: experimental and theoretical studies. *Int J Electrochem Sci.* 14:7450–7469. <https://doi.org/10.0964/2019.08.02>. doi:10.20964/2019.08.02
- Yadav DK, Chauhan DS, Ahamad I, Quraishi MA. 2013. Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline. *RSC Adv.* 3(2):632–646. doi:10.1039/C2RA21697C
- Zhang J, Liu J, Yu W, Yan Y, You L, Liu L. 2010. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corros Sci.* 52(6):2059–2065. doi:10.1016/j.corsci.2010.02.018
- Zhang J, Qiao G, Hu S, Yan Y, Ren Z, Yu L. 2011. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. *Corros Sci.* 53(1):147–152. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.007
- Zhao X, Chen C, Sun Q, Li Y, Yu H. 2019. Molecular structure optimization design of inhibitors based on frontier orbitals theory. *Appl Surf Sci.* 494:895–907. doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.248



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

**jmr&t**  
Journal of Materials Research and Technology  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jmrt](http://www.elsevier.com/locate/jmrt)



## Original Article

# Inhibition effects of ionic and non-ionic derivatives of imidazole compounds on hydrogen permeation during carbon steel pickling



Matheus G. Silva<sup>a</sup>, Rodrigo G. de Araujo<sup>b</sup>, Raquel L. Silvério<sup>b</sup>,  
Alberto N.C. Costa<sup>c,d</sup>, Diego P. Sangi<sup>b,\*\*\*</sup>, Leandro F. Pedrosa<sup>b</sup>,  
Gláucio S. da Fonseca<sup>a</sup>, Ladário da Silva<sup>a,b</sup>, Lilian W. Coelho<sup>e,\*\*</sup>,  
Elivelton A. Ferreira<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Universidade Federal Fluminense, 27255-125, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Fluminense, 27213-145, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>c</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 12516-410, São Paulo, Brazil

<sup>d</sup> Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), 27260-390, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>e</sup> Departamento de Ciências Exatas, Escola de Engenharia Industrial e Metalurgia de Volta Redonda, 27255-125, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 May 2021

Accepted 14 December 2021

Available online 21 December 2021

## Keywords:

SAE 1020 steel

Imidazole-based compounds

Hydrogen permeation inhibition

Diffusion coefficient

Devanathan-Stachurski cell

Corrosion inhibition

## ABSTRACT

Hydrogen embrittlement can occur when atomic hydrogen is absorbed by steel during the acid cleaning process. In the literature, studies of corrosion inhibition by organic compounds in acid solutions have not given attention to the inhibition of hydrogen permeation in the steel. In this work, we show that the best corrosion inhibition does not always indicate the best hydrogen permeation inhibition. For the first time, imidazole-based compounds were studied as hydrogen permeation inhibitors during carbon steel pickling in hydrochloric acid at high concentration ( $5.4 \text{ mol L}^{-1}$ ). The immersion of steel in solutions containing  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of the inhibitors 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF<sub>4</sub>) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) resulted in low corrosion inhibition efficiency of approximately 18% in both cases. On the other hand, the hydrogen permeation inhibition efficiency was 59%. The addition of 2-(nitromethylene)imidazolidine (IMD) and 2-(nitromethylene)oxazolidine (OXA) to HCl solutions provided corrosion inhibition efficiencies of 46.7% and 24.4%, respectively. However, these compounds did not present hydrogen permeation inhibition effects.

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

\*\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [dpsangi@id.uff.br](mailto:dpsangi@id.uff.br) (D.P. Sangi), [lilianweitzel@id.uff.br](mailto:lilianweitzel@id.uff.br) (L.W. Coelho), [eliveltonalves@id.uff.br](mailto:eliveltonalves@id.uff.br) (E.A. Ferreira).<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.068>2238-7854/Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Carbon steel structures can suffer catastrophic failures in their service environments, due to corrosion processes and/or hydrogen penetration [1–4]. These problems can affect the safety and reliability of engineering systems such as aircraft and aerospace structures, nuclear and fossil fuel power plants, oil and gas pipelines, field equipment, chemical plants, and marine structures, causing serious human, environmental, and financial losses [5].

The absorption of hydrogen atoms can cause severe damage in steel structures, such as steel embrittlement [1]. This embrittlement can occur when atomic hydrogen is absorbed by the steel during the acid cleaning process before the galvanizing process, since the zinc layer prevents or delays the exit of the hydrogen from the steel [6,7].

The diffusivity of hydrogen in carbon steel depends on the carbides volume fraction, due to the reversible interface trapping localized in regions of fine coherent carbides, blocking of diffusion paths by carbide particles, and the effects of grain size and alloy element partitioning, which affect the density of the matrix [8].

Carbon steel is used in the oil and gas industry, where corrosion protection by corrosion inhibitors under acidic conditions is a continuously developing field [9]. However, in the literature, there is a scarcity of experimental studies investigating the influence of organic inhibitors on pickling corrosion [10,11].

In the pickling process, the organic inhibitors can improve surface finish, reduce spent acid, eliminate over-pickling, minimize smutting, pitting, and burning, reduce fuming, and minimize hydrogen embrittlement [10,12–15].

Studies concerning inhibition of corrosion in acid solutions have not given attention to the need to avoid permeation of hydrogen in the steel [16]. It should be noted that the best corrosion inhibition does not always indicate the best inhibition of hydrogen permeation [11,17].

Imidazole derivative inhibitors provide excellent corrosion inhibition in acidic media. They possess two nitrogens separated by a carbon atom, in a heterocyclic structure [18].

Imidazolium derivative ionic liquids (ILs) have also been used as corrosion inhibitors. These are non-toxic salts that exhibit negligible vapor pressure, excellent thermal stability, and high solubility [19–24].

Permeation is commonly studied using a galvanostatic method [11,25–35] to produce the hydrogen, or using pickling acid (below  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), where corrosion of the carbon steel is responsible for the hydrogen generation [12,17,36–39].

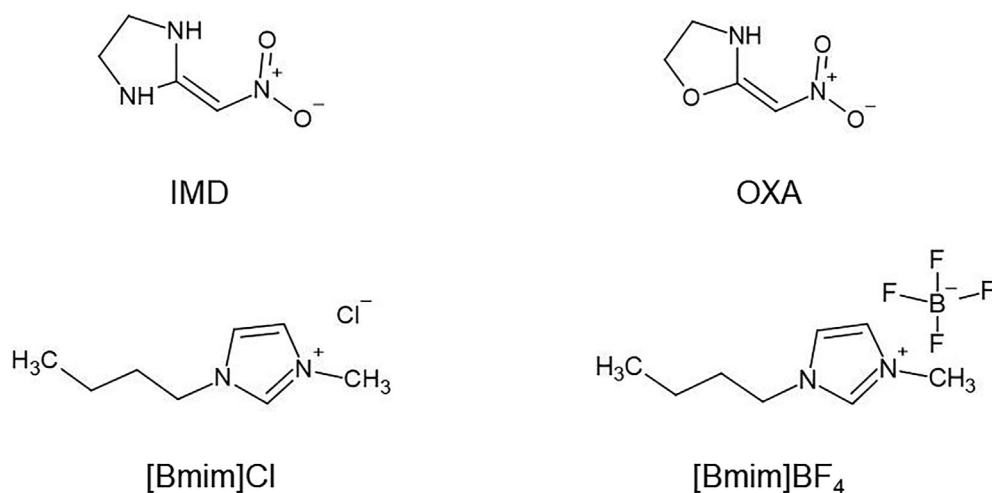
To the best of our knowledge, there have only been a few reported studies of hydrogen permeation using the Devanathan-Stachurski cell during pickling processes in solutions with high HCl (16.5%) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%) concentrations [7,40,41].

Quraishi et al. [41] studied pickling and hydrogen permeation in steel in solution with 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 35 °C. Evaluation was made of the influence of iodide ions on the inhibition performance of tetraphenyl-dithia-octaaza-cyclotetradecahexaene (PTAT) and tetramethyl-dithia-octaaza-cyclotetradeca-hexaene (MTAH) during pickling of mild steel in hot sulfuric acid.

Aromaa et al. [7] investigated hydrogen permeation in high-strength low-alloy (HSLA) steels using a Devanathan-Stachurski cell with a high concentration of hydrochloric acid on one side of the steel sample and a solution of NaOH on the other side.

In this work, the effects of the inhibitors [Bmim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub>, IMD, and OXA (Fig. 1) on hydrogen permeation were evaluated, for the first time, using an electrochemical cell with a high concentration of hydrochloric acid ( $5.4 \text{ mol L}^{-1}$ ) on one side of the steel sample, for hydrogen production, and a solution of NaOH on the detection side.

Quantum chemical calculations were performed in order to determine the most reactive centers for interactions on the metallic surface.



**Fig. 1** – Structures of 2-(nitromethylene) imidazolidine (IMD), 2-(nitromethylene) oxazolidine (OXA), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF<sub>4</sub>), and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl).

**Table 1 – Chemical composition of the SAE 1020 steel.**

Element	C	Mn	P	S
Composition (wt.%)	0.18–0.23	0.3–0.6	0.03	0.05

## 2. Materials and methods

The working electrode was a piece of SAE 1020 steel with dimensions of  $2.5 \times 2.5 \times 0.13$  cm and the composition shown in Table 1. Before the analyses, the surface of the steel was polished with different grade emery papers (200, 400, 600, 800, and 1200), followed by rinsing with deionized (Milli-Q) water. A geometrical area of  $1 \text{ cm}^2$ , delimited by an O-ring, was exposed to the electrolytes.

Chemical reagents (ionic liquids, acids, and cleaning materials) used in the experiments were acquired from Merck Sigma–Aldrich. The IMD and OXA inhibitors were synthesized in our laboratory [18,42,43].

The solutions containing  $5.4 \text{ mol L}^{-1}$  HCl with  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of inhibitor were prepared using deionized (Milli-Q) water.

The determination of hydrogen permeation transients was performed using a Devanathan–Stachurski type cell (Fig. 2). On the cathodic side of the cell, atomic hydrogen was generated during pickling of the steel in aqueous HCl solution, in the absence and presence of the inhibitors, at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A solution of  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH was used on the detection side. The counter and reference electrodes were a Pt wire and Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>, respectively.

Before voltammetric curve acquisition, the steels were kept immersed in NaOH solution for 1 h at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Hydrogen permeation transients and voltammetric curves were obtained using a potentiostat (EmStat3+, PalmSens).

The gravimetric method was used to determine the corrosion resistance, by weighing the steel before and after pickling in aqueous HCl solution in the Devanathan–Stachurski cell. The difference between the initial and final weights provided an estimation of the corrosion efficiency.

Scanning electron microscopy (SEM) images of the carbon steel surface were acquired using a Zeiss scanning electron microscope, model EVO MA10, which operates with lanthanum hexaboride (LaB6) filaments. The surface topography was

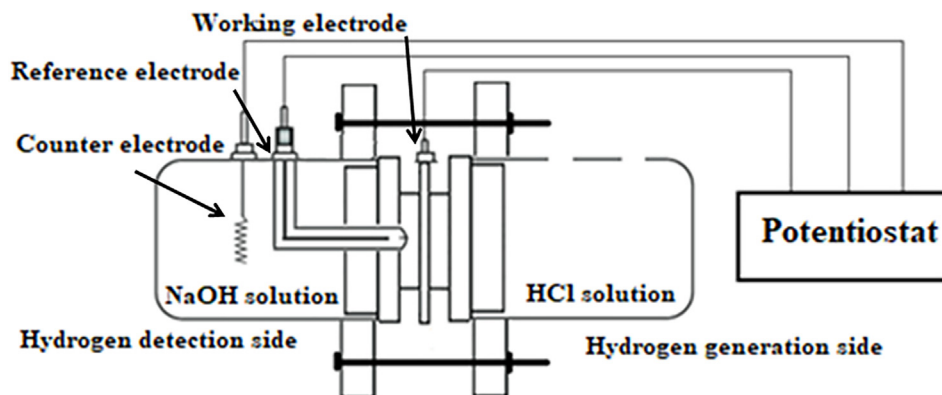


Fig. 2 – Schematic illustration of the Devanathan–Stachurski type cell.

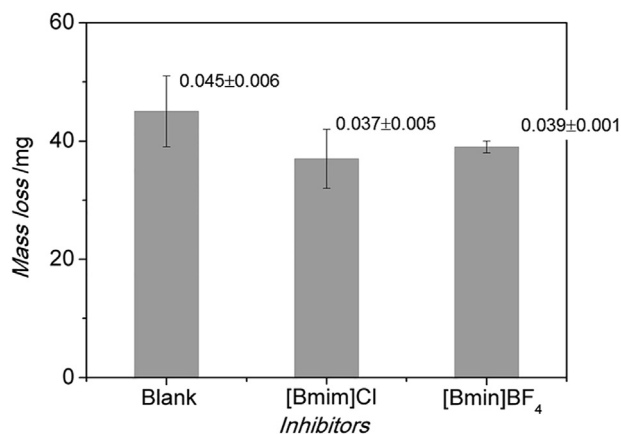


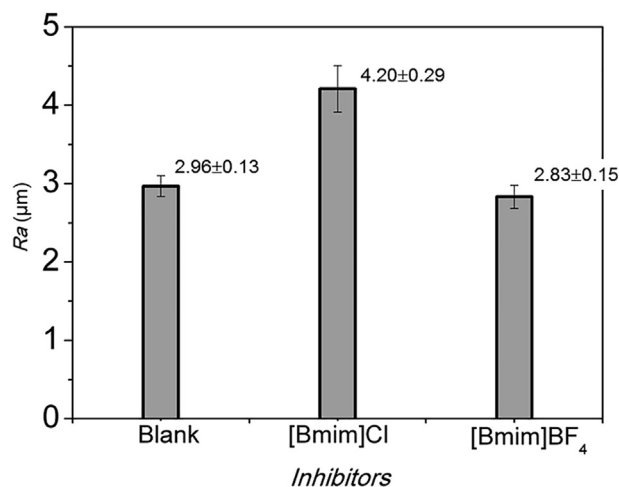
Fig. 3 – Mass losses of polished SAE 1020 steel immersed for 4.5 h in aqueous  $5.4 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solutions, in the absence (blank) and presence of  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of the inhibitors [Bmim]Cl (1.4 mM) and [Bmim]BF<sub>4</sub> (1.1 mM).

monitored and surface roughness was measured [44], using a Confocal Microscope Leica® DCM3D with a 10X magnifying lens and a blue LED. All measurements were performed in a controlled environment with approximately 40% humidity and  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Density functional theory (DFT) calculations were carried out using the B3LYP functional with the standard double-zeta plus polarization 6-311G (d, p) basis set, implemented using Gaussian 09w software [45].

The effects of the solvent were considered implicitly by means of the continuous polarizable conductor-like model (PCM-SCRF) [46]. Simulation of the hydrochloric acid medium employed the static and optical dielectric constant parameters reported in the literature [47]. Natural population analysis (NPA) calculations were used to describe the charge distributions of the molecules.

The Fukui functions were calculated using UCA-FUKUI v. 1.0 software [48]. Fukui functions are useful chemical descriptors that identify the softest (and hardest) regions of a molecule in relation to the transfer of electrons from systems. With this knowledge, it is possible to make predictions about chemical reactivity.



**Fig. 4 – Average roughness measurements ( $R_a$ ) of the SAE 1020 steel after immersion for 4.5 h in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions, in the absence (blank) and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the inhibitors [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub>.**

### 3. Results and discussion

#### 3.1. IL inhibitors

##### 3.1.1. Gravimetric measurements

The generation of atomic hydrogen in the cathodic side of the Devanathan-Stachurski cell was achieved by pickling the steel in aqueous HCl solution, in the absence and presence of the inhibitor. The pickling process was analyzed in terms of mass loss and hydrogen permeation through the steel.

Fig. 3 shows the mass losses for the polished SAE 1020 steel immersed for 4.5 h in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the absence (blank) and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub> inhibitors. It can be seen that the mass loss decreased in the presence of the inhibitors.

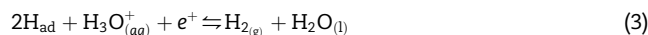
The [Bmim]Cl inhibitor led to slightly lower steel mass loss, compared to the use of [Bmim]BF<sub>4</sub> (Fig. 3). After the attack of the surfaces for 4.5 h (in the absence and presence of inhibitor), the surfaces of the steel immersed in the solution containing the [Bmim]Cl were more rough (Fig. 4) than the other. The surface of the steel immersed in the solution containing the [Bmim]Cl inhibitor presented rougher than that of the steel immersed in solutions containing [Bmim]BF<sub>4</sub> inhibitor. There is no significant difference between rough of the steel immersed in the absence and presence of [Bmim]BF<sub>4</sub> inhibitor. The absorption and penetration of hydrogen in carbon steel are the result of acid corrosion. The possible mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction is shown below. At the cathodic sites, the adsorbed hydrogen atoms are produced by the Volmer reaction on the iron surface, involving the electrochemical reduction of hydrated hydrogen ions [49]:



The adsorbed hydrogen atoms produced can then combine to produce H<sub>2</sub> molecules by the chemical Tafel reaction:



or by the electrochemical Heyrovsky reaction:



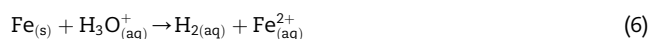
The adsorbed hydrogen atoms may also be absorbed by the steel:



At the anodic sites, dissolution of the metal occurs:



These reactions can be inhibited by the [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub> compounds in acid solution, with the overall chemical reaction:



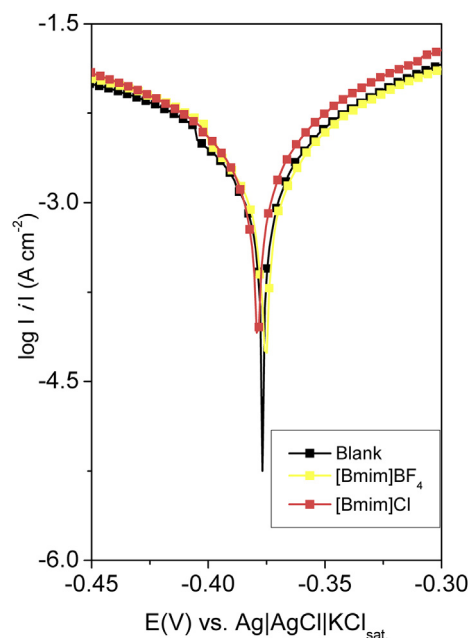
The mass loss values were also used to calculate the inhibition efficiency, IE<sub>w</sub> (%), as follows:

$$\text{IE}_w(\%) = 100[(w^0 - w) / w^0] \quad (7)$$

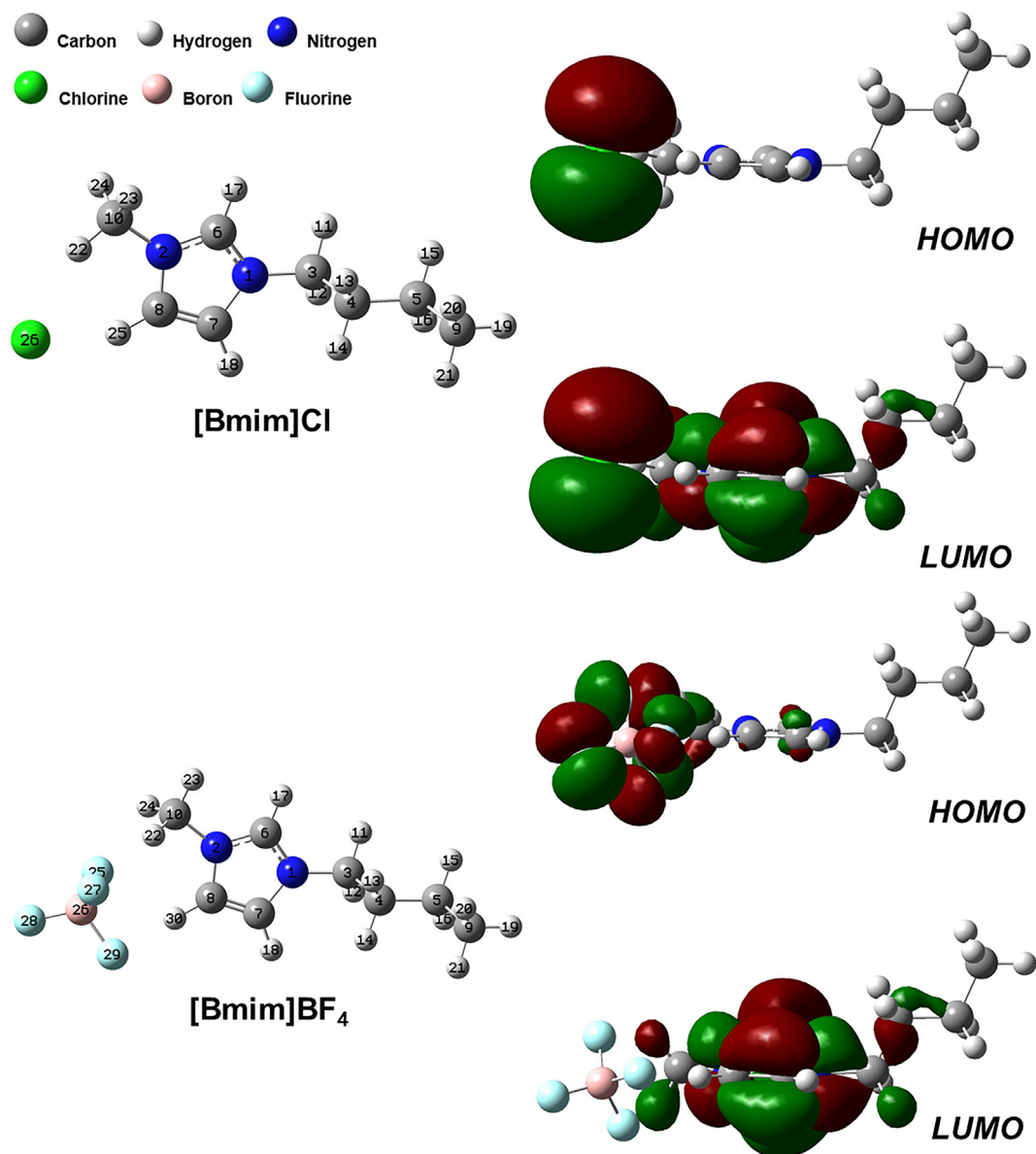
where, w<sup>0</sup> and w are the mass loss values in the absence and presence of the inhibitor, respectively. Both inhibitors presented inhibition efficiency of approximately 18%.

##### 3.1.2. Polarization curve measurements

Fig. 5 presents the polarization curves for the SAE 1020 steel in 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the absence and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the [Bmim]BF<sub>4</sub> or [Bmim]Cl inhibitors. It can be



**Fig. 5 – Polarization curves for the SAE 1020 steel in 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions, in the absence and presence of 250 ppm of the [Bmim]BF<sub>4</sub> and [Bmim]Cl inhibitors.**



**Fig. 6 – Equilibrium structural geometries and Kohn-Sham contour surfaces of the [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub> molecules in acid media, obtained from B3LYP/6-311G (d, p).**

seen that the IL compounds did not alter the anodic and cathodic branches in these curves. Therefore, this technique was not as sensitive as the gravimetric method.

### 3.1.3. Quantum chemical calculations

The absence of imaginary frequencies confirms that the optimized structure corresponds to the minimum of potential energy. The imidazolium rings presented a planar structure, with the calculated bond lengths and bond angles reproducing the experimental and calculated geometries [50–53].

The optimized molecular structures, HOMO, and LUMO of the [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub> molecules are shown in Fig. 6.

According to the theory of frontier molecular orbitals, chemical reactivity is determined by the interaction of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the interacting species.

These calculations are very important for detecting the distributions of these frontier orbitals. The red and green colors represent the positive and negative signs of the molecular orbital wave function, respectively.

From Fig. 6, it can be seen that the HOMO for [Bmim]Cl was located over the Cl<sup>−</sup> anion. The LUMO was strongly dominated by the imidazolium cation ring. These observations were in agreement with the literature [54].

However, there were some important differences for [Bmim]BF<sub>4</sub>. The HOMO was essentially delocalized over the imidazolium cation ring, showing  $\pi$  character between the p atomic orbitals of the carbon atoms, and between the p atomic orbitals of the nitrogen atoms. On the other hand, the LUMO showed  $\pi^*$  character between the p atomic orbitals of the carbon and nitrogen atoms. These results were in good agreement with existing studies of ionic liquids [21,55].



**Table 2 – Condensed Fukui functions and NPA charges of the ionic liquids, obtained from B3LYP/6-311G (d, p).**

Atom	[Bmim]Cl			Atom	[Bmim]BF <sub>4</sub>		
	<sup>a</sup> <i>f</i> <sup>-</sup>	<sup>b</sup> <i>f</i> <sup>+</sup>	NPA charge		<i>f</i> <sup>-</sup>	<i>f</i> <sup>+</sup>	NPA charge
1 (N)	0.0121	0.0937	-0.332	1 (N)	0.0514	0.0957	-0.336
2 (N)	0.0063	0.0901	-0.329	2 (N)	0.0502	0.0938	-0.327
3 (C)	0.0039	0.0247	-0.156	3 (C)	0.0158	0.026	-0.156
4 (C)	0.0016	0.0114	-0.383	4 (C)	0.0089	0.0118	-0.383
5 (C)	0.0011	0.0065	-0.368	5 (C)	0.0054	0.0068	-0.368
6 (C)	0.0278	0.2148	0.296	6 (C)	0.1467	0.2216	0.296
7 (C)	0.0379	0.0818	-0.024	7 (C)	0.1927	0.0834	-0.021
8 (C)	0.0336	0.0697	-0.019	8 (C)	0.1875	0.0706	-0.021
9 (C)	0.0008	0.0042	-0.563	9 (C)	0.0039	0.0043	-0.563
10 (C)	0.0255	0.0374	-0.351	10 (C)	0.0224	0.0324	-0.347
11 (H)	0.0041	0.0251	0.216	11 (H)	0.0176	0.027	0.215
12 (H)	0.0043	0.0279	0.216	12 (H)	0.0183	0.0293	0.215
13 (H)	0.0018	0.0129	0.200	13 (H)	0.0086	0.0136	0.200
14 (H)	0.0017	0.0099	0.200	14 (H)	0.0092	0.0102	0.200
15 (H)	0.001	0.0056	0.191	15 (H)	0.0051	0.0059	0.191
16 (H)	0.001	0.0061	0.191	16 (H)	0.0047	0.0065	0.191
17 (H)	0.0119	0.0887	0.245	17 (H)	0.0516	0.0905	0.245
18 (H)	0.0144	0.0397	0.244	18 (H)	0.062	0.0411	0.243
19 (H)	0.0009	0.0045	0.199	19 (H)	0.004	0.0047	0.199
20 (H)	0.0005	0.0029	0.191	20 (H)	0.0026	0.003	0.191
21 (H)	0.0005	0.0029	0.191	21 (H)	0.0026	0.003	0.191
22 (H)	0.0174	0.0157	0.234	22 (H)	0.0163	0.0216	0.226
23 (H)	0.0146	0.038	0.216	23 (H)	0.0195	0.0246	0.212
24 (H)	0.0153	0.0406	0.214	24 (H)	0.0191	0.0291	0.223
25 (H)	0.0222	0.0244	0.263	25 (F)	0.0065	0.0031	-0.573
26 (Cl)	0.738	0.0211	-0.982	26 (B)	0.0048	0.0034	1.303
				27 (F)	0.005	0.0035	-0.570
				28 (F)	0.0056	0.0036	-0.563
				29 (F)	0.0086	0.0052	-0.573
				30 (H)	0.0433	0.025	0.259

<sup>a</sup> Electrophilic attacks.  
<sup>b</sup> Nucleophilic attacks.

The active sites of the inhibitor molecules are shown in Table 2, together with the NPA charges. The condensed Fukui functions enabled the reactive regions of the inhibitor molecules to be distinguished. The nucleophilic and electrophilic attacks were controlled by the maximum  $f^+$  and  $f^-$ , respectively.

The results clearly indicated that the Cl<sup>-</sup> anion of the [Bmim]Cl ionic liquid was a possible site for electrophilic attack, which was confirmed by the  $f^-$  Fukui function, while the highest  $f^+$  was located on the C6 atom. For the [Bmim]BF<sub>4</sub> ionic liquid, the highest value of  $f^+$  was for the C6 atom, while the highest values of  $f^-$  were for the C6, C7, and C8 atoms of the imidazolium cation ring. This suggested that the highest electronic density was on the imidazole ring, enabling the electrophilic attack that was confirmed by the  $f^-$  Fukui function.

The values obtained for the energy of the highest occupied molecular orbital ( $E_{HOMO}$ ), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{LUMO}$ ), the energy gap ( $\Delta E$ ), and the dipole moment ( $\mu$ ) are provided in Table 3.

The HOMO energy is related to the electron donating ability of a molecule, with a high  $E_{HOMO}$  value indicating the tendency of the molecule to donate electrons to an appropriate acceptor with lower energy empty molecular orbital. As  $\Delta E$  decreases, the reactivity of the molecule increases, leading to increased

inhibition efficiency. A high value of the dipole moment probably increases adsorption of the chemical compound on the metal surface.

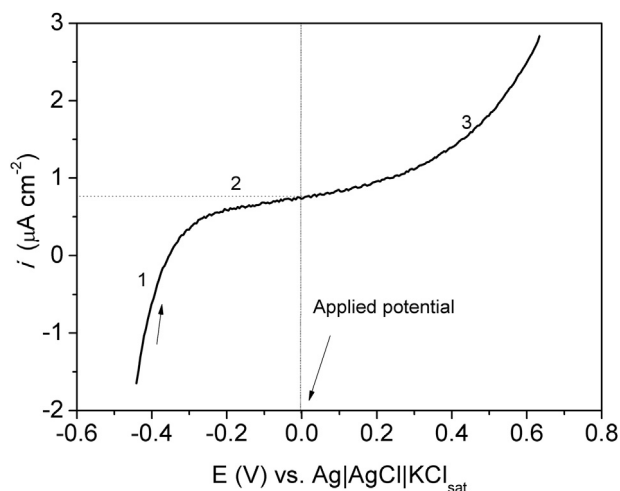
The [Bmim]Cl inhibitor presented higher  $E_{HOMO}$ , lower HOMO–LUMO gap, and higher dipole moment (Table 3). Therefore, the calculations predicted that [Bmim]Cl would be a better corrosion inhibitor than [Bmim]BF<sub>4</sub>.

Previous studies [21,56] have shown that the electron donating ability of the anion follows the order Cl<sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, so it is expected that an ionic liquid containing the Cl<sup>-</sup> anion will present greater donor character.

There are considerable discussions in relation to the hydrogen bond of the imidazolium ring and counterions. The

**Table 3 – Quantum chemical parameters of the ionic liquids, obtained from B3LYP/6-311 g (d, p).**

Parameters	[Bmim]Cl	[Bmim]BF <sub>4</sub>
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.77	-7.69
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.01	-0.91
$\Delta E$ (eV)	5.75	6.78
$\mu$ (D)	23.93	22.58
C8–H30·····F29 (Å)	2.14	
C8–H25·····Cl26 (Å)		2.60

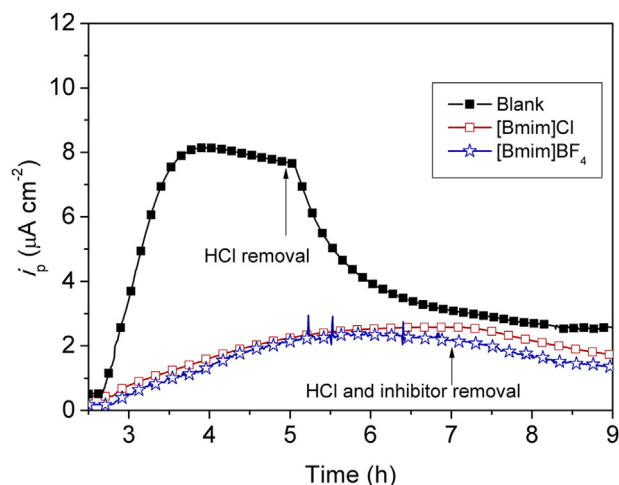


**Fig. 7 – Voltammetric curve obtained at  $0.166 \text{ mV s}^{-1}$  for the SAE 1020 steel in aqueous  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH solution.**

relative hydrogen bonding capacity follows the order  $\text{Cl}^- > \text{BF}_4^-$  [57–59]. Hence, the anionic part of the ionic liquid also plays an important role in the interaction with metal surfaces for corrosion inhibition.

#### 3.1.4. Hydrogen permeation measurements

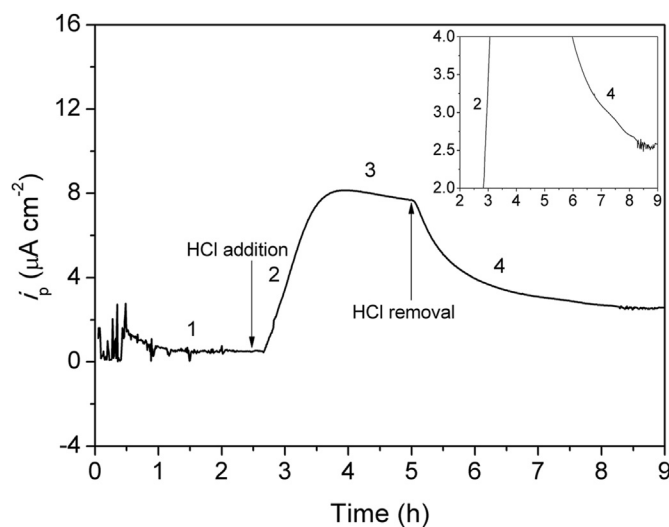
Before the hydrogen permeation measurements, the steel in NaOH solution (at the detection side) was analyzed by voltammetric measurements (Fig. 7) to determine the potential range associated with passive oxide film formation. This experiment was extremely important, because it minimized the effect of corrosion on current detection. The voltammogram presented four different regions. Region 1 included the cathodic part, since the scan was initiated at  $-0.15 \text{ V}$  (vs. OCP), below the open circuit potential (OCP), and continued up to the OCP of  $-0.35 \text{ V}$ . Region 2 corresponded to the scan from the corrosion potential to the potential at which the current density practically reached a plateau. In this region, the



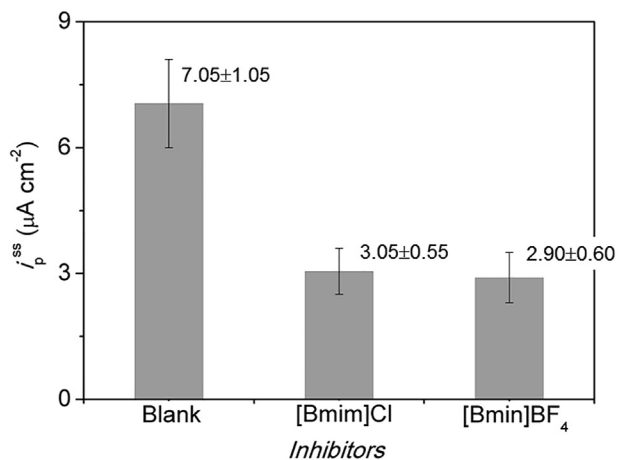
**Fig. 9 – Hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel with thickness of  $1.3 \text{ mm}$  during pickling in aqueous  $5.4 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solutions, in the absence and presence of  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of the inhibitors [Bmim]Cl ( $1.4 \text{ mM}$ ) and [Bmim]BF<sub>4</sub> ( $1.1 \text{ mM}$ ).**

carbon steel was oxidized and passivation was observed. For more positive potential, the current density increased smoothly (region 3), with currents of approximately  $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ . This region was associated with the oxide passive film formed on the steel. In this situation, the steel dissolution process occurred slowly, due to the difficulty in transporting the iron ions through the oxide film. At potentials higher than approximately  $+0.3 \text{ V}$ , the current density increased exponentially (region 4), associated with transpassivation of the steel.

After this experiment, the potential selected for the permeation measurements was  $0.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$ ). At this potential, the steel had been passivated. Hence, the current density could be linked to the atomic hydrogen formed at the other side of the sample (the hydrogen generation side).



**Fig. 8 – Hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel with thickness of  $1.3 \text{ mm}$ , during pickling in aqueous  $5.4 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution. The insert shows a magnification of region 4 of the curve.**

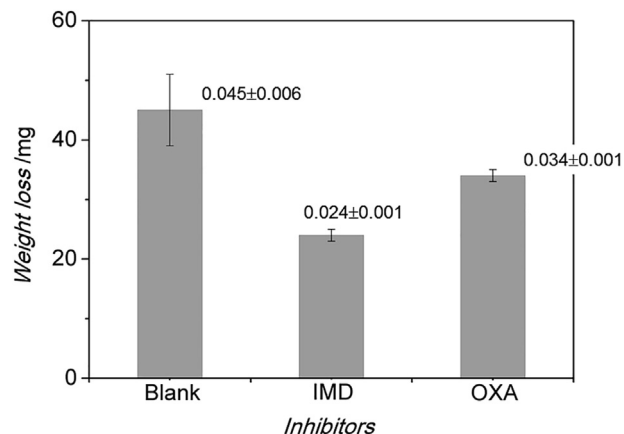


**Fig. 10** – Steady-state permeation currents,  $i_p^{ss}$ , for the SAE 1020 steel immersed for 4.5 h in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions, in the absence (blank) and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the [Bmim]Cl and [Bmin]BF<sub>4</sub> inhibitors.

The structure of the passive oxide film, with the composition of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), has been described as a double oxide layer, where the thin inner oxide film provides corrosion protection of the steel and also acts as a barrier to the hydrogen transport process [26,33]. The inner layer of the oxide double-layer structure is rich in Fe<sup>2+</sup> oxide, while an outer layer is richer in Fe<sup>3+</sup> hydroxides. The thickness of the inner layer depends on the potential [60].

Although the oxide film functions as a barrier to hydrogen permeation, the current recorded is only associated with the hydrogen flux. Vecchi et al. [26] suggested a mechanism for hydrogen permeation in the oxide film, whereby hydrogen atoms partially reduce the oxide layer at the exit side of the metal. Due to the anodic polarization, the anodic current recorded is not a measure of the direct hydrogen oxidation, because there is a subsequent re-oxidation that establishes a circular mechanism of iron reduction (Fe<sup>2+</sup>) and re-oxidation (Fe<sup>3+</sup>) [26,61].

Fig. 8 shows the hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel with thickness of 1.3 mm, during pickling in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution. The variation of the current density was associated with addition of the HCl solution at the side of the cell responsible for hydrogen generation. Before the HCl addition, in the first region (region 1), the current densities were associated with the transport of iron ions through the oxide film. At 2.5 h, the HCl solution was added at the hydrogen generation side. After 15 min, the current density increased until reaching the steady-state permeation current,  $i_p^{ss}$  (region 2). The duration of this transient process was approximately 1 h and 11 min. In region 3, the current density was approximately 8 μA cm<sup>-2</sup>. In order to ensure that the current density was associated with hydrogen permeation, the HCl solution was removed from the hydrogen generation side. After this, the current density decreased exponentially as a function of time (see the insert in Fig. 8), showing the effect of removal of the HCl solution on the hydrogen generation.



**Fig. 11** – Mass losses of the polished SAE 1020 steel immersed for 4.5 h in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the absence (blank) and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> (2.0 mM) of the IMD and OXA inhibitors.

The current density decreased up to approximately 8 h and 45 min. After this time, there was a small increase in the current density that could be attributed to slight oxide instability or rupture. However, the high capacity of steel to passivate in NaOH solution probably enabled regeneration of the oxide film.

In order to determine the diffusion coefficient, D, the breakthrough time ( $t_b$ ) method was used. The  $t_b$  time is obtained by drawing a tangent in the first transient part of the curve, in region 2 (Fig. 8). This tangent intercept the time axis at point  $t_b$ . The equation used to obtain the diffusional coefficient was as follows [32]:

$$D = 0.5L^2 / \pi^2 t_b \tag{8}$$

where, L is the thickness. The value found was  $9.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , which was higher than for very pure iron ( $2.66 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [32].

If the surface hydrogen is in thermodynamic equilibrium with subsurface hydrogen, the apparent hydrogen solubility,  $C_{app}$  (mol m<sup>-3</sup>), may be defined as follows:

$$C_{app} = \frac{J_{\infty} L}{D} \tag{9}$$

The permeation of hydrogen through the steel was determined from the steady-state current density,  $i_p^{ss}$  (A cm<sup>-2</sup>), and was converted to the steady-state hydrogen permeation flux,  $J_{\infty}$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) [32].

The value found was 9.9 mol m<sup>-3</sup>, which was approximately three times higher than for iron (3.5 mol m<sup>-3</sup>) [32].

Fig. 9 shows the hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel during pickling in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the absence and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of inhibitor.

The times needed to reach the stationary currents were very similar (4.5 h) for the transients in the presence of the two inhibitors, while this time was longer than for the steel



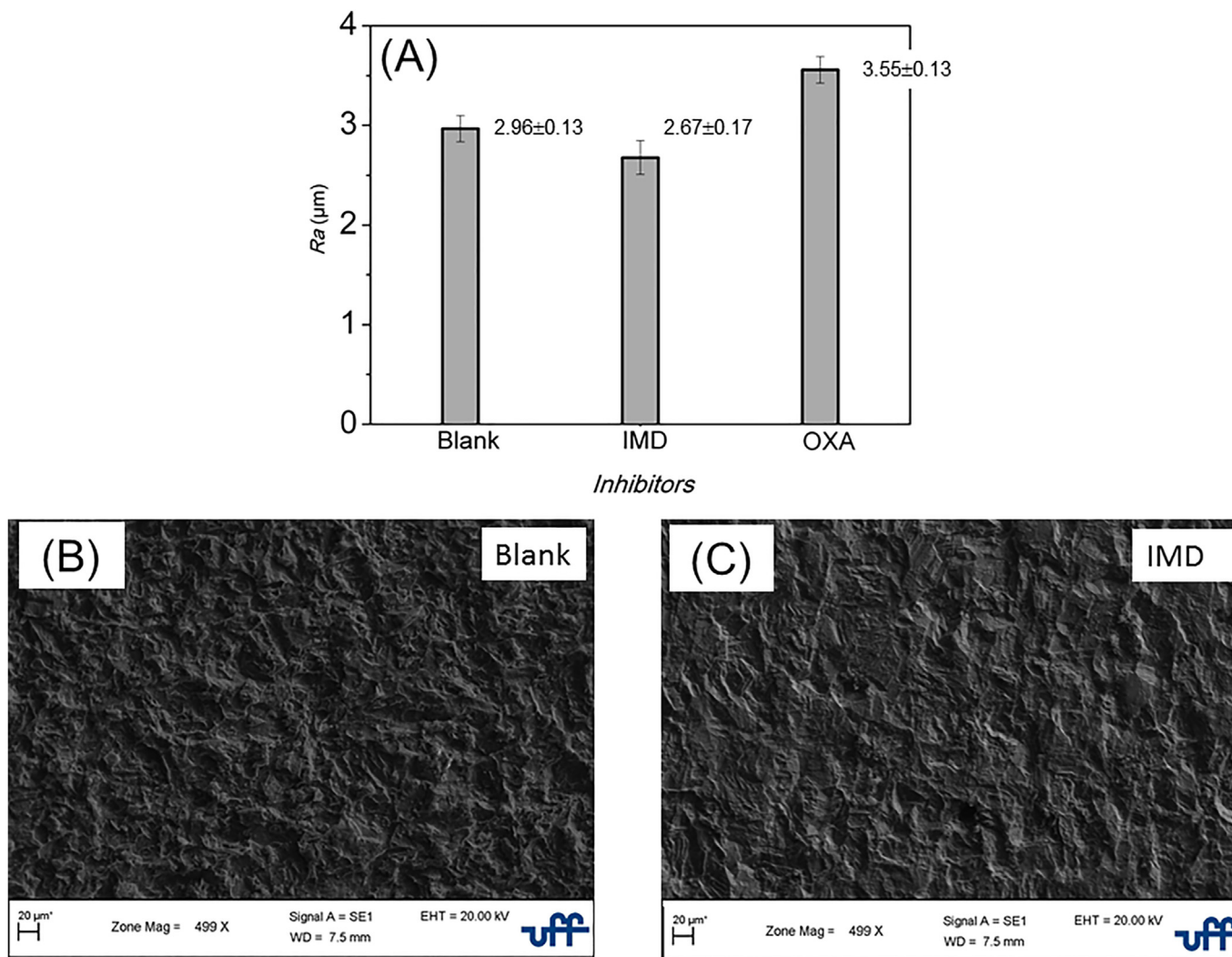
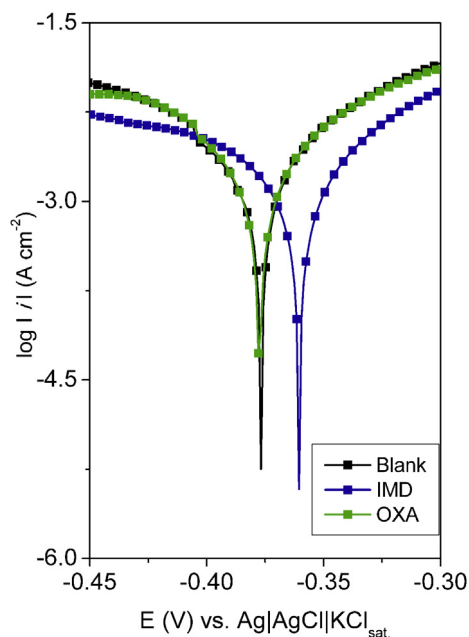


Fig. 12 – Average roughness measurements ( $R_a$ ) (A) of the SAE 1020 steel after immersion for 4.5 h in aqueous  $5.4 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solutions containing  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of the IMD and OXA inhibitors. The SEM images of the steel after immersion in solutions, in the absence (B) and presence IMD inhibitor (C) also were shown.



**Fig. 13 – Polarization curves for the SAE 1020 steel in 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions, in the absence and presence of 250 ppm of the IMD and OXA inhibitors.**

immersed in the solution without inhibitor (1.5 h). Hence, the hydrogen permeation inhibition effects were similar for the two inhibitors. The  $C_{app}$  value decreased from 9.9 mol m<sup>-3</sup> (without inhibitor) to 4.4 mol m<sup>-3</sup> in the presence of inhibitor. When the solutions of HCl with inhibitors were removed, there were similar decreases of the permeation current density,  $i_p$ , as a function of time.

The mean  $i_p^{ss}$  value for the solution without inhibitor was 7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , while the solutions with inhibitors presented mean  $i_p^{ss}$  values of approximately 3  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (Fig. 10).

The inhibition efficiency,  $IE_p$  (%), values were determined from the  $i_p^{ss}$  values, as follows:

$$IE_p(\%) = 100 \left[ \left( \frac{i_p^{ss(o)} - i_p^{ss}}{i_p^{ss(o)}} \right) \right] \quad (10)$$

where,  $i_p^{ss(o)}$  and  $i_p^{ss}$  are the steady-state permeation currents in the absence and presence of the inhibitor, respectively. High hydrogen permeation inhibition efficiencies of 59% were obtained.

The low efficiency determined by the gravimetric method, together with the absence of significant effects of the inhibitor in the cathodic and anodic branches of the polarization curves, suggested that the hydrogen permeation inhibition provided by the ILs was not related to blocking of the steel surface.

It is possible that the cations of the IL compounds underwent reduction during the corrosion process, competing with hydrogen ions [62]. Therefore, reduction of the IL cations, instead of reduction of the hydrogen ions, reduced the penetration of atomic hydrogen in the steel. Thermodynamic calculations reported in the literature have shown the feasibility of reduction of the cations [62,63].

## 3.2. IMD and OXA inhibitors

### 3.2.1. Gravimetric measurements

Fig. 11 shows the mass losses of the polished SAE 1020 steel immersed for 4.5 h in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the absence (blank) and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the IMD and OXA inhibitors. The sample immersed in the solution containing the IMD inhibitor showed the lowest weight loss, followed by the sample immersed in the solution with the OXA inhibitor. The IMD and OXA inhibitors presented  $IE_w$  values of 46.7% and 24.4%, respectively. The surface of the steel immersed in the solution containing the IMD inhibitor was less rough than that of the steel immersed in other solutions (see the average roughnesses ( $R_a$ ) and SEM image in Fig. 12). Nevertheless, as shown in the next section, higher corrosion inhibition efficiency may not always be accompanied by higher inhibition of hydrogen permeation in steel.

### 3.2.2. Polarization curve measurements

Fig. 13 shows the polarization curves for the SAE 1020 steel in 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions, in the absence and presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the IMD and OXA inhibitors. The presence of IMD in the solution decreased the current densities in the cathodic and anodic branches, characterizing a mixed behavior. The use of IMD also increased the OCP, confirming the gravimetric measurements. On the other hand, similar behaviors were observed for the steel immersed in solutions without and with OXA. The lower inhibition capacity of the OXA inhibitor was not detected using this technique.

### 3.2.3. Quantum chemical calculations

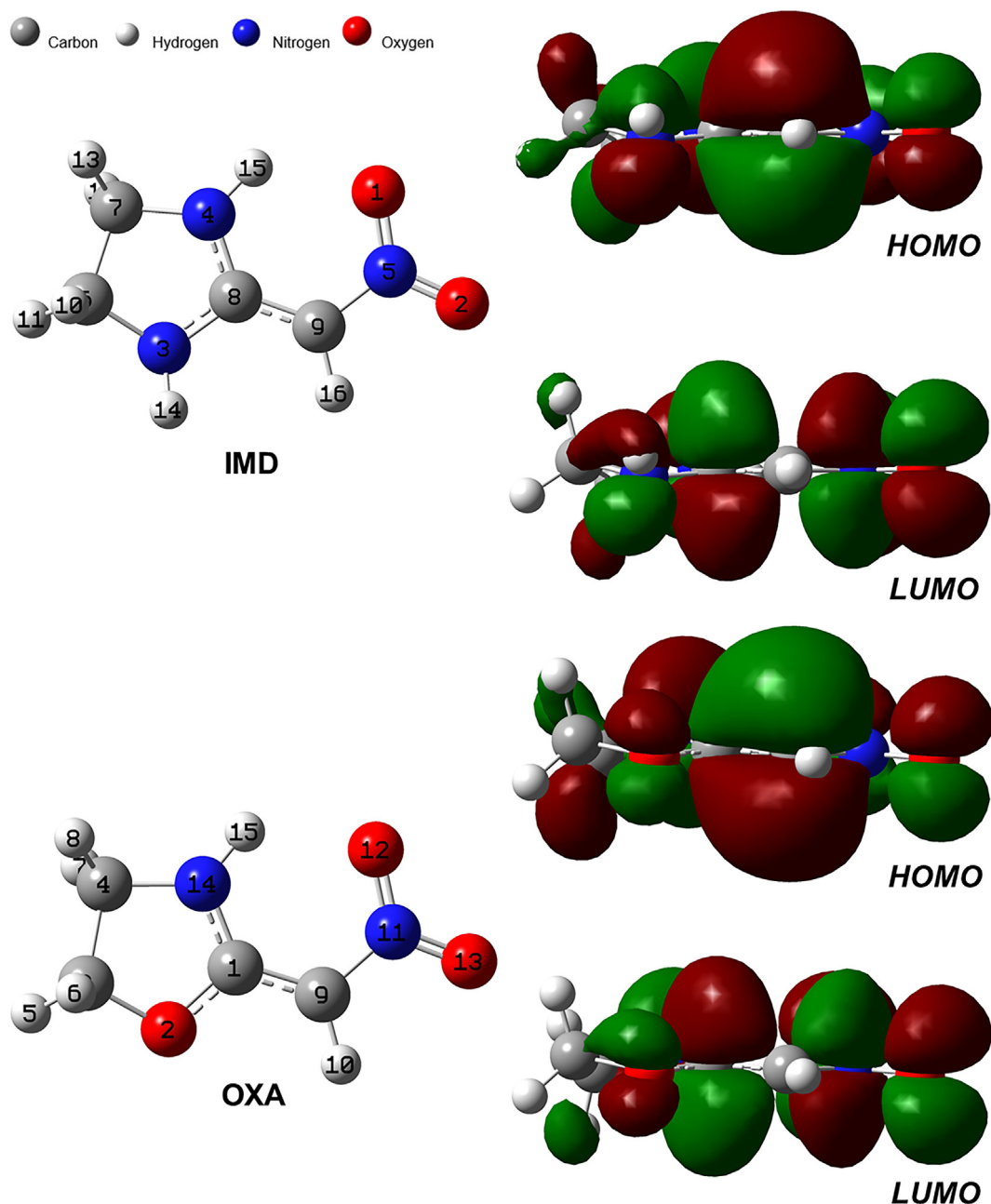
Geometry optimization was performed according to the same method described previously. The optimized structures, HOMO, and LUMO of the IMD and OXA molecules are shown in Fig. 14.

The frontier molecular orbital (MO) contributions are especially important indicators for the effect of adsorption on a metal. As shown in Fig. 14, the HOMO and LUMO for IMD are distributed over the five-membered ring. The HOMO shows a bonding character, while the LUMO shows antibonding character over the same bond. The HOMO and LUMO of OXA follow this same trend.

The local reactivities of OXA and IMD were analyzed using Fukui indices, with nucleophilic and electrophilic attack being controlled by the maximum  $f^+$  and  $f^-$ , respectively. The Fukui index values and the NPA charges for the IMD and OXA molecules are presented in Table 4.

The results clearly showed that the C9 atom of the IMD molecule was the most reactive for electrophilic attack, as confirmed by the Fukui function  $f^-$ , while the highest  $f^+$  was for the N5 atom, which was most reactive for nucleophilic attack.

For the OXA molecule, the highest values of  $f^-$  were for the C9 and O13 atoms, while the highest values of  $f^+$  were for C1, N11, and O12 of the nitro group. This suggested that the highest electronic density was on the imidazolidine and oxazolidine rings, enabling electrophilic attack, as confirmed by the  $f^-$  Fukui function.



**Fig. 14** – Equilibrium structural geometries and Kohn-Sham contour surfaces of the IMD and OXA molecules in acid media, obtained from B3LYP/6-311G (d, p).

The values obtained for the energy of the highest occupied molecular orbital ( $E_{HOMO}$ ), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{LUMO}$ ), the energy gap ( $\Delta E$ ), and the dipole moment ( $\mu$ ) are provided in Table 5.

It can be seen from Table 5 that the IMD molecule presented higher  $E_{HOMO}$ , lower HOMO–LUMO gap, and higher dipole moment. Therefore, the calculations predicted that IMD would be a better corrosion inhibitor than OXA.

#### 3.2.4. Hydrogen permeation measurements

Fig. 15 shows the hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel during pickling in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solution, in the presence of 250 mg L<sup>-1</sup> of the IMD and OXA inhibitors.

For the solutions with these inhibitors, the times required to reach the stationary currents were shorter (~2.5 h) than for the solutions containing the ILs (~3.5 h). The stabilization times were approximately 1 h longer than for the sample without inhibitors. However, the stationary currents ( $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) were similar to that for the steel immersed in solution without inhibitors ( $7 \pm 1.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Consequently, these inhibitors did not protect the carbon steel against hydrogen penetration. After the HCl solution was removed, the  $i_p$  values decreased similarly as a function of time.

Finally, it was evident that the apparently poorer protection against hydrogen permeation provided by the OXA inhibitor was because it was less effective against corrosion,

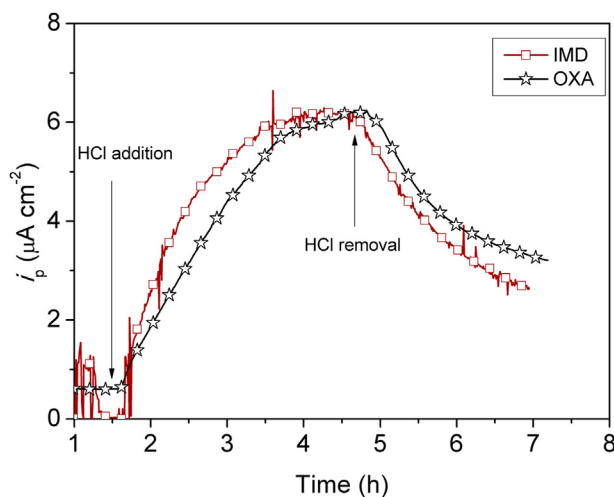
**Table 4 – Condensed Fukui functions and NPA charges of the IMD and OXA molecules, obtained from B3LYP/6-311G (d, p).**

Atom	IMD			Atom	OXA		
	$f^a$	$f^b$	NPA charge		$f^-$	$f^+$	NPA charge
1 (O)	0.1036	0.1652	-0.548	1 (C)	0.0701	0.1053	0.598
2 (O)	0.1381	0.1911	-0.505	2 (O)	0.0500	0.0532	-0.51
3 (N)	0.0717	0.0555	-0.592	3 (C)	0.0210	0.0198	-0.021
4 (N)	0.0747	0.0601	-0.584	4 (C)	0.0319	0.0233	-0.193
5 (N)	0.0579	0.1421	0.476	5 (H)	0.0189	0.0177	0.205
6 (C)	0.0234	0.0199	0.168	6 (H)	0.0184	0.0179	0.191
7 (C)	0.0245	0.0216	-0.171	7 (H)	0.0343	0.0247	0.200
8 (C)	0.0599	0.0978	0.458	8 (H)	0.0282	0.0198	0.217
9 (C)	0.2298	0.0693	-0.243	9 (C)	0.2263	0.0688	-0.252
10 (H)	0.0235	0.0205	0.19	10 (H)	0.0675	0.0413	0.233
11 (H)	0.0217	0.0185	0.209	11 (N)	0.0540	0.1451	0.483
12 (H)	0.0255	0.0234	0.438	12 (O)	0.0954	0.1709	-0.513
13 (H)	0.0223	0.0193	0.21	13 (O)	0.1343	0.1981	-0.483
14 (H)	0.0287	0.0272	0.415	14 (N)	0.1148	0.0651	-0.583
15 (H)	0.0271	0.0276	0.438	15 (H)	0.0350	0.0289	0.448
16 (H)	0.0676	0.0409	0.225				

<sup>a</sup> Electrophilic attacks.<sup>b</sup> Nucleophilic attacks.**Table 5 – Quantum chemical parameters for the IMD and OXA molecules, obtained from B3LYP/6-311 g (d, p).**

Parameters	IMD	OXA
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.27	-6.56
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.50	-1.75
$\Delta E$ (eV)	4.77	4.81
$\mu$ (D)	11.44	10.67

related to the different structures of IMD and OXA (Fig. 1). The IMD inhibitor showed greater effectiveness against corrosion, compared to OXA, but lower inhibition of hydrogen permeation. These differences could be explained by greater



**Fig. 15 – Hydrogen permeation transients for the SAE 1020 steel during pickling in aqueous 5.4 mol L<sup>-1</sup> HCl solutions containing 250 mg L<sup>-1</sup> (2.0 mM) of the IMD and OXA inhibitors.**

adsorption of IMD, compared to OXA, on the hydrogen adsorption sites, resulting in lower probability of obtaining pairs of hydrogens adsorbed at adjacent sites, which would have increased the rate of hydrogen penetration in the metal, consequently facilitating hydrogen permeation [5,11]. Therefore, the net effect of IMD on hydrogen permeation was similar to that of OXA.

#### 4. Conclusions

For the carbon steel sample evaluated in this work, the values obtained for the diffusion coefficient and apparent hydrogen solubility were  $9.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $9.9 \text{ mol m}^{-3}$ , respectively.

The [Bmim]Cl and [Bmim]BF<sub>4</sub> compounds presented very low corrosion inhibition efficiencies. In the hydrogen permeation tests, the times required to reach the stationary currents were very similar for the two inhibitors (4.5 h), while this time was longer than for the steel immersed in the solution without inhibitor (1.5 h). The hydrogen permeation inhibition efficiencies were similar for the two inhibitors (59%).

The IMD inhibitor presented higher inhibition efficiency than the OXA inhibitor. On the other hand, the carbon steel had little protection against hydrogen penetration. For the solutions with these inhibitors, the times needed to reach the stationary currents were shorter (~2.5 h) than for the solutions with the ILs (~3.5 h). The stabilization times were approximately 1 h longer than for the sample without inhibitors.

Finally, the molecular properties obtained in the quantum chemical calculations were correlated to the available experimental data and confirmed the inhibition efficiency in the order IMD > OXA > [Bmim]Cl > [Bmim]BF<sub>4</sub>. The anionic part of the ionic liquid also played an important role in the interaction with the metal surface to inhibit corrosion.



## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

The authors thank the Brazilian funding agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ, grants E-26/010.100639/2018, E-26/010.101125/2018, and E-26/010.002199/2019) and Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPTI) of the Universidade Federal Fluminense (FOPESQ-2020 and 2021 financial support program). This study was also financed in part by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES, Finance Code 001).

## REFERENCES

- [1] Wasim M, Djukic MB. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nano-levels. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45(3):2145–56.
- [2] Turk A, Pu SD, Bombac D, Rivera-Díaz-del-Castillo PEJ, Galindo-Nava EI. Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part II – effect of austenite morphology. *Acta Mater* 2020;197:253–68.
- [3] Sung JK, Lee J-W. Metallurgical evidence of stress induced hydrogen diffusion and corresponding crack nucleation behaviors of high-strength ferritic steel used in sour environment. *J Mater Res Technol* 2019;8(5):5036–40.
- [4] Kim HJ, Lee MG, Yoon SC, Vucko F, Lee CW, Theiry D, et al. Diffusible hydrogen behavior and delayed fracture of cold rolled martensitic steel in consideration of automotive manufacturing process and vehicle service environment. *J Mater Res Technol* 2020;9(6):13483–501.
- [5] Marcus P. Corrosion mechanisms in theory and practice (corrosion technology). 3rd. ed. Marcel Dekker; 2011.
- [6] Yu SH, Ahjeong L, Jang IS, Park HS, Jang M, Lee KY, et al. Hydrogen absorption, desorption and embrittlement of Zn and ZnNi-electrodeposited bolts. *J Mater Res Technol* 2021;11:1604–10.
- [7] Aromaa J, Pehkonen A, Schmachtel S, Galfi I, Forsén O. Electrochemical determination of hydrogen entry to HSLA steel during pickling. *Adv Mater Sci Eng* 2018;2018:1–8.
- [8] Johnson DL, Wu JK. Hydrogen transport in carbon steels as a function of carbon content and heat treatment near 298 K. *J Mater Energy Syst* 1987;8(4):402–8.
- [9] Dwivedi D, Lepková K, Becker T. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods [10.1039/C6RA25094G]. *RSC Adv* 2017;7(8):4580–610.
- [10] Naveen E, Ramnath BV, Elanchezian C, Nazirudeen SSM. Influence of organic corrosion inhibitors on pickling corrosion behaviour of sinter-forged C45 steel and 2% Cu alloyed C45 steel. *J Alloys Compd* 2017;695:3299–309.
- [11] Amokrane N, Gabrielli C, Maurin G, Mirkova L. Effect of organic additives on hydrogen permeation into an iron membrane studied by frequency analysis techniques. *Electrochim Acta* 2007;53(4):1962–71.
- [12] Ramesh Babu B, Holze R. Corrosion and hydrogen permeation inhibition for mild steel in HCl by isomers of organic compounds. *Br Corrosion J* 2000;35(3):204–9.
- [13] Verma C, Obot IB, Bahadur I, Sherif ESM, Ebenso EE. Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies. *Appl Surf Sci* 2018;457:134–49.
- [14] Ohaeri E, Eduok U, Szpunar J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(31):14584–617.
- [15] Soudani M, Hadj Meliani M, El-Miloudi K, Bouledroua O, Fares C, Benghalia MA, et al. Efficiency of green inhibitors against hydrogen embrittlement on mechanical properties of pipe steel API 5L X52 in hydrochloric acid medium. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 2018;4(3):36–47.
- [16] Finšgar M, Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review. *Corrosion Sci* 2014;86:17–41.
- [17] Rengamani S, Muralidharan S, Anbu Kulandainathan M, Iyer SV. Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions. *J Appl Electrochem* 1994;24(4):355–60.
- [18] Silva MG, Costa ANC, Sangi DP, Yoneda J, Coelho LW, Ferreira EA. Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution. *Chem Eng Commun* 2021:1–17.
- [19] Cui F, Ni Y, Jiang J, Ni L, Wang Z. Experimental and theoretical studies of five imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in H<sub>2</sub>S and HCl solutions. *Chem Eng Commun* 2020:1–14.
- [20] Zhou X, Yang H, Wang F. [BMIM]BF<sub>4</sub> ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. *Electrochim Acta* 2011;56(11):4268–75.
- [21] Yousefi A, Javadian S, Dalir N, Kakemam J, Akbari J. Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies. *RSC Adv* 2015;5(16):11697–713.
- [22] Ouakki M, Galai M, Rbaa M, Abousalem AS, Lakhri B, Touhami ME. Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel. *J Mol Liq* 2020;319:114063–81.
- [23] Solomon MM, Umoren SA, Quraishi MA, Salman M. Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium. *J Colloid Interface Sci* 2019;551:47–60.
- [24] Solomon MM, Umoren SA, Quraishi MA, Tripathy DB, Abai EJ. Effect of alkyl chain length, flow, and temperature on the corrosion inhibition of carbon steel in a simulated acidizing environment by an imidazoline-based inhibitor. *J Petrol Sci Eng* 2020;187:106801–40.
- [25] Liu Q, Venezuela J, Zhang M, Zhou Q, Atrens A. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. *Corrosion Sci* 2016;111:770–85.
- [26] Vecchi L, Pecko D, Van den Steen N, Mamme MH, Özdirik B, Van Laethem D, et al. A modelling approach on the impact of an oxide layer on the hydrogen permeation through iron membranes in the Devanathan-Stachurski cell. *Electrochim Acta* 2018;286:139–47.

- [27] Vecchi L, Simillion H, Montoya R, Van Laethem D, Van den Eeckhout E, Verbeken K, et al. Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: characterization of the accessible parameters – Part II – the exit side. *Electrochim Acta* 2018;262:153–61.
- [28] Tian H, Wang X, Cui Z, Lu Q, Wang L, Lei L, et al. Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater. *Corrosion Sci* 2018;144:145–62.
- [29] Fallahmohammadi E, Bolzoni F, Lazzari L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(5):2531–43.
- [30] Vecchi L, Simillion H, Montoya R, Van Laethem D, Van den Eeckhout E, Verbeken K, et al. Modelling of hydrogen permeation experiments in iron alloys: characterization of the accessible parameters – Part I – the entry side. *Electrochim Acta* 2018;262:57–65.
- [31] Wu CH, Krieger W, Rohwerder M. On the robustness of the Kelvin probe based potentiometric hydrogen electrode method and its application in characterizing effective hydrogen activity in metal: 5 wt. % Ni cold-rolled ferritic steel as an example. *Sci Technol Adv Mater* 2019;20(1):1073–89.
- [32] Addach H, Berçot P, Rezzazi M, Takadoum J. Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron. *Corrosion Sci* 2009;51(2):263–7.
- [33] Van den Eeckhout E, De Baere I, Depover T, Verbeken K. The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments. *Mater Sci Eng, A* 2020;773:138872–84.
- [34] Cheng XY, Zhang HX. A new perspective on hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement in low-alloy high strength steel. *Corrosion Sci* 2020;174:108800–30.
- [35] Shiqi Z, Endian F, Jifang W, Jing L, Huang Y, Xiaogang L. Effect of Nb on the hydrogen-induced cracking of high-strength low-alloy steel. *Corrosion Sci* 2018;139:83–96.
- [36] Duarte HA, See DM, Popov BN, White RE. Organic compounds as effective inhibitors for hydrogen permeation of type 1010 steel. *Corrosion* 1998;54(3):187–93.
- [37] Martin RL. Inhibition of hydrogen permeation in steels corroding in sour fluids. *Corrosion* 1993;49(8):694–701.
- [38] Quraishi MA, Rawat J, Ajmal M. Dithiobiuretes: a novel class of acid corrosion inhibitors for mild steel. *J Appl Electrochem* 2000;30(6):745–51.
- [39] Quraishi MA, Rawat J, Ajmal M. Macrocyclic compounds as corrosion inhibitors. *Corrosion* 1998;54(12):996–1002.
- [40] Quraishi MA, Rawat J. Influence of iodide ions on inhibitive performance of tetraphenyl-dithia-octaaza-cyclotetradecahexaene (PTAT) during pickling of mild steel in hot sulfuric acid. *Mater Chem Phys* 2001;70(1):95–9.
- [41] Quraishi MA, Rawat J. Corrosion inhibiting action of tetramethyl-dithia-octaaza-cyclotetradeca-hexaene (MTAH) on corrosion of mild steel in hot 20% sulfuric acid. *Mater Chem Phys* 2003;77(1):43–7.
- [42] Sangi DP, Monteiro JL, Vanzolini KL, Cass QB, Paixão MW, Corrêa AG. Microwave-assisted synthesis of N-heterocycles and their evaluation using an acetylcholinesterase immobilized capillary reactor. *J Braz Chem Soc* 2014;25:887–9.
- [43] Sangi DP, Meira YG, Moreira NM, Lopes TA, Leite MP, Pereira-Flores ME. Benzoxazoles as novel herbicidal agents. *Pest Manag Sci* 2019;75(1):262–9.
- [44] Deutsches Institut für Normung. DIN 4768: Determination of Surface Roughness  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  with Electric Stylus Instruments. Berlin, Germany: Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN); 1990.
- [45] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09w. Revision A.02. Inc., Wallingford, CT.; 2009.
- [46] Barone V, Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J Phys Chem* 1998;102(11):1995–2001.
- [47] Sulaiman KO, Onawole AT. Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *Computational and Theoretical Chemistry* 2016;1093:73–80.
- [48] Sánchez-Márquez J, Zorrilla D, Sánchez-Coronilla A, de los Santos DM, Navas J, Fernández-Lorenzo C, et al. Introducing “UCA-FUKUI” software: reactivity-index calculations. *J Mol Model* 2014;20(11):2492–505.
- [49] Dafft EG, Bohnenkamp K, Engell HJ. Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. *Corrosion Sci* 1979;19(7):591–612.
- [50] Masamichi N, Motoo S, Takashi F, Tomoya M, Hiroko S, Mitsuru T, et al. Crystal structure of 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide. *Chem Lett* 2006;35(12):1400–1.
- [51] del Olmo L, Morera-Boado C, López R, de la Vega JMG. Electron density analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *J Mol Model* 2014;20(6):2175.
- [52] Hao Y, Peng J, Hu S, Li J, Zhai M. Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA–MS analysis and DFT calculations. *Thermochim Acta* 2010;501(1):78–83.
- [53] Katsyuba SA, Griaznova TP, Vidiš A, Dyson PJ. Structural studies of the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in dichloromethane using a combined DFT-NMR spectroscopic approach. *J Phys Chem B* 2009;113(15):5046–51.
- [54] Verma C, Olasunkanmi LO, Bahadur I, Igaz H, Quraishi MA, Haque J, et al. Experimental, density functional theory and molecular dynamics supported adsorption behavior of environmental benign imidazolium based ionic liquids on mild steel surface in acidic medium. *J Mol Liq* 2019;273:1–15.
- [55] Wu C, De Visscher A, Gates ID. Molecular interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and model naphthenic acids: a DFT study. *J Mol Liq* 2017;243:462–71.
- [56] Sanchora P, Pandey DK, Rana D, Materny A, Singh DK. Impact of size and electronegativity of halide anions on hydrogen bonds and properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based ionic liquids. *J Phys Chem* 2019;123(23):4948–63.
- [57] Chang HC, Jiang JC, Tsai WC, Chen G-C, Lin SH. Hydrogen bond stabilization in 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate probed by high pressure: the role of charge -Enhanced C–H...O interactions in the room-temperature ionic liquid. *J Phys Chem B* 2006;110(7):3302–7.
- [58] Watanabe H, Doi H, Saito S, Matsugami M, Fujii K, Kanzaki R, et al. Hydrogen bond in imidazolium based protic and aprotic ionic liquids. *J Mol Liq* 2016;217:35–42.
- [59] Kohagen M, Brehm M, Lingscheid Y, Giernoth R, Sangoro J, Kremer F, et al. How hydrogen bonds influence the mobility of imidazolium-based ionic liquids. A combined theoretical and experimental study of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium bromide. *J Phys Chem B* 2011;115(51):15280–8.
- [60] Freire L, Nóvoa XR, Montemor MF, Carmezim MJ. Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials. *Mater Chem Phys* 2009;114(2):962–72.
- [61] Ma HC, Zagidulin D, Goldman M, Shoesmith DW. Influence of iron oxides and calcareous deposits on the hydrogen

- permeation rate in X65 steel in a simulated groundwater. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46(9):6669–79.
- [62] Feaster JT, Jongerius AL, Liu X, Urushihara M, Nitopi SA, Hahn C, et al. Understanding the influence of [EMIM]Cl on the suppression of the hydrogen evolution reaction on transition metal electrodes. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2017;33(37):9464–71.
- [63] Marjolin A, Keith JA. Thermodynamic descriptors for molecules that catalyze efficient CO<sub>2</sub> electroreductions. *ACS Catal* 2015;5(2):1123–30.

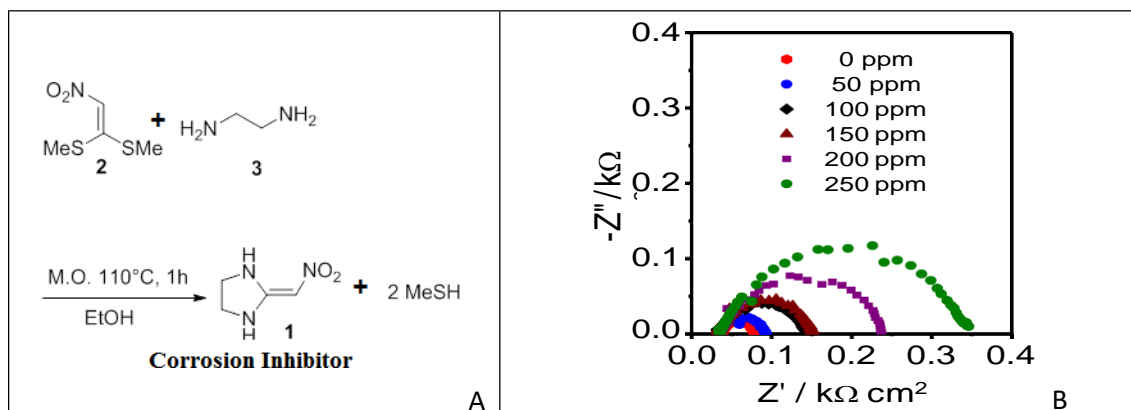
### Evaluation of corrosion inhibition of steel carbon by 2-nitromethylene-imidazolidine

M. G. SILVA<sup>(1,\*)</sup>, E. A. FERREIRA<sup>(1,2)</sup>, L. W. C. PAES<sup>(1)</sup>, D. P. SANGI<sup>(2)</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense - Vila Santa Cecília, Volta Redonda/RJ- Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Fluminense, R. Des. Ellis Hermydio Figueira, 783 - Aterrado, Volta Redonda/RJ – Brasil.

Steel is one of the most important raw materials used worldwide. However, corrosion is one of the main issues to be tackled in steel technology and many efforts in research & development have been made toward its control in a cost and environmentally effective basis. Among the many strategies, the development of electrochemical corrosion inhibitors has been seriously considered [1,2]. In this work, the inhibitory properties of 2-nitromethylene-imidazolidine (1) [3], a compound obtained in a facile single step reaction were investigated. In this way, electrochemical and DFT- based theoretical studies have been performed to evaluate the corrosion inhibition effect. All computational studies were performed with the Gaussian 9w. B3LYP and BPW91 functionals and 6-311G (d, p) and DEF2TZVP basis sets were used in this work.



**Figures:** A) Synthesis of the 2-nitromethylene-imidazolidine. B) Nyquist Diagram for steel in HCl aqueous solution with different inhibitor concentrations. These EIS measurements were carried out at the corrosion potential.

The impedance results presented a capacitive-resistive arc with a radius that increases with the inhibitor concentration in 0.1 mol/L HCl aqueous solution. (Figure B). This behavior was associated with corrosion inhibiting properties, confirming the theoretical evaluation.

#### Acknowledgements:

CAPES, FAPERJ, FINEP.

#### References

- [1] L. Guo, I. B. Obot, X. Zheng, X. Shen, Y. Qiang, S. Kaya, C. Kaya, *Applied Surface Science* 406 (2017) 301–306.
- [2] G. Singh, B.P. Mohanty, G.S.S. Saini, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 155 (2016) 61–74
- [3] D. P. Sangi, J. L. Monteiro, K. L. Vanzolini, Q. B. Cass, M.W. Paixão, A. G. Corrêa, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25 (2014), 887-889.

\* e-mail: matheus@metal.eeimvr.uff.br





**CERTIFICAMOS QUE**

**MATHEUS Gomes Silva**

participou do **XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, realizado em Ribeirão Preto, SP, de 01 a 05 de setembro de 2019.

Ribeirão Preto, setembro de 2019.

**Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade**  
Comissão Organizadora

PATROCÍNIO



PROMOÇÃO | ORGANIZAÇÃO



USP

HOTEL OFICIAL



SECRETARIA EXECUTIVA

