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

RAQUEL LEAL SILVÉRIO

ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 PELOS COMPOSTOS 2-(NITROMETILENO)-1-3-OXAZINANO E 2-(NITROMETILENO)HEXAHIDROPIRIMIDINA

Volta Redonda, RJ 2024

RAQUEL LEAL SILVÉRIO

ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 PELOS COMPOSTOS 2-(NITROMETILENO)-1-3-OXAZINANO E 2-(NITROMETILENO)HEXAHIDROPIRIMIDINA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica Universidade da Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira Co-Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Lilian Weitzel Coelho Paes

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

S587e Silvério, Raquel Leal Estudos teóricos e experimentais da inibição da corrosão do aço sae 1020 pelos compostos 2-(nitrometileno)-1-3oxazinano e 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina / Raquel Leal Silvério. - 2024. 122 f.: il. Orientador: Elivelton Alves Ferreira. Coorientador: Lilian Weitzel Coelho Paes. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024. 1. Corrosão. 2. Inibição da Corrosão. 3. Inibidores Orgânicos. 4. Aço Carbono 1020. 5. Produção intelectual. I. Ferreira, Elivelton Alves, orientador. II. Paes, Lilian Weitzel Coelho, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título. CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

RAQUEL LEAL SILVÉRIO

ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 PELOS COMPOSTOS 2-(NITROMETILENO)-1-3-OXAZINANO E 2-(NITROMETILENO)HEXAHIDROPIRIMIDINA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 26 de agosto de 2024.



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



LILIAN WEITZEL COELHO PAES Data: 28/08/2024 08:25:11-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.^a. Dr.^a: Lilian Weitzel Coelho Paes (Coorientadora) UFF (Universidade Federal Fluminense)

> Documento assinado digitalmente SERGIO DE PAULA MACHADO Data: 27/08/2024 21:38:58-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr.: Sérgio de Paula Machado UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro)

> Documento assinado digitalmente LETICIA VITORAZI Data: 26/08/2024 21:10:03-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.^a. Dr.^a: Letícia Vitorazi UFF (Universidade Federal Fluminense)

Volta Redonda, RJ

2024

O Senhor é a minha força e o meu escudo; nele o meu coração confia, e dele recebo ajuda. Meu coração exulta de alegria, e com o meu cântico lhe darei graças.

(Salmos 27:7)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que tornaram possível a realização desta dissertação de mestrado. Este trabalho não seria possível sem o apoio, orientação e estímulo de muitos indivíduos notáveis.

Agradeço primeiramente a Deus pela vida que Ele me concedeu, por ter me concedido um cérebro sadio e permitido que eu tivesse saúde, força e perseverança para não desanimar durante a realização deste trabalho. Sou imensamente grata pelas bênçãos e orientações que me guiaram em cada etapa deste trabalho.

Sou profundamente grata pelos meus orientadores Prof. Elivelton Alves Ferreira e Prof.^a Lilian Weitzel Coelho Paes, pela confiança depositada em mim e por me manter motivada durante todo o processo, pelo cuidado e pelas (inúmeras) correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho neste trabalho.

Estendo meus agradecimentos ao professor Prof. Diego Sangi, por ceder os compostos estudados nesta dissertação e pelas discussões sobre a síntese e caracterização destes compostos.

Agradeço ao Prof. Gilmar Clemente Silva por permitir o livre acesso ao Laboratório de Eletroquímica e Energia para realização dos ensaios eletroquímicos e ao Prof. Ladário da Silva pelas realizações dos experimentos elipsométricos.

Agradeço ao meu marido Erick Pereira Leal Silvério, meu grande incentivador, cujo amor, compreensão e apoio foram fundamentais ao longo de toda a jornada desde a minha graduação, TCC e agora a minha dissertação. Durante os momentos desafiadores, você esteve ao meu lado, oferecendo encorajamento e paciência infinita. Sua capacidade de compreender as demandas acadêmicas e a dedicação em tornar possível este empreendimento foram a luz que iluminou os dias mais difíceis.

Agradeço aos meus pais, por todo o esforço investido na minha educação, pela sua presença e amor incondicional na minha vida. Sua dedicação em proporcionar oportunidades e encorajamento ao longo dos anos moldou não apenas a pessoa que sou hoje, mas também minha visão acadêmica que contribuiu na conclusão desta dissertação de mestrado. Agradeço por acreditarem em mim nos momentos de dificuldade. Agradeço a minha querida irmã, que de boa vontade me ajudou e ficou dias inteiros em ligações de zoom repassando todas as imagens, formatações e detalhes importantes.

Agradeço aos meus amigos, por entenderem os momentos de ausência durante a confecção deste trabalho. Obrigada por todos os conselhos, incentivos e momentos especiais que foram fundamentais para a minha formação.

Por fim, expresso minha gratidão à Universidade Federal Fluminense, CAPES e FAPERJ por fornecer os recursos necessários para a realização deste estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

PUBLICAÇÕES

SILVÉRIO, R.; SANGI, D.; PAES, L.; FERREIRA, E. DFT calculation of new Nheterocycles as potential corrosion inhibitors. In: ANAIS DO XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, vol. 2 2023, 2023, Niterói. **Anais eletrônicos**. Campinas: Galoá, 2023. Disponível em: https://proceedings.science/sbqt/sbqt-2023/trabalhos/dft-calculation-of-new-n-heterocycles-as-potential-corrosion-inhibitors?lang=pt-br> Acesso em: 05 Set. 2024.

SILVÉRIO, R. L., ARAUJO, R. G. de., CARVALHO, T. T., GOMES, B. C., BORGES, L. de O., SILVA, M. G., PAES, L. W. C., SANGI, D. P., YONEDA, J., FERREIRA, E. A. Combining Electrochemical and Theoretical Analysis to Evaluate Hydrogen Permeation Inhibitors During Free Corrosion. **Materials Research**, v. 27, p. e20230197, 2024.

RESUMO

A decapagem ácida é um processo industrial crucial para a limpeza e preparação de superfícies metálicas, removendo óxidos, ferrugem e impurezas. Este procedimento é amplamente utilizado na produção de aço de baixo carbono, que é fundamental para componentes de máquinas e estruturas metálicas. Contudo, as ligas de aço de baixo carbono são altamente suscetíveis à corrosão durante a decapagem ácida, o que representa um desafio econômico significativo. A aplicação de inibidores de corrosão é uma estratégia eficaz para mitigar essa corrosão, reduzindo a dissolução do ferro e o consumo de ácido, além de minimizar a emissão de vapores nocivos. Compostos orgânicos contendo heteroátomos tais como N e O, além de grupos funcionais polares têm se mostrado altamente eficazes na inibição da corrosão. Neste trabalho, foi realizada a avaliação dos compostos 2-(nitrometileno)-1,3-oxazinano (NOX) e 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina (NHE) como inibidores de corrosão em soluções aquosas de HCl 1 mol L⁻¹ no aço SAE 1020. Esse estudo abrange modelagem molecular com o uso da Teoria do Funcional de Densidade (TFD) para descrever as propriedades eletrônicas e estruturais dos inibidores, além de técnicas eletroquímicas e gravimétricas para análise experimental. Os testes OCP mostraram que ambos os inibidores apresentaram comportamento misto. Para NHE, o potencial de corrosão estabilizou-se em -460 mV após 25 minutos, enquanto com NOX, estabilizou-se em -470 a -480 mV após 20 minutos. Nas curvas de polarização, observou-se uma redução significativa nas densidades de corrente catódica, especialmente com NOX, e uma dependência com a concentração dos inibidores. As taxas de corrosão diminuíram com a adição de inibidores, sendo mais pronunciada para NOX, com uma eficiência máxima de 89,42% em 3,8 mmol L⁻¹. A eficiência de NHE foi de até 80,14% em 4,0 mmol L⁻¹. A EIS revelou que o aumento da concentração de NOX resultou em uma eficiência de inibição que subiu até 88,3% em 3,8 mmol L⁻¹, e depois os valores de eficiência decresceram, enquanto para NHE, a eficiência aumentou continuamente até 4,0 mmol L⁻¹. A técnica de perda de massa revelou que NOX atingiu eficiência de 91% em 3,8 mmol L⁻¹, mostrando eficiência superior em comparação com NHE. Além disso, o mesmo inibidor apresentou uma inibição de 42,8%. Os modelos de isotermas de adsorção mostraram que o modelo de Temkin foi o mais adequado para NOX, enquanto o modelo de Frumkin foi melhor para NHE. Os valores de variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}ads$) foram -24,90 kJ/mol para NOX e -19,16 kJ/mol para NHE, indicando adsorção espontânea. O NOX demonstrou mecanismos mistos de adsorção, enquanto NHE apresentou predominantemente interações físicas. Ademais, os resultados 0 elipsométricos sugerem que o NOX atua como um inibidor de corrosão volátil eficaz em condições atmosféricas agressivas, vapores de solução aquosa de HCl 3,0 mol L⁻¹, mas sua eficácia diminui após cinco horas de exposição ao ambiente corrosivo. Cálculos teóricos de TFD corroboraram os resultados experimentais, prevendo uma eficiência superior do NOX na inibição da corrosão ácida em comparação com o NHE. Esses resultados confirmam que NOX é um inibidor mais eficaz, com resistência à corrosão significativamente aumentada no aço SAE 1020.

Palavras-chave: Corrosão; inibidores de corrosão; inibidores orgânicos; teoria funcional da densidade; aço carbono.

ABSTRACT

Acid pickling is a crucial industrial process for cleaning and preparing metal surfaces, and removing oxides, rust, and impurities. This procedure is widely used in producing low-carbon steel, which is essential for machine components and metal structures. However, low-carbon steel alloys are highly susceptible to corrosion during acid pickling, which poses a significant economic challenge. The application of corrosion inhibitors is an effective strategy to mitigate this corrosion, reducing iron dissolution and acid consumption and minimizing the emission of harmful vapors. Organic compounds containing heteroatoms such as N and O, along with polar functional groups, are highly effective in inhibiting corrosion. In this work, the compounds 2 - (nitromethylene)-1,3-oxazinane (NOX) and 2-(nitromethylene)hexahydropyrimidine (NHE) were evaluated as corrosion inhibitors in aqueous solutions of 1 mol L^{-1} HCl on SAE 1020 steel. This study encompasses molecular modeling using Density Functional Theory (DFT) to describe the electronic and structural properties of the inhibitors, in addition to electrochemical and gravimetric techniques for experimental analysis. The OCP tests showed that both inhibitors exhibited mixed behavior. For NHE, the corrosion potential stabilized at - 460 mV after 25 minutes, while with NOX, it stabilized at -470 to -480 mV after 20 minutes. In the polarization curves, a significant reduction in cathodic current densities was observed, especially with NOX, and a dependence on the concentration of the inhibitors was noted. Corrosion rates decreased with the addition of inhibitors, being more pronounced for NOX, with a maximum efficiency of 89.42% at 3.8 mmol L-1. The efficiency of NHE was up to 80.14% at 4.0 mmol L⁻¹. The EIS revealed that the increase in NOX concentration resulted in an inhibition efficiency that rose to 88.3% at 3.8 mmol L-1, after which the efficiency values decreased, whereas, for NHE, the efficiency increased continuously up to 4.0 mmol L^{-1} . The weight loss technique revealed that NOX achieved 91% efficiency at 3.8 mmol L⁻¹, showing superior efficiency to NHE. Additionally, the same inhibitor exhibited a 42.8% inhibition. The adsorption isotherm models showed that the Temkin model was most suitable for NOX, while the Frumkin model was better for NHE. The Gibbs free energy change (ΔG^{o}_{ads}) values were - 24.90 kJ/mol for NOX and -19.16 kJ/mol for NHE, indicating spontaneous adsorption. NOX demonstrated mixed adsorption mechanisms, while NHE exhibited predominantly physical interactions. Furthermore, the ellipsometric results suggest that NOX acts as an effective volatile corrosion inhibitor under controlled atmospheric conditions, vapors of 3,0 mol L⁻¹ aqueous HCl solution. However, its efficacy decreases after five hours of exposure to the corrosive environment. DFT theoretical calculations corroborated the experimental results, predicting the superior efficiency of NOX in inhibiting acidic corrosion compared to NHE. These results confirm that NOX is a more effective inhibitor, with significantly increased corrosion resistance in SAE 1020 steel.

Keywords: Corrosion; corrosion inhibitors; organic inhibitors; density functional theory; carbon steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação estrutural dos compostos (a) 2-(nitrometileno)-1-3-oxazinano (NOX)
e (b) 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina (NHE)15
Figura 2 – Metalurgia extrativa reversa do ferro17
Figura 3 – Representação gráfica de uma dupla camada elétrica19
Figura 4 – Evolução do hidrogênio (REH)22
Figura 5 – Curva típica de uma medida de densidade de corrente de permeação (Ip) em função
do tempo t em experimentos de passivação e permeação de hidrogênio atômico em aço23
Figura 6 - Deslocamento do potencial de corrosão devido à presença de um inibidor de corrosão
Figura 7 – Representação esquemática das interações metal-ligante27
Figura 8 – Processo da decapagem ácida ideal (a) e a decapagem ácida excessiva (b)29
Figura 9 – Sistema eletroquímico de três eletrodos40
Figura 10 – Representação gráfica da Curva de Polarização Potenciodinâmica41
Figura 11 – Efeito da Adição de (a) Inibidores Anódicos, (b) Catódicos e (c) Mistos nas Curvas
de Polarização43
Figura 12 – Circuito equivalente para a interface condutor metálico/eletrólito44
Figura 13 – Efeito do capacitor na curva de corrente alternada45
Figura 14 – Representação do Diagrama Nyquist46
Figura 15 – Esquema óptico de medição por elipsometria espectroscópica
Figura 16 - Inputs de otimização geométrica molecular em fase gás no nível B3LYP/6-
311G(d,p)
Figura 17 – Inputs de otimização geométrica molecular em solvente ácido no nível B3LYP/6-
311G(d,p) com o modelo CPCM
Figura 18 – Representação esquemática das células do tipo (a) TAIT e (b) DS60
Figura 19 – Elipsômetro SOPRA GES 5S62
Figura 20 – Célula elipsométrica63
Figura 21 – Estrutura otimizada dos inibidores NOX (a) e NHE (b)64
Figura 22 – Mapas de Potencial Eletrostático das moléculas NHE (a) e NOX (b) em fase gás.
Figura 23 – Orbitais moleculares HOMO (direita) e LUMO (esquerda) dos inibidores NOX (a)
e NHE (b) em fase gás66

Figura 24 – Potenciais em circuito aberto, em função do tempo, para o aço SAE 1020 em
solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e presença de diferentes concentrações de NHE (a) e
NOX (b)70
Figura 25 – Curvas de polarização do aço SAE 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência
e presença de diferentes concentrações de NHE (a) e NOX (b)71
Figura 26 – Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e
presença de diferentes concentrações de NHE (a) e NOX (b)
Figura 27 – Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de perda de massa,
EIS e pelas curvas de polarização em solução de HCl 0,1 mol. L ⁻¹ na ausência e presença de
diferentes concentrações do inibidor NOX
Figura 28 – Ajuste da isoterma de Langmuir (a), Temkin (b), Frunkim (c) e Freundlich (d) para
os inibidores NOX e NHE dissolvidos em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ em aço SAE 102085
Figura 29 – Transientes de permeação de hidrogênio para o aço SAE 1020 durante a
decapagem em soluções aquosas de HCl e H ₂ SO ₄ 86
Figura 30 – Transiente de permeação de hidrogênio, no lado da detecção de hidrogênio, para
o aço SAE 1020 após a remoção da solução de HCl
Figura 31 – Diagramas experimentais no plano complexo (A) e de Bode (B) obtidos a partir
dos ajustes de Circuito Elétrico Equivalente (CEE) (linhas contínuas) para o aço SAE 1020 no
lado de detecção de hidrogênio, antes (1) e durante (2) a decapagem em solução aquosa de HCl
no lado de detecção de hidrogênio
Figura 32 – Circuito elétrico equivalente (CEE) usado para ajustar os dados de impedância
obtidos para o aço SAE 1020 no lado de detecção de hidrogênio, antes e durante a decapagem
em solução aquosa de HCl90
Figura 33 – Transientes de permeação de hidrogênio para o aço SAE 1020 durante a
decapagem em soluções aquosas de HCl na ausência e na presença de 3,8 mmol L ⁻¹ de NOX
Figura 34 – Espectros de Tan (ψ) em função do comprimento de onda para 3h (a), 4h (b), 5h
(c), 6h (d), 7h (e), 8h (f) e 9h (g) de exposição do aço ao vapor do composto NOX, com e sem
a presença do vapor proveniente da solução aquosa de HCl 3,0 mol L ⁻¹

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias LUMO, HOMO e ΔE calculados para as moléculas NOX e NHE67
Tabela 2 – Dureza (η), maciez (σ) e potencial químico (μ) para as moléculas NOX e NHE em
B3LYP/6-133(d.p)68
Tabela 3 – Eletronegatividade, índice de eletrofilicidade (ω) e fração de elétrons transferidos
(ΔN) para as moléculas NOX e NHE em B3lyp/6-133(d.p)68
Tabela 4 – Composição química do Aço SAE 1020.73
Tabela 5 – Parâmetros de polarização do aço SAE 1020 após corrosão em HCl 1,0 mol L^{-1} , na
ausência e presença de NOX e NHE em diferentes concentrações74
Tabela 6 – Parâmetros EIS para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 1,0 mol L ⁻¹ , na ausência
e presença de diferentes concentrações de NOX e NHE78
Tabela 7 – Ensaios de perda de massa para o aço SAE 1020 em solução aquosa de HCl 1,0
mol. L ⁻¹ , na ausência e presença de diferentes concentrações de NOX80
Tabela 8 – Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos inibidores
NOX e NHE dissolvidos na solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ 83
Tabela 9 – Valores dos parâmetros do Circuito Elétrico Equivalente (CEE) obtidos a partir do
ajuste do CEE aos dados experimentais. Os valores de % de erro para cada elemento do circuito
são mostrados entre parênteses91
Tabela 10 – Índices de Fukui calculados para NOX e NHE em B3LYP/6-133(d,p).

LISTA DE ABREVIAÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Afinidade eletrônica.
Å	Ångström
a	Parâmetro de heterogeniedade da superfície
a_L	Parâmetro de interação lateral
С	Concentração
CEE	Circuito Elétrico Equivalente.
Ci	Concentração do Inibidor
СРСМ	Conductor Polarized Continuum Model
CPE_{dl}	Capacitância associada ao processo físico da dupla camada elétrica.
CPE-P	Capacitância C ideal, em relação à superfície do metal
CPE-T	Desvio da capacitância não ideal
СРР	Curvas de Polarização Potenciodinâmica
DS	Devanathan-Stachurski
E_0	Energia do Sistema no Estado Fundamental
Ecorr	Potencial de Corrosão
EDL	Dupla Camada Eleétrica
$E_{ee} \left[\rho \right]$	Energia dividida em parte coulombiana e de troca e correlação
<i>Ef(%)</i>	Eficiência de Inibição.
EHOMO	Energia do orbital molecular ocupado
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ELUMO	Energia do orbital molecular desocupado
$E_{ne} \left[\rho \right]$	Energia de atração elétron-núcleo
eV	Eletrovolts
EXP [ρ]	Energia de troca-correlação
Ερ	Energia de total do sistema
f	Frequência
<i>f</i> -	Indice de Fukui para os sítios nucleofílicos
f +	Iíndice de Fukui para os sítios eletrofílicos
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeO	Wustita
GGA	Gradient Generalized Approximation

HF	Hartree-Fock
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbital
Ι	Potencial de ionização
<i>i</i> ss (0)	Densidades de correntes de permeação de H na ausência de inibidor
i	Densidade de corrente
ICEX	Instituto de Ciências Exatas
<i>i</i> _{corr}	Densidade de Corrente
IE _{Tafel} (%)	Eficiências de inibição de corrosão no ensaio CPP
IEz (%)	Eficiência de Inibição no ensaio EIS
ILs	Líquidos Iônicos
IMD	2 - nitrometileno - imidazolidina
i_p	Transientes de permeação de hidrogênio
$i_{ m p}^{~\rm ss}$	Densidades de correntes de permeação de hidrogênio
IVC	Inibidores Voláteis de Corrosão
J[p]	Energia Coulombiana
Kads	Constante de adsorção
Kg	Quilos
L	Litros
LDA	Local Density Approximation
LDA	Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local
LIs	Líquidos Iônicos
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEP	Mapa de Potencial Eletrostático
MM	Massa Molar
n	Número de elétrons transferidos
N^{+1}	Cargas de Mulliken após a adição de um elétron
N^{-1}	Cargas de Mulliken após a remoção de um elétron
NHE	2-(nitrometileno)hexahidropirimidina
NOX	2-(nitrometileno)-1-3-oxazinano
PCM	Modelo Contínuo Polarizável
PIB	Produto Interno Bruto
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
Rct	Resistência à Transferência de Carga
REH	Reação da Evoluçã do Hidrogênio
R_s	Resistência Ôhmica do Eletrólito,
SCF	Self-Consistent Field
Т	Temperatura (em Kelvin)
t	Tempo de exposição
Τ[ρ]	Energia Cinética,
TDF	Teoria do Funcional da Densidade
UFF	Universidade Federal Fluminense
W	Perda de Massa em presença de inibidor
\mathbf{W}_0	Perda de Massa na ausência de inibidor
Z_{f}	Resistência de transferência de carga
α-FeOOH	Goethita
β-FeOOH	Akaganeíta
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita
γ-FeOOH	Lepidocrocita
ΔΕ	Diferença energética de HOMO e LUMO
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔG_{ads}	Energia livre de Gibbs de adsorção
ΔΙ	Variação de Corrente
ΔΝ	Fração de elétrons transferidos
η	Dureza química
θ	Grau de recobrimento da superfície
μ	Potencial químico
ρ	Densidade
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade Eletrônica no Estado Fundamental
ρe	Densidade de Probabilidade Eletrônica
χ	Eletronegatividade
ω	Indice de eletrofilicidade
ω _{MÁX}	Frequência máxima angular

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVOS GERAIS	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	CORROSÃO	17
3.1.1	Mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido	19
3.2	PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	20
3.3	INIBIDORES DE CORROSÃO	23
3.3.1	Inibidores de Adsorção	25
3.3.1.1	Inibidores Orgânicos	26
3.3.2	Uso de inibidores em meio ácido	28
3.3.2.1	Inibidores orgânicos heterocíclicos em meio ácido	31
3.3.2.2	Inibidores Orgânicos heterocíclicos na permeação de hidrogênio	32
3.4	ADSORÇÃO	33
3.4.1	Isotermas de Adsorção	35
3.4.1.1	Isoterma de Langmuir	35
3.4.1.2	Isoterma de Freundlich	36
3.4.1.3	Isoterma de Temkin	36
3.4.1.4	Isoterma de Frunkim	37
3.5	TÉCNICAS DE ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS	37
3.5.1	Perda de Massa	
3.6	TÉCNICAS DE ANÁLISE ELETROQUÍMICA	38
3.6.1	Potencial em Circuito Aberto	39
3.6.2	Curva de Polarização Potenciodinâmica	40
3.6.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	43
3.7	ELIPSOMETRIA	47
3.8	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	49
3.9	MODELAGEM MOLECULAR E SUA APLICAÇÃO À INIBIÇÃO	DE
CORRO	DSÃO	51
3.9.1	Energia do HOMO e LUMO	51
3.9.2	Afinidade Eletrônica e Potencial de Ionização	52

SUMÁRIO

3.9.3	Eletronegatividade	53
3.9.4	Dureza	
3.9.5	Potencial químico	54
3.9.6	Índice de eletrofilicidade	54
3.9.7	Fração dos elétrons transferidos	54
3.9.8	Índice de Fukui	55
4	METODOLOGIA	56
4.1	METODOLOGIA TEÓRICA	56
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
4.2.1	Preparação Metalográfica	
4.2.2	Preparo de Soluções	
4.2.3	Ensaios Eletroquímicos	
4.2.4	Análises Gravimétricas	61
4.2.5	Ensaios Elipsométricos	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	RESULTADOS TEÓRICOS	64
5.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	70
5.2.1	Potencial em Circuito Aberto	70
5.2.2	Curva de Polarização Potenciodinâmica	71
5.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	76
5.2.4	Análises Gravimétricas	79
5.2.5	Análises das Isotermas de Adsorção	
5.2.6	Permeação de Hidrogênio	
5.2.7	Estudos do composto NOX como inibidor de corrosão volátil (ICV)	94
6	CONCLUSÃO	96
REFERÉ	ÊNCIAS	
ANEXO) I	
ANEXO) II	114
ANEXO) III	
ANEXO) IV	1156

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Instituto Aço Brasil, o Brasil é responsável por 54,9% da produção de aço bruto na américa latina, e atualmente ocupa o nono lugar como o maior produtor de aço no ranking mundial e está entre os 20 maiores consumidores de aço bruto no mundo (123 kg por habitante) (Instituto Aço Brasil, 2024).

As ligas de aço de baixo carbono desempenham um papel fundamental em uma ampla variedade de setores industriais, sendo essenciais na fabricação de componentes importantes como parafusos, engrenagens, pinos-guias e diversas peças de máquinas. Sua presença é fundamental em várias aplicações, proporcionando resistência e durabilidade a uma série de produtos e dispositivos utilizados diariamente em diferentes contextos industriais. Além disso, essas ligas são conhecidas por sua versatilidade e custos acessíveis. Sua capacidade de oferecer certa resistência e maleabilidade, enquanto ainda facilmente moldável e usinável, fazem dessas ligas um pilar central em muitos processos de fabricação modernos (RODRIGUES *et al.*, 2014; TAO *et al.*, 2009; SOUZA, 2001).

O ambiente industrial frequentemente utiliza grandes quantidades de ácido devido às suas propriedades reativas, essenciais para processos como limpeza, decapagem e tratamento de superfícies. A decapagem ácida, por exemplo, é uma opção crucial em muitas operações que envolvem largas escalas, como a laminação a quente e processos de galvanização a quente, pois ajudam a limpar e remover as carepas, assegurando a qualidade da peça. Entretanto, o grande desafio encontrado pelas indústrias é a remoção completa da carepa, evitando a dissolução da liga durante o processo de decapagem. Outros processos industriais que utilizam soluções ácidas são os procedimentos de acidificação e fraturamento hidráulico, que envolvem a perfuração de rochas carbonadas contendo reservatórios de hidrocarbonetos. Muito dos sistemas de poços das indústrias de petróleo e gás são feitos a partir de ligas de aço carbono, e estes dutos, sem nenhuma proteção, são alvos de processos corrosivos (AMOKRANE *et al.*, 2007, MOUAYD *et al.*, 2014; ZAFERANI & SHARIFI, 2013, FINŠGAR & JACKSON, 2014; NEŠIC'& SUN, 2010; GHAREBA & OMANOVIC, 2010; HUIZINGA & LIEK, 1994).

Em muitas indústrias, ácidos clorídrico ou sulfúrico são usados em concentrações de até 20% no processo de decapagem ácida. Como resultado, estruturas de aço podem sofrer danos severos como fratura frágil, devido à absorção de átomos de hidrogênio. Essa fragilização pode ocorrer quando o hidrogênio atômico é absorvido pelo aço durante o processo de limpeza ácida. Em processo de galvanização a quente, por exemplo, a fragilização por hidrogênio é ainda mais

alarmante, já que a camada de zinco impede ou retarda a saída do hidrogênio do aço. O hidrogênio também pode penetrar na estrutura cristalina do aço ou nos defeitos da estrutura durante a limpeza ácida, levando à fragilização. (SILVÉRIO, R. *et al.*, 2024, SILVA, M. *et al.*, 2021)

A inibição efetiva da corrosão tem um alto valor econômico, uma vez que a estimativa do custo anual proveniente da corrosão pode alcançar 3-4% do PIB nos países desenvolvidos. Segundo Dwivedi e colaboradores (2017), somente nas indústrias de petróleo, a corrosão é um grande desafio a se vencer, gerando um prejuízo de aproximadamente 170 bilhões de dólares por ano (KOCH, G., 2017; DWIVEDI *et al.*, 2017).

O uso de inibidores é uma maneira de se evitar corrosão ácida, minimizando a dissolução do ferro, diminuindo o consumo de ácido e a formação de vapores nocivos. Os inibidores são substâncias ou misturas de substâncias que, se incorporadas em concentrações apropriadas ao meio de tratamento do aço, previnem, inibem ou impossibilitam o progresso das reações corrosivas, sejam elas em fase gasosa, aquosa ou oleosa. Os inibidores são utilizados nos mais variados segmentos industriais, como por exemplo na indústria petrolífera, sistemas de refrigeração, tubos de condensadores, proteção de cobre e de alumínio, proteção de peças ou equipamentos de aço carbono. Sabe-se que inibidores formados por compostos orgânicos portadores de heteroátomos, grupos funcionais polares e anéis aromáticos são altamente eficazes na inibição de corrosão (AROMAA *et al*, 2018; BABU & HOLZE, 2000; MONTICELLI, 2018; HUGGINS *et al.*, 2019; CHEN & YANG, 2019).

Os compostos orgânicos heterocíclicos são empregados em diversas áreas devido às suas aplicações químicas e biológicas, podendo ter aplicabilidade nas indústrias farmacêutica, agricultura, de materiais avançados e na química orgânica. Recentemente, a aplicação de heterocíclicos como inibidores de corrosão tem ganhado atenção pela sua capacidade de se adsorverem nas superfícies metálicas, formando camadas protetoras que reduzem a taxa de corrosão em ambientes agressivos. Alguns destes compostos podem ser sintetizados a partir de reações com nitroetileno em uma faixa de alquidiaminas e hidroxialquilaminas. Os compostos 2-(nitrometileno)-1-3-oxazinano (NOX) e 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina (NHE) são possíveis produtos destas reações, mostrados na Figura 1. Estes são altamente solúveis em meio aquoso (SANGI *et al.*, 2014; SILVA, M. *et al.*, 2021; SILVÉRIO, R. *et al.*, 2024).





Fonte: Adaptada de SANGI et al., 2014

Com as crescentes melhorias nos setores tecnológicos em software e hardware, a simulação computacional tornou-se uma ferramenta poderosa para investigar a resistência à corrosão através da análise estrutural, de distribuição de elétrons e adsorção de moléculas na superfície do óxido e do metal. A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) surgiu como um meio convencional e acessível para prever as propriedades químicas e descrever as propriedades eletrônicas e estruturais e tais propriedades podem ter aplicação à estudos de inibidores de corrosão (VERMA *et al.*, 2019, SILVA, 2021).

Portanto, este trabalho propõe investigar, pela primeira vez, a inibição dos compostos 2-(nitrometileno)-1,3-oxazinano (NOX) e 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina (NHE) em meio corrosivo aquoso de HCl 1 mol L⁻¹. A investigação foi conduzida por meio de um estudo teórico utilizando a TFD e técnicas experimentais, gravimétricas e elipsométricas. O objetivo é analisar o processo de corrosão e associar as propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos à sua eficiência como inibidores.

2 **OBJETIVOS**

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo principal comparar a inibição da corrosão do aço carbono SAE 1020 pelos compostos NOX e NHE em meio ácido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito inibidor contra corrosão no aço utilizando técnicas eletroquímicas de Potencial em Circuito Aberto (OCP), Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CPP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS);
- Avaliar o efeito inibidor contra a corrosão por técnicas gravimétricas e ajustar os resultados ao modelo de isoterma de adsorção mais adequado;
- Avaliar a inibição da permeação de hidrogênio atômico no aço pelo inibidor de corrosão mais eficiente;
- Avaliar o potencial do composto NOX como inibidor de corrosão volátil pela técnica da elipsometria;
- Realizar um estudo químico quântico, através da TFD para compreender os efeitos eletrônicos dos inibidores propostos e correlacionar os parâmetros calculados com a eficiência de inibição de corrosão;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno natural de deterioração de um material como resultado de sua interação com o ambiente. A maioria dos metais é encontrada na natureza sob a forma de compostos, como óxidos e carbonatos, sendo poucos os metais que ocorrem na forma pura. A principal força que provoca a corrosão dos metais é o fato de sua existência na forma metálica ser termodinamicamente instável, portanto, a corrosão pode ser vista como uma metalurgia extrativa reversa, como ilustrado na Figura 2. Para que os metais atinjam o estado metálico a partir dos minérios, é necessário que eles liberem energia, que é posteriormente recuperada durante a corrosão, retornando-os à sua forma original (RAMANATHAN, 2003; SAFIUDDIN, 2006; SPEIGHT, 2014).





Fonte: Adaptado de DARAIN et al., 2015

A energia necessária para converter o minério de ferro em ferro metálico é liberada quando o ferro sofre corrosão, retornando ao seu composto original. A corrosão atmosférica do aço muitas vezes resulta na formação de oxi-hidróxidos de ferro, como goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) e akaganeíta (β -FeOOH), além de óxidos de ferro, como magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃). No entanto, magnetita, goetita e lepidocrocita são os óxidos estáveis que geralmente se formam nas superfícies de aço enferrujado em condições ambientais (ANTUNESA *et al.*, 2003; BOUCHAR *et al.*, 2016; YASHWANSINGH *et al.*, 2016; ZITROU *et al.*, 2007). O processo de corrosão em meio aquoso representa a maior incidência de ocorrência na natureza. Este apresenta reações em que os elétrons liberados pelo eletrodo são transferidos à espécie oxidante presente no meio, e estas reações podem ser divididas em reações anódicas, que correspondem ao processo de oxidação da espécie metálica, independente do seu pH e reações catódicas, e reações anódicas, que são correspondentes às reações de redução do meio, e estas são dependentes do pH, concentração e da natureza das substâncias dissolvidas na fase aquosa (VERMA *et al.*, 2019).

A corrosão na superfície do metal ocorre onde existem sítios heterogêneos (sítios anódicos e catódicos). Esses locais estão presentes na mesma amostra de metal devido a heterogeneidade da superfície relacionada a orientação cristalográfica, microestrutura, orientação de grãos, composição local, etc (MILOSEV *et al.*, 2019).

A resistência à corrosão de metais está diretamente relacionada à orientação cristalográfica e à energia de ligação dos átomos na superfície. Em planos cristalográficos compactos com alta concentração atômica, existe uma resistência à transferência e difusão de átomos, resultando em menores suceptibilidades à corrosão. Em aço inoxidável, por exemplo, uma maior densidade de empacotamento atômico no plano da superfície aumenta a resistência à corrosão. Analogamente, superfícies com menor densidade de empacotamento atômico favorecem a segregação de elementos que podem reduzir a resistência à corrosão (LOPEZ-SESENES et at., 2018; HONGMIN, J *et al.*, 2018; JIANLIN, S. *et al.*, 2022).

O tamanho do grão e os contornos de grão também são relevantes para a resistência à corrosão de metais. A capacidade de formar um filme passivo protetor depende da refinação dos grãos, o que aumenta a densidade dos contornos de grãos e, quanto maior for essa capacidade, maior será a resistência à corrosão do material. Rai e colaboradores (2018) mostraram em seus estudos que, em microestruturas com grãos finos e grossos organizados periodicamente podem influenciar a resistência à corrosão. O aço preparado consistia em grãos finos na superfície e grãos grossos no interior. A pesquisa mostrou que, em soluções de NaCl 0,6 mol L⁻¹ e HNO₃ 15,6 mol L⁻¹, a resistência à corrosão foi menor para as amostras de aço de granulação fina em comparação com as amostras com grãos relativamente mais grossos. Já Prabhat K. Rai e colaboradores (2016) indicaram em suas pesquisas que grãos mais finos podem acelearar tanto a formação do filme passivo quanto a fissolução do metal, dependendo das condições corrosivas. Dessa forma, o equilíbrio entre a formação do filme passivo e a taxa de corrosão é crucial para a eficácia do refinamento dos contornos de grão, e suscetivamente, da resistência à corrosão do material refinado (LUO, H. *et al.*, 2017 ; RALSTON, K. D. *et al.*, 2010 ; PARDO, A., 2006 ; LI, Y. *et al.*, 2004 ; RAI, P. K *et al.*, 2016 ; RAI, P. K. *et al.*, 2018).

3.1.1 Mecanismo de dissolução do ferro em meio ácido

Quando um sólido entra em contato com uma solução iônica, ocorre uma reorientação de íons e dipolos presentes na solução na interface líquido-sólido, formando uma estrutura que é chamada de dupla camada elétrica, representada na Figura 3.

 A
 Região

 B
 Região

 C
 C

 C
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 A
 C

 Dipolo
 Cation

 Dipolo
 Cation

 Dipolo
 Cation

Figura 3 – Representação gráfica de uma dupla camada elétrica

Região

p.h.e. = plano de Helmoltz externo Fonte: SASTRI, 2011

A primeira camada, localizada na superfície do metal, consiste em uma folha de cargas causada por um excesso ou deficiência de elétrons. A segunda camada, chamada região A, é formada no lado da solução da interface por íons especialmente adsorvidos. Os pontos centrais dessas cargas formam o plano de Helmholtz interno da camada dupla. Esses ânions perdem suas moléculas de água coordenadas, deslocam as moléculas de água adsorvidas na superfície do metal e são parcialmente adsorvidos na superfície do metal. Esses íons têm suas cargas equilibradas por íons hidratados de carga oposta no plano de Helmholtz externo, na região B, conhecidos como contra-íons. A região C é a camada difusa de Gouy-Chapman, onde as

concentrações dos contra-íons diminuem em direção às do eletrólito, equilibrando a carga líquida próxima à superfície do metal (GRAHAME, 1947; HOLZE, 2007; SCHMICKLER, 1996, WOLYNEC, 2002; SASTRI, 2011).

Na reação de transferência de elétrons, os íons na esfera externa permanecem praticamente imóveis, enquanto os elétrons são transferidos do eletrodo para os íons ou viceversa a uma certa distância. Por outro lado, em uma reação de transferência iônica, o reagente atravessa a dupla camada elétrica e é adsorvido na superfície do eletrodo em seu estado inicial ou final (SCHMICKLER, W., 1996).

Na corrosão do aço carbono, o provável mecanismo das reações associadas as áreas catódicas, em soluções com pH 1 ou abaixo de 1, envolve a equação eletroquímica de Volmer, a reação química de Tafel e a reação eletroquímica de Heyrovsky, conforme é apresentado nas Equações 1-3, respectivamente (DAFFT *et al.*, 1979).

$$H_3 O_{aq}^+ + e^- \leftrightarrows Fe(H_{ad}) + H_2 O_{(l)} \tag{1}$$

$$Fe(2H_{ad}) \leftrightarrows H_{2(q)} \tag{2}$$

$$Fe(2H_{ad}) + H_3 O_{aq}^+ + e^- \leftrightarrows H_{2(g)} + H_2 O_{(l)}$$
(3)

Simultaneamente, os átomos de ferro, nas áreas anódicas, sofrem oxidação de acordo com as Equações 4-7, respectivamente (WANG *et al.*, 2024).

$$Fe + nH_2 0 \rightleftharpoons Fe(H_2 0)_n \tag{4}$$

$$Fe(H_2O)_n + 2Cl^- \leftrightarrows Fe[(H_2O)_n 2Cl^-]_{ad}$$
⁽⁵⁾

$$Fe[(H_2O)_n 2Cl^-]_{ad} \to Fe[(H_2O)_n 2Cl]_{ad} + 2e^-$$
 (6)

 $Fe[(H_2O)_n 2Cl]_{ad} \to Fe^{2+} + OH^- + 2Cl^- + H^+$ (7)

3.2 PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A penetração e difusão de hidrogênio em metais pode provocar o enfraquecimento estrutural e deterioração mecânica conhecidas como "fragilização por hidrogênio". Como consequência, o metal apresenta empolamento e trincas internas provocadas pela fragilização da estrutura e ao gás aprisionado. Este processo resulta em consequências desvantajosas sobre as propriedades mecânicas do aço como a redução de ductilidade e perda da sua resistência, o

que acarreta na sua precarização. A permeação do hidrogênio é a uma das causas mais frequências de fragilização de muitos metais, no que impacta diretamente no comportamento e propriedades das maiorias dos aços (REVIE, 2000; AMOKRANE *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2019).

De acordo com Mamani (2005), o tamanho do raio atômico do hidrogênio é uma característica que contribui para a sua difusão no metal, tornando-a mais fácil por ter uma mobilidade mais significativa em comparado a outros íons metálicos. Apesar de muito pequeno (0,25 a 0,54 Å), este possui um efeito fragilizante danoso nos metais e nas ligas, pois dentro da estrutura do metal, o elemento atinge concentrações localmente elevadas em diferentes regiões, mesmo estando em pequenas quantidades. Estas regiões podem sofrer imperfeições cristalinas (discordâncias, lacunas, etc.), microestruturais (interface de inclusões e de precipitados puros, contorno de grãos etc.) e ainda imperfeições que são geradas pelo próprio hidrogênio absorvido (RODRIGUES *et al.*, 2004).

O conhecimento da reação de evolução do hidrogênio (REH) é fundamental para compreender o mecanismo de entrada do elemento e a sua absorção no metal. A Figura 4 evidencia o processo da REH em um metal exposto a uma solução ácida. Na etapa (1), um próton hidratado (H₃O⁺) é transportado para a dupla camada na interface solução/metal. Então, ocorre a dessolvatação (2), na qual a água que compõe a camada de hidratação é perdida na área ao redor da dupla camada. Em seguida, o próton livre é adsorvido na superfície do metal (3), e ocorre uma descarga (4) do próton, formando um átomo de hidrogênio adsorvido. A etapa seguinte é a combinação (5), que pode ocorrer de duas maneiras: quimicamente ou eletroquimicamente. No primeiro caso, dois átomos de hidrogênio adsorvidos e adjacentes podem se combinar para formar uma molécula de hidrogênio, com a possibilidade de migração na superfície entre o local de descarga e o local de recombinação. No segundo caso, um átomo de hidrogênio adsorvido pode se combinar com um próton – que é reduzido por um elétron, formando assim um átomo de hidrogênio – e, consequentemente, formar uma molécula de hidrogênio. Finalmente, ocorre a dessorção das moléculas de hidrogênio (6), evoluindo como bolhas de gás hidrogênio (HER), ou a absorção de átomos de hidrogênio e difusão no substrato metálico (7) (CHALAFTRIS, 2003).

Figura 4 – Evolução do hidrogênio (REH)



Fonte: Adaptado de CHALAFTRIS, 2003

O uso de células de Devanathan-Stachurski (DS) tem sido muito aplicado para investigar o comportamento de permeação de hidrogênio em vários metais, bem como a concentração de gás permeado. Esta técnica é caracterizada pelo uso de duas células eletroquímicas independentes, que são acopladas por uma membrana metálica, que é usada como eletrodo de trabalho para ambos dos compartimentos anódico (célula de detecção) e catódico (célula de geração). O hidrogênio pode ser gerado por meio da aplicação de uma polarização catódica ou por meio de geração espontânea com uma solução ácida que forneça um processo corrosivo agressivo suficiente (SILVA, M. *et al.*, 2021; SILVÉRIO, R. *et al.*, 2024).

Em uma análise de permeação de hidrogênio realizada nesta célula, de acordo com Rodrigues (2004), o hidrogênio é reduzido de um lado do corpo de prova e, no outro, ele é oxidado. Desta forma, é estabelecido um equilíbrio entre o hidrogênio atômico adsorvido na superfície e o hidrogênio atômico absorvido no metal. Este equilíbrio representa a concentração de hidrogênio atômico na superfície metálica, e é visualizado pela curva transiente da variação da corrente anódica com o tempo, conforme mostra a Figura 5.



Figura 5 – Curva típica de uma medida de densidade de corrente de permeação (*Ip*) em função do tempo *t* em experimentos de passivação e permeação de hidrogênio atômico em aço.

Fonte: Adaptado de AROMAA, J. et.al., 2013.

3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

A corrosão ácida pode resultar em perda de integridade estrutural e funcional dos materiais, levando a falhas prematuras e custos significativos de manutenção e substituição. Nesse contexto, os inibidores de corrosão emergem como uma solução eficaz para diminuir os danos causados pela corrosão. Os inibidores de corrosão são substâncias ou misturas que, se incorporadas em concentrações apropriadas ao meio, previnem, inibem ou impossibilitam o progresso de reações corrosivas. A aplicação de inibidores não apenas prolonga a vida útil dos materiais, mas também reduz os custos associados à manutenção e reparo. A escolha do inibidor apropriado leva em consideração quatro aspectos importantes a serem considerados para que a sua utilização obtenha sucesso, sendo estas as suas propriedades e mecanismos de ação, sua viabilidade econômica, a razão da corrosão e as condições de aplicação e controle do inibidor (AHMAD, 2006; CALLISTER JR., 2008).

Os inibidores podem ser categorizados como anódicos, catódicos ou mistos. Inibidores anódicos são íons que migram para as superfícies anódicas, bloqueando o processo corrosivo. Eles promovem a formação de hidróxidos insolúveis e filmes passivantes, como cromatos, dicromatos, e nitritos, ou filmes insolúveis, como fosfatos e benzoatos, nos locais de dissolução do metal. Já os inibidores catódicos reduzem a concentração de oxigênio e aumentam o sobrepotencial de liberação de hidrogênio, inibindo o processo catódico. Eles também podem alcalinizar o meio, reduzindo a dissolução de ferro. No entanto, são menos eficazes que os inibidores anódicos, pois os produtos de reação catódicos geralmente não aderem bem à superfície metálica. Os inibidores mistos são substâncias químicas que inibem tanto a reação anódica quanto a catódica. Eles formam uma camada protetora que reduz a taxa de corrosão ao bloquear sítios ativos de reação ou alterar a cinética das reações envolvidas (AROMAA, 2018; MONTICELLI, 2018, ZAFERANI & SHARIFI, 2013).





Fonte: Adaptado de HAMDANI, I. et al., 2018

A adição de um inibidor de corrosão em meios corrosivos pode afetar o potencial de corrosão (E_{corr}) de um metal, que pode ser interpretado como um indicador de inibição. Este deslocamento está apresentado mais detalhadamente na Figura 6. Uma mudança para valores mais nobres (positivos) no potencial após a adição do inibidor sugere inibição da reação anódica. Por outro lado, inibidores catódicos promove o E_{corr} para valores mais ativos (negativos), indicando um efeito catódico predominante. Os inibidores de corrosão também podem atuar de forma mista, afetando simultaneamente tanto as reações anódicas quanto as catódicas. Nesse caso, o potencial de corrosão pode se deslocar de forma menos pronunciada

ou não exibir uma tendência clara para um lado específico (mais nobre ou mais ativo), devido à intervenção simultânea nos dois processos. Inibidores mistos são capazes de formar uma barreira protetora que inibe a oxidação do metal e a redução de íons no eletrólito, proporcionando uma proteção mais equilibrada e eficaz. Essa característica torna a interpretação das mudanças de potencial mais complexa, sendo necessário complementar os dados de E_{corr} com outras técnicas eletroquímicas para compreender completamente o comportamento do inibidor (HAMDANI, 2018; MONTICELLI, 2018, ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

Além disso, os inibidores também podem ser categorizados como inibidores voláteis de corrosão (IVC). Estes são produtos químicos orgânicos, que quando presentes como vapor, inibem a corrosão de metais ferrosos e não ferrosos. Seus vapores formam uma película extremamente fina sobre certas superfícies metálicas, especialmente as de ferro e aço, tornando-as passivas. O inibidor é transmitido como vapores, e a fase de vapor é controlada pela estrutura da rede cristalina e o caráter da ligação atômica na molécula. Acredita-se que os principais parâmetros responsáveis por sua eficiência são as pressões de vapor e as interações com a superfície metálica. Conforme Subramanian e colaboradores (2000), os vapores protetores se expandem dentro do espaço fechado até o equilíbrio determinado por sua pressão parcial do vapor ser atingido. Quanto maior a pressão de vapor, mais rápida será a saturação do espaço protegido (ESTEVÃO, L. & NASCIMENTO, R., 2001; SUBRAMANIAN, A. *et al.*, 2000).

3.3.1 Inibidores de Adsorção

Os inibidores de adsorção são inibidores considerados mistos que atuam em sítios eletroquimicamente ativos na superfície do metal, reduzindo as reações anódicas e catódicas. Dessa forma, estes inibidores formam uma barreira física aumentando a resistência a transferência de carga no plano aderido, impedindo a difusão de íons e moléculas. Os inibidores orgânicos de corrosão são um exemplo de inibidores de adsorção que deslocam as moléculas de água e se adsorvem em um centro ativo na superfície metálica, formando um filme hidrofóbico que age como protetor na interface meio-corrosivo/metal. Este processo de adsorção ocorre porque a energia de interação entre o metal e o inibidor é mais favorável do que a energia de interação entre o metal e as moléculas de água. Estas são influenciadas pela

natureza química dos inibidores, estrutura química, carga superficial e tipo de eletrólito (DARIVA & GALIO, 2014; LORENZ, 1986; OLIVEIRA, *et al.*, 2007; QURAISHI, 1996, RAHIM, 2005; RAJA, 2008; YARO, *et al.*, 2013).

É amplamente aceito que a inibição da corrosão ocorre devido à adsorção das moléculas inibidoras na interface metal-solução, o que provoca uma mudança na diferença de potencial entre o eletrodo metálico e a solução, pela interface possuir distribuição desigual de cargas elétricas (SASTRI, 2011).

3.3.1.1 Inibidores Orgânicos

O uso de moléculas orgânicas heterocíclicas como inibidores de corrosão se dá pela transferência efetiva de elétrons através do inibidor para a interface metálica. Este processo ocorre através da adsorção do inibidor, que pode acontecer via química ou física. Quando um metal é colocado em um ambiente aquoso, sua superfície pode adquirir uma carga negativa. Isso acontece devido à adsorção de íons com cargas opostas à superfície metálica. Esses íons contrabalançam a carga dos elétrons na superfície metálica, resultando em uma carga líquida negativa. Os inibidores orgânicos, por sua vez, podem adquirir uma carga positiva. Isso ocorre devido à protonação dos pares de elétrons não compartilhados presentes nos heteroátomos desses inibidores. Devido às cargas opostas, as espécies carregadas positivamente (os inibidores) são atraídas para a superfície carregada negativamente do metal. Essa atração é baseada na força eletrostática, e é denominada fisissorção (COMAS-VIVES, A., HARVEY, J., 2011; VERMA *et al.*, 2023).

Quando os inibidores catiônicos (com carga positiva) se aproximam da superfície metálica, eles podem retornar à sua forma neutra depois que o hidrogênio é liberado no cátodo. Além disso, os heteroátomos nos inibidores transferem seus pares de elétrons não compartilhados para os orbitais d dos átomos metálicos da superfície, formando ligações coordenadas (quimissorção). Essa transferência de elétrons dos heteroátomos para os orbitais d dos átomos metálicos da superfície, formando ligações coordenadas (quimissorção). Essa transferência de elétrons dos heteroátomos para os orbitais d dos átomos metálicos causa repulsão entre os elétrons d. Os metais são ricos em elétrons, e essa transferência resulta em uma repulsão entre eles. Para minimizar essa repulsão, os metais transferem seus elétrons d para orbitais moleculares anti-ligação por meio de retrodoação. Esse processo ajuda a reduzir a repulsão intereletrônica. A doação de elétrons dos heteroátomos para os orbitais d dos metais e a retrodoação dos metais para os orbitais anti-ligação reforçam-se mutuamente, formando um sinergismo que influencia as interações entre as espécies conforme

mostrado na Figura 7 (AWAD, 2004; OLIVEIRA, *et al.*, 2007; COMAS-VIVES, A., HARVEY, J., 2011; QURAISHI, 1996, YARO, *et al.*, 2013).



Figura 7 – Representação esquemática das interações metal-ligante.

Fonte: Adaptado de MIESSLER, G.L. et al., 2014

Geralmente, os diferentes mecanismos de inibição das reações eletroquímicas no eletrodo podem ser classificados como inibição de interface e interfase. A inibição de interface é ocasionada pela adsorção específica do inibidor levando a camadas bidimensionais (2D) na superfície do eletrodo. Este tipo de inibição presume uma interação forte com o substrato e o inibidor, e a formação da camada 2D do adsorvato pode afetar as reações de corrosão em termos de eficiência de inibição ($\%E_i$), sendo uma função do potencial do eletrodo (*E*), da concentração do inibidor (*c*₁) e do tempo de exposição (*t*) no substrato, que pode ser modulada pela Equação 8 e simplificada para a Equação 9 (LORENZ *et al.*, 1986; RAHIM *et al.*, 2005; RAJA *et al.*, 2008).

$$\%Ei(E, c_I, t) = \frac{i(E, t) - i_I(E, c_I, t)}{i(E, t)}$$
(8)

$$\% Ei = \frac{i - i_I}{i}$$
(9)

Onde *i* e i_I são as densidades de corrente para as reações na superfície metálica na ausência e na presença de inibidores, respectivamente. É possível categorizar o efeito de inibição dos inibidores de interface em três, sendo o primeiro causado pelo efeito de bloqueio

geométrico de espécies inibidoras adsorvidas na superfície do metal; o segundo atribuído ao efeito de bloqueio dos sítios ativos na superfície do metal por espécies inibidoras adsorvidas e, por último, ao efeito eletrocatalítico do inibidor ou de seus produtos de reação (CAO *et al.*, 2014; LORENZ, W. J., 1986).

A inibição interfásica acontece através da formação de uma camada tridimensional (3D) entre o substrato corroído e o eletrólito. Estas camadas são a combinação de compostos pouco solúveis, consideradas porosas na maioria dos casos, onde a eficiência do inibidor depende do grau da sua porosidade e estabilidade. A inibição interfásica acontece, geralmente, em meios neutros na ausência ou presença de oxigênio, onde a eficiência pode ser relacionada com a taxa das reações catódicas que acontecem dentro dos poros da camada tridimensional (CAO *et al.*, 2014; LORENZ, W. J., 1986).

3.3.2 Uso de inibidores em meio ácido

Em alguns processos industriais, como a decapagem ácida e acidificação de reservas rochosas, o emprego de soluções ácidas em plantas industriais tornam o ambiente corrosivo para aços macios, de carbono e de baixa liga. As ligas de aço carbono são altamente suscetíveis à corrosão na maioria dos ácidos, sem o uso de tratamentos químicos, em particular o uso de inibidores (AROMAA, 2018; MOUAYD *et al.*, 2014; ZAFERANI & SHARIFI, 2013).

A decapagem ácida é um processo industrial utilizado para eliminar a camada superficial de óxidos de ferro que se forma em produtos de aço devido à exposição à oxidação atmosférica ou durante as diversas etapas de produção do aço carbono, permitindo que esses produtos sejam posteriormente revestidos e protegidos contra a corrosão. Quando o aço carbono é exposto ao ar em temperaturas entre 575 e 1.370 °C, podem se formar óxidos em sua superfície durante várias etapas da produção do aço, como fundição, forjamento, laminação a quente e recozimento. Esse óxido, conhecido como carepa, consiste em três camadas distintas, cuja espessura e composição variam conforme a duração e a temperatura do aquecimento. Geralmente, as camadas incluem uma espessa camada de wustita (FeO), seguida por uma camada de magnetita e uma fina camada de hematita (Fe₂O₃). A eliminação da carepa é feita através da decapagem do aço em uma solução de ácido sulfúrico ou clorídrico, seguida de uma lavagem com água para remover os resíduos de ácido e o ferro dissolvido (AMOKRANE *et al.*, 2007, ANDERES *et al.*, 2022; MOUAYD *et al.*, 2014; ZAFERANI & SHARIFI, 2013; TURGOOSE & BULLOUGH, 2013).



Figura 8 – Processo da decapagem ácida ideal (a) e a decapagem ácida excessiva (b).

Fonte: ANDERES et al., 2022

A decapagem ácida é um processo comum nas indústrias pela sua eficiência, baixo custo e por ser um processo fácil de se adaptar para operações contínuas. Por estes motivos, ela é uma opção viável em muitas operações que envolvem largas escalas. Entretanto, o grande desafio encontrado pelas indústrias é a remoção completa da carepa, evitando a dissolução da liga (Figura 8), que em meio ácido, que é modulada pelas reações mostradas na Equação 10-13. O uso de inibidores nas soluções de decapagem ajuda a minimizar a dissolução do ferro, diminuindo o consumo de ácido e a formação de vapores nocivos (AROMAA, 2018; ARANHA, 1994; MOUAYD *et al.*, 2014; VINUTHA & VENKATESHA, 2016).

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$$
 (10)

$$Fe_3O_4 + 8 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2 Fe^{3+} + 4 H_2O$$
 (11)

$$FeO + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$$
 (12)

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \tag{13}$$

Outros processos industriais que se utiliza soluções ácidas de HCl são os procedimentos de acidificação e fraturamento hidráulica, etapas importantes para as indústrias de petróleo e gás que envolve a perfuração de formações rochosas contendo carbonatos, uma vez que estas possuem muitos reservatórios de hidrocarbonetos (HUIZINGA & LIEK, 1994).

O procedimento de acidificação de poço e fraturamento hidráulico consiste em injeções ácidas de alta pressão através do furo de perfuração afim de otimizar a produtividade do poço. A grande diferença entre os dois processos é que na acidificação, a injeção ácida é bombeada em uma pressão abaixo da pressão de fraturamento do material rochoso, criando caminhos condutivos para os fluidos do reservatório de forma branda. Já em um fraturamento hidráulico, a pressão exercida será maior do que a pressão de faturamento, ocasionando em fraturas maiores. A injeção ácida em ambos dos casos percorre até os poros da formação rochosa, e lá, reagem quimicamente com os reservatórios rochosos para dissolve-los, aumentando os espaços porosos na face da fratura (FINŠGAR & JACKSON, 2014; HUIZINGA & LIEK, 1994).

Neste processo, diferentes ácidos podem ser empregados em função das características do reservatório rochoso, entretanto, o ácido mais empregado na maioria dos tratamentos de acidificação e fraturamento é o ácido clorídrico, uma vez que ele tem vantagem sobre os outros ácidos minerais por formar cloretos metálicos muito solúveis em fase aquosa quando reage com rochas como o calcário (Equação 14) e dolomito (Equação 15) (FINŠGAR & JACKSON, 2014; JAYAPERUMAL, 2010; MELANDEZ, 2007).

$$2 HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \tag{14}$$

$$4 HCl + CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgCl_2 + CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$\tag{25}$$

Muito dos sistemas de poços de perfuração são feitos de ligas de aço carbono, por ser uma liga de baixo custo. Durante o processo de acidificação e fraturamento, dutos metálicos e outros equipamentos empregados que estão em contato com a solução ácida, sem nenhum revestimento ou proteção contra a corrosão, são alvos de degradação metálica (FINŠGAR & JACKSON, 2014; NEŠIC'& SUN, 2010; GHAREBA & OMANOVIC, 2010).

Para contornar ambos dos problemas, o uso de inibidores são adicionados as soluções ácidas destinadas às perfurações e as soluções ácidas de decapagem, sendo um dos métodos mais econômicos e práticos de proteção contra corrosão. Uma variedade ampla de compostos orgânicos conseguem atuar como inibidores de corrosão para aços durante o procedimento de acidificação e decapagem ácida, sendo estes aldeídos aromáticos, alcenilfenonas, aminas, amidas, triazois ou heterociclos contendo nitrogênio (FINŠGAR & JACKSON, 2014; HORSUP *et al.*, 2010).

Migahed e Nassar (2008) estudaram a eficácia do composto 6-metil-5-[m-nitro estiril]-3-mercapto-1,2,4-triazina como inibidor de corrosão para aço doce em solução de HCl a 12% a 50 °C usando várias técnicas químicas e eletroquímicas. Os resultados mostraram que
a dissolução anódica do aço macio diminuiu notavelmente com a presença do inibidor. Yadav e colaboradores (2012) avaliaram a ação inibidora de dois compostos orgânicos como inibidores de corrosão para o alo N80 em ácido clorídrico a 15%. Estes compostos foram 1-(2-aminoetil)-2-oleilimidazolina (AEOI) e 1-(2-oleilamidoetil)-2-oleilimidazolina (OAEOI) na concentração de 150 ppm, e eles apresentaram uma eficiência de inibição máxima de 90,26% e 96,23% respectivamente. Finalmente, Mahdi e colaboradores (2022), usando testes tradicionais de perda de massa, bem como diferentes técnicas eletroquímicas, estudaram o desempenho de inibição de corrosão do compostoo 2,20–(1,4-fenilenobis(metanililideno)) bis(N-(3-metoxifenil)-hidrazinacarbotioamida)) como um inibidor para aço doce em uma solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. A eficácia de proteção máxima de 0,0005 mol L⁻¹ deste foi de 95%. O inibidor investigado reduziu a taxa de corrosão e aumentou a eficácia inibitória.

3.3.2.1 Inibidores orgânicos heterocíclicos em meio ácido

Um dos principais compostos orgânicos empregados como inibidores de corrosão são os que possuem heteroátomos, como nitrogênio e oxigênio, grupos funcionais polares, como os grupos OH, -NH₂, -NO₂, -CN e anéis aromáticos com centros de adsorção (sítios de interação com o metal), pois a presença destes elementos provoca áreas com acumulação de carga elétrica, estabelecendo uma polarização, a qual é considerada como o centro de reação para se estabelecer um processo de adsorção (DARIVA & GALIO, 2014; KACIMI, *et al.*, 2016; VERMA *et al.*, 2023; ZHANG, 2018).

Estudam comprovam que compostos heterocíclicos atuam de maneira eficaz como inibidores de corrosão. O comportamento de corrosão do aço macio em 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ foi estudado por Saranya e colaboradores (2016) usando 2,3-difenilpirazina, 2,3-di(furan-2-il)pirazina e 2,3-di(furan-2-il)quinoxalina como inibidores, utilizando métodos de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Métodos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM) foram utilizados para a caracterização da superfície. Os resultados desta pesquisa mostraram que os três inibidores possuem um excelente efeito de inibição contra a corrosão do aço macio, obedecendo à isoterma de Langmuir. Ahmed *et al.* (2019) investigou a inibição da corrosão do aço-carbono em ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ por seis compostos heterocíclicos sintetizados por perda de massa. Os resultados comprovaram a eficiência de inibição destes compostos,

excedendo 95%. O excelente desempenho do inibidor foi atribuído à formação de filmes de proteção e adsorção na superfície do aço.

Os inibidores a base de hidropirimidina e oxazinanos são compostos orgânicos heterocíclicos que são empregados para aplicações farmacêuticas, por apresentar diferentes propriedades como inibição enzimática, inseticidas e atividade tuberculostática, são compostos que tem o potencial de apresentar atividade inibidora, uma vez que atendem os requisitos citados para atuarem como inibidores de corrosão. Estes são sintetizados a partir de reações com nitroetileno em uma faixa de alquidiaminas e hidroxialquilaminas (SANGI *et al.*, 2014).

Moghadam e colaboradores (2018) estudaram o potencial de inibição de corrosão de derivados da classe hidropirimidina em aço em soluções de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Através de técnicas eletroquímicas, foi possível concluir que o composto 2-hidropirimidina-2-tiona indicou forte eficiência como inibidor no meio estudado. Guimarães e colaboradores (2020) investigaram a atuação como inibidores de corrosão em aço-carbono para derivadores nitrogenados incluindo oxazinanos. Foi relatado uma eficiência de inibição de 84,4% em corrosão ácida de HCl 1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente em 2h de imersão. Além disso, foi possível concluir que o processo de adsorção foi físico através de interação coulômbica entre as formas protonadas das moléculas inibidoras devido ao meio ácido com a superfície carregada negativamente.

3.3.2.2 Inibidores Orgânicos heterocíclicos na permeação de hidrogênio

Uma estratégia promissora para evitar os efeitos da permeação de hidrogênio também é a utilização de compostos heterocíclicos orgânicos como inibidores, que têm demonstrado potencial para reduzir a permeação de hidrogênio em várias ligas metálicas. Nos parágrafos a seguir, serão discutidos alguns dos estudos relevantes na literatura que exploram a eficácia desses compostos na redução da permeação de hidrogênio.

Silvério e colaboradores (2023) investigaram permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão do líquidos iônicos (ILs) acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIM)⁺(Ac)⁻], brometo de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIM)⁺(Br)⁻] e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIM)⁺(BF₄)⁻] em solução aquosa de HCl 5,4 mol L⁻¹. As eficiências de inibição da permeação e resistência a corrosão de um inibidor de corrosão industrial e do composto heterocliclico 5-hidroxi-2-nitrometileno-hexahidropirimidina (HPY). Entre os ILs, o composto (BMIM)⁺(BF₄)⁻ apresentou as maiores eficiências de inibição de corrosão e permeação de hidrogênio, com valores de 23% e 30%, respectivamente. O composto HPY demonstrou 61%

de eficácia na prevenção da corrosão, enquanto a avaliação *in silico* não indicou toxicidade. No entanto, nem o composto HPY nem o composto CCI inibiram a entrada de hidrogênio no aço carbono durante o processo de decapagem.

Silva e colaboradores (2021) mostraram a melhor inibição de corrosão nem sempre indica a melhor inibição de permeação de hidrogênio. Pela primeira vez, compostos à base de imidazol foram estudados como inibidores de permeação de hidrogênio durante a decapagem de aço carbono em ácido clorídrico em alta concentração (5,4 mol L⁻¹). A imersão do aço em soluções contendo 250 mg L⁻¹ dos inibidores 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([Bmim]BF4) e 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ([Bmim]Cl) resultou em baixa eficiência de inibição de corrosão de aproximadamente 18% em ambos os casos. Por outro lado, a eficiência de inibição de permeação de hidrogênio foi de 59%. A adição dos compostos heterocíclicos 2-(nitrometileno) imidazolidina (IMD) e 2-(nitrometileno) oxazolidina (OXA) às soluções de HCl proporcionou eficiências de inibição de corrosão de 46,7% e 24,4%, respectivamente. Entretanto, esses compostos não apresentaram efeitos de inibição de permeação de hidrogênio.

Finalmente, Quraishi e colaboradores (1997) estudaram a influência de três anilas heterocíclicas diferentes na inibição da corrosão e permeação de hidrogênio através de aço macio (MS) em ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que as anilas, 2-salicilidenoaminobenzotiazol (SABT), 2-salicilidenoamino-6-clorobenzotiazol (SACLBT) e 2-salicilidenoamino-6-metoxibenzotiazol (SAMEOBT) mostraram um bom desempenho como inibidores de corrosão em HCl 1 mol L⁻¹, sob controle catódico. Todos os heterocíclicos inibiram a corrosão do aço ao serem adsorvidos na superfície do metal e reduziram consideravelmente a corrente de permeação sob a mesma concentração de 1 mol L⁻¹ de solução ácida. A adsorção de dos compostos estudados na superfície do aço obedeceu à isoterma de adsorção de Temkin.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo que envolve a transferência de massa de um determinado composto na superfície metálica em meios líquidos ou gasosos através de mecanismos de sorção e dessorção. A permanência desta ligação é regida pelas características eletrônicas do adsorbato, natureza da superfície do metal, temperatura, efeito estérico mas, principalmente, força e interação entre o par adsorvente/adsorbato. A adsorção pode acontecer em duas vias, a

fisiosorção e a quimiosorção (EL-AWADY *et al.*, 1992; KANDELMIRLI & SAGDINC, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na fisiosorção, ou adsorção física, as interações entre as moléculas com a superfície são longas, porém fracas, podendo ser forças de van der Waals, e os calores de adsorção são baixos, sendo normalmente menor que 10 kJ mol⁻¹. Ela atua inteiramente na superfície adsorvente, sendo geralmente rápida e pode existir a formação de camadas moleculares sobrepostas. Além disto, a composição química da superfície do metal não sofre modificações, uma vez que não acontece o rompimento e nem a formação de ligações químicas (ATKINS & JONES, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na adsorção química, ou quimissorção, acontece interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente. Desta interação ocorre o compartilhamento de elétrons com os orbitais d vazios do metal, resultando na formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Diferente da adsorção física, tem-se a constituição de uma monocamada, e sua energia de ativação é muito baixa, fazendo que o processo seja muito rápido. (CASTELLAN, 1996; FOUST, 1982; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A termodinâmica é utilizada para classificar o processo de adsorção, bem como avaliar os possíveis mecanismos de adsorção a partir da determinação dos coeficientes de equilíbrio termodinâmico para diferentes concentrações. A partir da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}) (Equação 16), pode-se classificar o processo sendo endotérmico e exotérmico, e fornece informações sobre a heterogeneidade do adsorvente:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55, 5 K_{ads}) \tag{16}$$

Onde ΔG_{ads} é a variação da energia livre de Gibbs, R a constante dos gases, T a temperatura e K_{ads} é a constante de adsorção. Para processos em que a energia de Gibbs é menor ou igual a -20 kJ mol⁻¹, o processo é considerado de adsorção física. Se a energia de Gibbs é menor ou igual a -40 kJ mol⁻¹ o processo é considerado de adsorção química (ELWAKEEL, 2009; OBOT & OBI-EGBEDI, 2010; SILVA, M. 2021; VESPA *et al.*, 2016).

Quando um inibidor é adicionado ao sistema meio corrosivo/metal, as moléculas do inibidor são adsorvidas sobre o substrato metálico, modificando o potencial entre o eletrodo de trabalho e a solução, uma vez que há uma inconsistência nas cargas elétricas na interface do sistema. Para que um inibidor tenha um processo de adsorção efetiva na superfície metálica, é

necessário que suas forças de interação sejam maiores do que as forças de interação do metal com a água (AGOSTINHO *et al.* 2004; JIANG *et al.*, 2006).

3.4.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção estabelecem a relação à forma em que o adsorvente adsorverá o soluto e, através por princípios termodinâmicos, fornecer o equilíbrio entre as quantidades adsorvidas e a concentração do inibidor em uma certa temperatura. As isotermas de adsorção levam em consideração a natureza do sólido, como seus sítios ativos e distribuição de sólidos e à natureza do adsorbato, como o tamanho da sua molécula e sua forma (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007; MASEL, 1996, ROSSI, 2007, SILVA, M. 2021)

De acordo com a literatura, existem vários modelos que simulam os resultados experimentais das isotermas de adsorção, fornecendo informações a respeito de suas principais características. Os principais modelos adotados pela literatura para se analisar o processo de adsorção do inibidor de corrosão estudado sobre o substrato metálico a serem discutidos nesta seção são as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Frumkin.

3.4.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos ajustes mais empregados para se ajustar aos resultados experimentais de adsorção. Ela é regida por três postulados importantes, sendo o primeiro assumindo que a adsorção só acontece em uma monocamada. Segundo, afirmando que a superfície é homogênea e não há diferença entre os sítios de adsorção e, por último, cada sítio de adsorção só pode admitir uma molécula adsorvida. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 17 e sua forma logarítmica pela Equação 18 (ATKINS & JONES, 2008; FOO & HAMEED, 2010; KARAOUI *et al.*, 2022).

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_{ads}C$$

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = \log K_{ads} + \log C$$
(17)
(18)

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

3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Frundlich consiste em um modelo no qual propõe que a porosidade da superfície afeta na concentração das moléculas adsorvidas. É um modelo que considera a superfície de adsorção como heterogênea, e que os sítios de adsorção possuem diferentes afinidades. A isoterma em forma logarítmica é representada pela Equação 19 (ATKINS & JONES, 2008; ITUEN, *et al.*, 2017; KARAOUI *et al.*, 2022).

$$\log \theta = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C \tag{19}$$

Onde θ é o grau de recobrimento da superfície, K_{ads} a constante de adsorção de Freundlich, n o coeficiente de heterogeneidade da superfície e C a concentração do inibidor.

3.4.1.3 Isoterma de Temkin

A isoterma proposta por Temkin evidencia as interações do par adsorvente e adsorvato, desconsiderando concentrações muito altas ou muito baixas. Este também estabelece uma relação linear decrescente com o calor de adsorção nas camadas com o aumento do grau de cobertura. Ela é utilizada para descrever superfícies heterogêneas, A isoterma é descrita pela Equação 20 e sua forma logarítmica é descrita na Equação 21 (FERREIRA *et al.*, 2016; KARAOUI *et al.*, 2022; NASCIMENTO *et al.*, 2019).

$$e^{-2a\theta} = K_{ads}C$$
(20)

$$\theta = -\frac{1}{2a}\log C - \frac{\log K_{ads}}{2a} \tag{21}$$

Onde K_{ads} é a constante de adsorção, C a concentração do inibidor e θ o grau de recobrimento e *a* é o parâmetro de heterogeneidade da superfície, que obrigatoriamente é negativa, pois quando *a* é menor que zero, indica que os sítios de adsorção apresentam energias diferentes.

O modelo de Frumkin oferece um método aprimorado para investigar a espécie química presente na solução e a densidade adsorvida na superfície do metal. Ele é um modelo que as interações laterais são levadas em conta, e é aplicável a uma monocamada finita não ideal, possibilitando interações atrativas entre cadeias moleculares ou repulsivas entre grupos polares. A Equação 22 representa matematicamente a isoterma, enquanto a Equação 23 representa sua forma logarítmica (ROSSI, 2007; GRANERO, *et al.*, 2009)

$$\frac{\theta}{(1-\theta)}e^{-2a_L\theta} = K_{ads}C$$
(22)

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} - \log \mathcal{C} = \log K_{ads} + 2a_L \theta \tag{23}$$

Onde θ é o grau de recobrimento da superfície, C é a concentração de inibidor, K_{ads} a constante de adsorção e a_L o parâmetro de interação lateral, que pode ser positivo ou negativo. Quando a é menor que zero, este indica que há um aumento de energia de adsorção com o aumento do grau de recobrimento da superfície pela atração entre as moléculas.

3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS

3.5.1 Perda de Massa

O método de perda de massa é uma técnica gravimétrica amplamente utilizada para estudar a corrosão. A técnica consiste na imersão do corpo de prova (metal) em uma solução corrosiva (ácido, salina, etc.) que simula o ambiente ao qual o metal estaria exposto em condições reais, por um tempo de exposição determinado com base na agressividade da solução corrosiva e com o objetivo do estudo. Essa abordagem oferece diversos benefícios, como alta precisão, reprodutibilidade e facilidade de execução. Além disso, o monitoramento da corrosão através da perda de massa não exige equipamentos específicos ou sofisticados. A técnica é eficaz devido à sua capacidade de fornecer parâmetros vitais que descrevem a cobertura da superfície e a taxa de corrosão (EL-IBRAHIMI *et al.*, 2023; CÁCERES *et al.*, 2019; VERMA, 2022).

Algumas etapas devem ser executadas corretamente para obter dados confiáveis, como por exemplo na preparação dos corpos de prova, que é crucial garantir uma superfície lisa e livre de interperentes. Além disso, a finalidade do teste pode variar entre a investigação de diferentes ambientes corrosivos ou a eficácia de inibidores de corrosão. O tempo de exposição deve ser escolhido de acordo com a agressividade do meio e os objetivos do estudo, e os parâmetros físicos, como temperatura, pH e concentração da solução corrosiva, devem ser controlados para garantir a reprodutibilidade dos resultados (EL-IBRAHIMI *et al.*, KUTZ, 2005; MALARET, 2022; VERMA, 2022).

Apesar de suas vantagens, a técnica de perda de massa apresenta algumas limitações importantes. Esta técnica representa corrosão global taxas no sistema, diferentemente das técnicas eletroquímicas através do qual se pode acompanhar as mudanças no processo cinético. Além disso, não fornece informações sobre os mecanismos de corrosão ou sobre as interações entre inibidores de corrosão e a superfície metálica (EL-IBRAHIMI *et al.*, 2023; VERMA, 2022).

3.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE ELETROQUÍMICA

As técnicas de análise eletroquímica são métodos de investigação dos fenômenos de corrosão, pois se baseiam nas reações de oxirredução, que envolvem a transferência de elétrons entre o metal e o meio corrosivo. Uma das principais vantagens dessas técnicas está em sua capacidade de fornecer dados em tempo real, além de serem sensíveis a pequenas variações nas condições eletroquímicas da superfície metálica (WOLYNEC, 2003).

Dentre as diversas técnicas presentes atualmente, destacam-se neste trabalho as técnicas de Potencial em Circuito Aberto (OCP), que é uma técnica passiva que permite monitorar o comportamento do potencial de um metal imerso em uma solução corrosiva ao longo do tempo; Curva de Polarização Potenciodinâminca (CPP), que é um método ativo que envolve a aplicação de uma variação controlada de potencial ao eletrodo; e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), que é técnica não destrutiva que possibilita a avaliação da resistência à corrosão de revestimentos protetores e a caracterização detalhada da interface eletroquímica se destacam (WOLYNEC, 2003).

3.6.1 Potencial em Circuito Aberto

Em uma solução com baixa resistência à passagem de corrente, a distribuição de cargas na interface condutor/metal se apresenta de forma não homogênea em um metal que está sofrendo corrosão. Isso ocorre porque as reações eletroquímicas de oxidação e redução acontecem em diferentes regiões da superfície do metal, resultando em variações locais na concentração de íons e elétrons. Como consequência dessa distribuição desigual de cargas, o metal assume um potencial característico, conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}), o qual representa o equilíbrio dinâmico entre as reações anódicas e catódicas. Esse potencial é determinado pelas condições do sistema corrosivo, como a natureza do metal, o meio corrosivo e a presença de inibidores (McCAFFERTY, 2010; TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

A medição do potencial de corrosão é fundamental para entender o comportamento eletroquímico do material em um determinado ambiente. Utilizando um eletrodo de referência, é possível medir o potencial de corrosão de um metal em relação a um valor de referência padrão. Essa medição é baseada na equação de Nernst (Equação 24), que descreve a relação entre o potencial eletroquímico e as concentrações dos reagentes envolvidos nas reações (McCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

$$E_c = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{[Ox]}{[Rd]}$$
(24)

Onde E_c corresponde ao potencial de corrosão em equilíbrio termodinâmico (V), E^0 é o potencial do eletrodo de referência, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura reacional, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, [Ox] e [Rd] a concentração de íons oxidados e reduzidos, respectivamente. A diferença de potencial medida entre o eletrodo de referência e o metal, sob condições de equilíbrio (sem passagem de corrente), é chamada de potencial em circuito aberto, ou *open circuit potential* (OCP), e oferece informações importantes sobre a estabilidade do material no meio corrosivo e sua propensão à corrosão (LEFROU *et al.*, 2012, TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

A medida de OCP pode ser realizada em uma célula eletroquímica na presença de dois ou três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), referência (RE) e eletrodo auxiliar (CE) (Figura 9). Ela é realizada através da leitura contínua da diferença de potencial em um intervalo de tempo com o auxílio de um potenciostato, até que o sistema alcance o equilíbrio (TAIT, 1994; WANG, 2021; WOLYNEC, 2003).



Figura 9 – Sistema eletroquímico de três eletrodos.

Fonte: Adaptado de WANG, 2021

Como resultado, é possível obter um diagrama de potencial em função do tempo, no qual o aumento do potencial de corrosão para valores mais positivos pode corresponder a uma nova interface provocada pelo sistema tornando o metal menos reativo pela sua passivação, e se o potencial tender para valores mais negativos, indicará que o metal está sujeito a processos corrosivos (LEFROU *et al.*, 2012, TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

A medida do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes relativas aos processos corrosivos, e tem diversas aplicações como a avaliação da eficiência de proteção catódicas de oleodutos e a investigação da eficiência de um inibidor. Em relação à eficiência de um inibidor, na presença deste, o potencial de corrosão aumenta em função do tempo indicando características anódicas. Entretanto, a redução do potencial de corrosão indica que o inibidor possui características catódicas. Finalmente, o OCP pode ser empegado como potencial de referência para outras técnicas como para polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (COTTING &AOKI, 2012, WOLYNEC, 2003).

3.6.2 Curva de Polarização Potenciodinâmica

Uma das formas para aferir a taxa de corrosão de um processo corrosivo é por meio da densidade de corrente de corrosão i_{corr}. Ela é medida através da técnica da curva de polarização potenciodinânica, ou CPP, que consiste em uma aplicação de sobrepotenciais em relação ao

potencial de corrente catódica, forçando o corpo de prova metálico a agir como um catodo na célula eletroquímica. Então, inicia-se uma varredura lenta afim de minimizar os efeitos de carregamento de dupla camada até alcançar o potencial de corrosão, onde a corrente se iguala a zero. A partir do E_{corr} , a condutividade torna-se anódica enquanto a corrente cresce em valores positivos. Como resultado, obtém-se uma representação gráfica de densidade de corrente em função do potencial do eletrodo (SEDRIKS, 1996; TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).



Figura 10 - Representação gráfica da Curva de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Adaptado de GIL, 2013

As curvas de polarização podem revelar detalhes adicionais sobre a eletroquímica interfacial, como a presença de reações limitadas por difusão e a passivação do substrato. Por exemplo, na Figura 10 (b), o perfil catódico demonstra que a reação catódica é controlada por difusão, evidenciada por uma corrente limitante ao variar o potencial. Já a Figura 10 (c) ilustra um perfil que sugere a passivação do substrato durante a polarização anódica. Em potenciais mais positivos que o E_{corr} (no ramo anódico), a corrente de corrosão aumenta, atinge um pico no potencial de passivação E_{pp} e depois diminui. Esse comportamento mantém uma baixa corrente de corrosão enquanto o potencial é elevado, até que o filme passivo seja rompido

devido à transpassividade ou formação de pites (BOCKRIS, 1980; LORENZ, 1981; STANBURY, 2000).

Para determinar o i_{corr} de um certo ensaio, usando a definição de potencial de corrosão, utiliza-se a técnica da extrapolação da reta de Tafel, mostrada na Figura 10 (a). A técnica consiste na determinação da inclinação de Tafel i_a através da relação entre corrente e sobretensão pelas correntes anódicas e catódicas conforme mostrado mais detalhadamente na Equação 25 (OLDHAM *et al.*, 2013; WOLYNEC, 2003; PERES, 2004).

$$\eta = a + b \, \log i \tag{25}$$

Onde η representa a sobretenção em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{corr}$), a e b constantes de Tafel e i a densidade de corrente medida. As reações anódicas são moduladas pelas Equações 26-28 (OLDHAM *et al.*, 2013).

$$\eta_a = a_a + b_a \, \log i_a \tag{26}$$

$$a_a = \frac{-2.3 RT}{\beta nF} \log i_{corr} \tag{27}$$

$$b_a = \frac{2,3 RT}{\beta nF} \tag{28}$$

Analogamente, as reações catódicas são moduladas pelas Equações 29-31, respectivamente (OLDHAM *et al.*, 2013).

$$\eta_c = a_c + b_c \, \log i_c \tag{29}$$

$$a_c = \frac{2,3 RT}{(1-\beta)nF} \log i_{corr}$$
(30)

$$b_c = \frac{2.3 RT}{(1-\beta)nF} \tag{31}$$

Onde T a temperatura, R a constante dos gases, β o coeficiente de transferência, n o número de oxidação da espécie eletroativa, F a constante de faraday, i_{corr} a corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

As medições de CPP também são úteis para compreender a inibição da corrosão. Um inibidor de corrosão pode interferir nas reações anódica, catódica ou ambas, o que leva a

mudanças correspondentes em Ecorr. A Figura 11 demonstra como essas mudanças seriam refletidas nas curvas de polarização. Ao reduzir a corrente de corrosão, o potencial de corrosão é deslocado anodicamente (positivamente) para um inibidor anódico (a) e catódico (b) (negativamente) para um inibidor catódico. No caso em que o inibidor afeta ambas as reações (c), ocorre pouca ou nenhuma mudança de potencial (SASTRI, 1998; OLDHAM *et al.*, 2013).

Figura 11 – Efeito da Adição de (a) Inibidores Anódicos, (b) Catódicos e (c) Mistos nas Curvas de Polarização.



Fonte: Adaptado de GIL, 2013

As curvas de polarização possibilitam também análises confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento e as informações cinéticas, como densidade de corrente e termodinâmicas. Também podem obter informações relevantes para o cálculo de parâmetros como grau de cobertura (Equação 32) e eficiência do inibidor (Equação 33) (SILVA, 2021).

$$\theta = \frac{i_{corr}(br) - i_{corr}(inb)}{i_{corr}(br)}$$
(32)

 $Ef(\%) = \theta \cdot 100 \tag{33}$

3.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Uma reação eletroquímica em uma interface eletrodo/eletrólito pode ser dividida em uma série de etapas: transporte de massa, processos de transferência de carga, adsorção etc. Cada uma dessas etapas ocorre em taxas distinta e são dependentes do tempo. A espectroscopia de impedância eletroquímica, ou *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) é uma ferramenta poderosa para investigar propriedades de materiais e reações de eletrodos, uma vez que é uma técnica transitória que consiste na aplicação de uma perturbação no estado estacionário do sistema por meio de um sinal senoidal de pequena amplitude, permitindo o estudo de mecanismos dependentes do tempo através da resposta (corrente ou potencial) do sistema eletroquímico (DAMOS *et al.*, 2004; TAIT, 1994; WANG, S. *et al.* 2021; WOLYNEC, 2003).

O emprego de circuitos equivalentes é baseado nos comportamentos análogos entre a célula eletroquímica e os elementos de circuitos, no qual a resistência à transferência de cargas na interface condutor/eletrólito se assemelha a um resistor e a dupla camada elétrica do material equipara-se ao comportamento de um capacitador de placas paralelas, como é mostrado na Figura 12 (OLDHAM *et al.*, 2013; TAIT, 1994; WANG, 2021).

Figura 12 – Circuito equivalente para a interface condutor metálico/eletrólito.



Fonte: WANG, 2021

Onde Re corresponde a resistência ôhmica do eletrólito, CPE_{dl} o valor da capacitância associada ao processo físico da dupla camada elétrica, Z_F a resistência associada à transferência de carga e WE correspondendo ao eletrodo de trabalho. Uma camada dupla elétrica, quando o fluxo de espécies para a superfície e a reação de corrosão estão em equilíbrio dinâmico, tem seus elétrons removidos ativamente na superfície metálica por espécies eletroquimicamente ativas pela reação de corrosão. Esta reação prossegue no sentido direto, onde átomos de metal são continuamente perdidos da rede cristalina do metal, e a separação física de dois planos com cargas opostas confere a uma EDL um comportamento similar ao de um capacitor, no qual o nível de capacitância depende do tipo de material e da composição da solução eletrolítica. Além das propriedades capacitivas, a EDL também apresenta propriedades resistivas porque o metal resiste à transferência de seus elétrons para as espécies eletroquimicamente ativas na solução. Portanto, o EDL possui tanto propriedades capacitivas quanto resistivas, similares a um circuito elétrico composto por um capacitor e um resistor. (LASIA, 2014; OLDHAM *et al.*, 2013; TAIT, 1994; WANG, 2021).



Figura 13 – Efeito do capacitor na curva de corrente alternada.

Fonte: Adaptado de TAIT, 1994.

A amplitude de voltagem de corrente alternada é caracterizada pela variação de magnitude, variando entre picos anódicos e catódicos a cada ciclo. Um ciclo completo consiste em polarizar até um potencial anódico de pico de, por exemplo, 5 mV, decrescendo até o potencial em circuito aberto (OCP) = 0. Em seguida, polariza-se até um potencial catódico de pico de -5 mV, retornando novamente ao OCP = 0, e, por fim, polariza-se mais uma vez até um potencial anódico de pico de 5 mV. Uma vez que os capacitores levam tempo para se carregar completamente, as curvas de corrente e voltagem sofrem uma defasagem, gerando uma diferença nos pontos do eixo das coordenadas onde as curvas de corrente e voltagem interceptam, como é ilustrado na Figura 13. Essa defasagem é chamada de ângulo de fase, que varia com a frequência da tensão aplicada. Na espectroscopia de impedância eletroquímica, as tensões de polarização tipicamente oscilam entre 5 e 20 milivolts no potencial em circuito aberto (OCP), e as frequências utilizadas podem ir de 100 quilohertz até alguns milihertz. A impedância total pode ser representada pela Equação 34 (TAIT, 1994; WANG, 2021)

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C)^2} + \frac{j[-\omega R_2^2 C]}{1 + (\omega R_2 C)^2}$$
(34)

Onde Z é a impedância total, $R_1 e R_2$ são os resistores em ohms, C é o capacitor em farad, j é a raiz quadrada de -1 (número imaginário) e ω é a frequência imaginária. Nesta equação, o segundo termo é referido como impedância real e o terceiro termo, impedância imaginária. A impedância é uma grandeza que pode ser representada através do diagrama Nyquist, representado na Figura 14 (TAIT, 1994; LASIA, 2014; WOLYNEC, 2003).



Figura 14 – Representação do Diagrama Nyquist.

Fonte: Adaptado de TAIT, 1994.

Nesta representação gráfica, quando ω tende a zero, as componentes reais associadas a resistência ôhmica (R₁), localizadas no eixo das abscissas, e as componentes imaginárias capacitivas, associadas a resistência de transferência de carga, localizadas no eixo das ordenadas, satisfazem a impedância total R₁+R₂. As medidas de impedância são associadas às frequências angulares, que obedecem a Equação 35 (TAIT, 1994; LASIA, 2014; WOLYNEC, 2003).

$$\omega = 2\pi f \tag{35}$$

Onde ω corresponde às frequências angulares, π é igual a 3,1415 e f corresponde à frequência. Quando ω atinge o valor máximo, a frequência associada ao máximo de impedância alcançado pelo sistema é o produto entre a capacitância e a resistência de transferência de carga, satisfazendo a Equação 36 (COTTING & AOKI, 2012; TAIT, 1994; LASIA, 2014; WOLYNEC, 2003).

$$\omega_{MAX} = \frac{1}{Z_f C} \tag{36}$$

Onde ω_{MAX} é a frequência máxima angular, Z_f é a resistência de transferência de carga e C a capacitância. A técnica de EIS é empregada nos estudos eletroquímicos uma vez que, através dela, é possível calcular a eficiência de inibidores de corrosão e o grau da sua cobertura na interface do eletrodo através do Z_f conforme as Equações 37 e 38 (COTTING & AOKI, 2012; WOLINEC, 2013).

$$\theta = \frac{Z_f(inb) - Z_f(br)}{Z_f(inb)}$$
(37)

$$E_f(\%) = \theta \cdot 100 \tag{38}$$

Sendo θ o grau de cobertura, $Z_f(inb)$ a resistência a transferência de carga do inibidor, $Z_f(br)$ a resistência a transferência de carga do branco e $E_f(\%)$ a eficiência de inibição do inibidor investigado.

3.7 ELIPSOMETRIA

A elipsometria é uma técnica indireta e não destrutiva amplamente utilizada para analisar materiais, especialmente filmes finos (em dimensões nanométricas), através da mudança no estado de polarização da luz incidente quando ela interage com a superfície do material. Essa técnica permite determinar propriedades ópticas medindo os parâmetros elipsométricos. A partir desses parâmetros, e com o auxílio de modelagem computacional apropriada, é possível obter informações detalhadas sobre a espessura dos filmes finos e suas propriedades dielétricas, bem como a determinação de constantes ópticas para materiais em estado sólido, líquido ou gasoso (GUEDES, F.L.M. *et al.*, 2016).



Figura 15 – Esquema óptico de medição por elipsometria espectroscópica.

Fonte: Adaptado de HU, D. et al., 2018

O elipsômetro é aparelho utilizado para adquirir os ângulos elipsométricos, e o esquema do seu funcionamento está descrito na Figura 15. A lâmpada de xenônio emite radiação eletromagnética não polarizada, caracterizada por oscilações aleatórias dos vetores de campos elétricos e magnéticos em múltiplas direções e fases. A luz é inicialmente polarizada linearmente ao passar por um polarizador, resultando em uma diferença de fase nula entre as componentes do vetor do campo elétrico e uma diminuição na intensidade em relação à luz original. Porém, essa luz agora oscila em apenas uma direção escolhida. Em seguida, a luz atravessa um atenuador que ajusta suas intensidades antes de incidir sobre a amostra, onde tipicamente altera o estado de polarização.

A vantagem significativa da técnica elipsométrica se deve ao fato de não causar danos às amostras durante a análise. A partir da análise elipsométrica determina-se os parâmetros ópticos da tangente de psi (tan (Ψ)), e delta (Δ). O parâmetro tan (ψ) representa a razão entre as frações refletida e incidente das amplitudes das componentes do vetor campo elétrico paralelo e perpendicular ao plano de incidência, e Δ representa a diferença de fase entre os sinais incidente e refletido. As análises são frequentemente realizadas em diversos comprimentos de onda da luz incidente, resultando em um espectro de tan (Ψ) e Δ variando conforme o comprimento de onda (λ) (ou energia do fóton correspondente) (FUJIWARA, 2003).

3.8 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Para a química computacional, um dos desafios centrais para os cálculos de modelagem molecular é a solução da Equação de Schrödinger (Equação 39), que relaciona a energia eletrônica E e a função de onda multi-eletrônica Ψ , que é a função probabilística para as coordenadas de todos os elétrons e do núcleo (SZABO, A & OSTLUND, N. S., 1996):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \tag{39}$$

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível separar as funções nucleares e as funções eletrônicas. Dessa forma, o hamiltoniano eletrônico, \hat{H} , que representa a energia total, é apresentado na Equação 40 (ATKINS, *et al.*, 2009, BYSKOV, L. *et al*, 1999):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar}{2 m_e} \sum_{i}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i}^{N_e} \sum_{l}^{N_n} \frac{Z_l e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{Li}} + \frac{1}{2} \sum_{i\neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(40)

Onde h é a Constante de Planck, m_e é a massa do elétron, \mathcal{E}_0 é a permissividade do vácuo e e é a carga elementar. A Equação 40 descreve a energia cinética dos elétrons, a energia potencial de atração entre cada elétron e núcleo, e a energia potencial de repulsão entre dois elétrons que possuem uma certa separação. A solução para a Equação 40 é inviável de se encontrar uma solução de forma analítica, mesmo para moléculas mais elementares. Desta forma, a química computacional tem desenvolvido métodos de soluções cada vez mais aproximadas.

A teoria do funcional da densidade, ou *density functional theory*, é um destes métodos que possibilita escrever um operador como um funcional da densidade eletrônica, em específico a energia total Ep, sendo uma função de três variáveis. Ela é uma das ferramentas mais utilizadas na maioria das áreas da ciência da natureza. Por meio desta ferramenta, os estudos na química orgânica, inorgânica, química quântica e ciência dos materiais, por exemplo, avançaram significativamente, permitindo prever e simular novos catalisadores, novas baterias baseadas em lítio, simulação biomoleculares e o estudo da relação entre a eficiência de um inibidor de corrosão com as suas propriedades (BURKE, K. 2021; BYSKOV, L *et al.* 1999; LIN. *et al.*, 2015; MISHRA, 2020).

Uma das primeiras propostas que correlacionam a energia com a densidade eletrônica foi apresentada por Fermi e Thomas (1926), que enunciava um método aproximado para encontrar a estrutura eletrônica de átomos através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Em 1964 o teorema de Hohenberg e Kohn, relaciona a energia do estado fundamental, como sendo um funcional da densidade eletrônica $[\rho]$ onde provaram o teorema, que diz que a energia E_0 e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Dizemos que a energia é um funcional da densidade, dada pela Equação 41.

$$E_0 = E_0[\rho] \tag{41}$$

Pela densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado eletrônico fundamental, pode-se, em princípio, calcular todas as propriedades do sistema, inclusive sua energia. Portanto a energia de um sistema em seu estado fundamental é funcional de densidade eletrônica, mas a forma do referido funcional é desconhecida, esta equação não demonstra como determinar esta densidade e nem tão pouco a energia (HOHENBERG and KOHN, 1964).

Kohn e Sham (KS) resolveram o problema prático para obter energia a partir da densidade, contudo em suas equações surgem um termo não clássico que foi denominado energia de correlação e troca. As equações do método KS 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 pela Equação 42 (KOHN, W.; SHAM, L.J., 1965).

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$
(42)

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[ρ] e uma parte de troca EXC [ρ], incluindo-se correlações implicitamente nos dois termos, reescrevendo tem-se a energia de troca-correlação, EXC[ρ], que corresponde às interações elétron-elétron não clássicas e à diferença da energia cinética do sistema real e do sistema referência de elétrons que não se interagem.

$$E_{0}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + EXC[\rho]$$
(43)

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação EXC[p] não é conhecida. Desta forma, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham se faz necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, tornando o maior desafio a escolha da forma funcional da energia de correlação-troca.

O funcional de troca-correlação é a parte mais difícil de se resolver nas equações Kohn-Sham. As diferentes maneiras de se aproximar o funcional de troca-correlação caracterizam os diferentes cálculos TFD. De acordo com as aproximações feitas para estimar EXC, distinguem-se três tipos de aproximações. A Aproximação de Densidade Local (LDA), a Aproximação do gradiente generalizado (GGA) e as funções híbridas (MORGON *et al.*, 2007).

A TFD permite definir formalmente propriedades que outrora foram definidos de forma empírica. O potencial químico, índices de reatividade tais como maciez, dureza, funções de Fukui dentre outras funções de maior ordem são atualmente grandezas bem definidas no âmbito da TFD. Desta forma, cálculos realizados com o método TFD tem corroborado com as diversas áreas de conhecimento químico e físico (CHERMETTE, H. 1999).

3.9 MODELAGEM MOLECULAR E SUA APLICAÇÃO À INIBIÇÃO DE CORROSÃO

Com o intuito de investigar as propriedades inibidoras de corrosão em meio ácido, é essencial calcular uma série de parâmetros baseados nas energias dos orbitais moleculares ocupados mais altos e mais baixos. Esses orbitais são essenciais para compreender as interações entre os inibidores orgânicos e a superfície metálica, já que as energias associadas aos orbitais de fronteira fornecem informações detalhadas sobre a reatividade, estabilidade dos compostos inibidores e medem o caráter elétron-doador e elétron-aceitador de um composto, e correlacionar essas propriedades à eficiência e o mecaniso de inibição para inibidores orgânicos em superfície metálica (EL-HAJJAJI *et., al.* 2018).

3.9.1 Energia do HOMO e LUMO

Os orbitais moleculares de mais alta ocupação (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e de mais baixa desocupação (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO), como mencionado anteriormente, são conceitos fundamentais na teoria do orbital molecular, utilizada para descrever a reatividade química e as interações entre moléculas e superfícies. O HOMO representa o orbital mais alto em energia que ainda contém elétrons, enquanto o LUMO é o

orbital vazio de menor energia disponível para receber elétrons. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, conhecida como ΔE . Um HOMO de alta energia indica uma maior propensão de uma molécula para doar elétrons, enquanto um LUMO de baixa energia sugere uma maior capacidade de aceitar elétrons, fatores essenciais para entender processos de adsorção e inibição de corrosão em superfícies metálicas (da SILVA, A. *et al.*, 2020; GONZÁLEZ, I. et al., 2010).

A energia do HOMO está diretamente relacionada à capacidade do inibidor de doar elétrons para a superfície metálica, facilitando a formação de uma barreira protetora e diminuindo a taxa de corrosão. Quanto mais alto o valor de energia do HOMO, maior a tendência do inibidor para se comportar como doador de elétrons, indicando uma maior afinidade com o metal e, consequentemente, uma inibição mais eficaz. Por outro lado, a energia do LUMO está associada à capacidade do inibidor de aceitar elétrons provenientes da superfície metálica. Quanto menor a energia do LUMO, maior a facilidade do inibidor de receber elétrons, favorecendo o processo de adsorção e contribuindo para a proteção do material contra a corrosão. A diferença de energia HOMO/LUMO, também é um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que ele informa o quanto à molécula será reativa e avalia a diferença de energia em termos de inibição. Uma menor diferença energética HOMO/LUMO (Δ E), maior será a eficiência de inibição de corrosão. Moléculas com baixo valor de Δ E são geralmente reativas, enquanto moléculas com alto valor de Δ E indicam alta estabilidade da molécula. De acordo com alguns autores moléculas com baixo valor de Δ E são inibidores de corrosão eficazes (da SILVA, A. *et al.*, 2020; GONZÁLEZ, I. et al., 2010)

$$\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO) \tag{44}$$

3.9.2 Afinidade Eletrônica e Potencial de Ionização

De acordo com Pearson e Koopman (1988, 1934), a afinidade eletrônica e o potencial de ionização dos inibidores obedecem às Equações 45 e 46.

$$I = -E(HOMO) \tag{45}$$

$$A = -E (LUMO) \tag{46}$$

Onde I é o potencial de ionização, A a afinidade eletrônica, HOMO e LUMO os orbitais de maior e menor energia, respectivamente. Segundo Contretras e colaboradores (1999), a energia HOMO mais elevada é associada à moléculas que tem maior afinidade com espécies doadoras. Por um outro lado, a energia LUMO mais baixa corresponde para reações com espécies doadoras de elétrons. Quanto menor a diferença entre as energias HOMO – LUMO, maior é a eficiência de inibição de corrosão.

3.9.3 Eletronegatividade

A eletronegatividade (χ), derivada das energias dos orbitais moleculares de fronteira, é a média aritmética da energia necessária para remover um elétron de um átomo na sua forma gasosa. Esta é relacionada com o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A) no estado fundamental, como descrita na Equação 47 (CHEN, *et al.*, 2018; EL AOUFIR 2020; GUO, *et al.*, 2017; RADHI *et al.*, 2020).

$$\chi = \frac{I+A}{2} \tag{47}$$

3.9.4 Dureza

A partir dos parâmetros de dureza (η), é possível prever como os compostos tendem a reagir, descrevendo o papel dos orbitais moleculares de fronteira em uma reação. A medida que a dureza aumenta, os compostos tendem a reagir através de forças eletrostáticas. Quando a dureza é baixa, entretanto, os compostos tendem a reagir pelas forças de interferência entre as funções de onda dos seus orbitares moleculares de fronteira. É possível estabelecer a relação entre dureza e a energia de ionização e afinidade eletrônica através da Equação 48.

$$\eta = \frac{I-A}{2} \tag{48}$$

3.9.5 Potencial químico

O potencial químico (μ) relaciona-se diretamente com a eletronegatividade (χ), como mostra na Equação 49, de forma que corresponde a propensão dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio. Compostos com alta energia dos orbitais de fronteira possui um alto potencial químico, mostrando a disposição de doar os elétrons. Analogamente, compostos com baixa energia e, consequentemente, baixo potencial químico tem a tendência de receber elétrons (PARR & PEARSON, 1983, SILVA, M. 2021).

$$\mu = -\chi \tag{49}$$

3.9.6 Índice de eletrofilicidade

O índice de eletrofilicidade (ω) descreve a disposição de um composto a aceitar elétrons. Essa medida fornece informações importantes como a tendência de um eletrófilo de receber uma carga eletrônica adicional. Este índice está representado na Equação 50 (DOMINGO, *et al.*, 2002; SILVA, M. 2021).

$$\omega = \frac{\mu^2}{2y} \tag{50}$$

Onde ω é o índice de eletrofilicidade, μ o potencial químico e y a resistência do sistema em trocar a carga com o ambiente.

3.9.7 Fração dos elétrons transferidos

A fração dos elétrons transferidos é um dado importante a ser fornecido para estudar a interação da molécula inibidora com a superfície do metal. Ela pode ser analisada a partir da teoria de Pearson. No modelo de Pearson, representado pela Equação 51, estabelece-se uma reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades, onde o fluxo eletrônico partirá da molécula de menor eletronegatividade e caminhará até a molécula de maior eletronegatividade, até os potenciais químicos de ambas das reações sejam equivalentes (CAO *et al.*, 2014; HSISSOU *et al.*, 2020; PEARSON, 1988; OBOT *et al.*, 2015; SASTRI & PERUMAREDDI, 1997).

$$\Delta N = \frac{\phi_{Fe} - \chi_{inb}}{2(\eta_{inb})} \tag{51}$$

Onde ΔN corresponde à fração dos elétrons transferido, ϕ_{Fe} a função trabalho do ferro, χ a eletronegatividade absoluta do inibidor e η_{inb} a dureza do inibidor.

3.9.8 Índice de Fukui

O índice de reatividade de Fukui prevê como uma perturbação externa pode afetar o potencial químico de um sistema. É de suma importância avaliar este índice, uma vez que ele deriva a função de densidade eletrônica, que descreve todas os dados imprescindíveis sobre as propriedades do estado fundamental e molecular de um sistema. O método de Fukui consegue prever qual o local da reação eletrofílica ou nucleofílica a partir das densidades relativas dos orbitais HOMO e LUMO. Para uma reação eletrofílica, o local da reação será onde a densidade relativa do HOMO for alta e, analogamente, para uma reação nucleofílica, o local da reação se dará onde a densidade relativa do LUMO for alta (DUARTE, 2001; SILVA, M. 2021).

Os índices de Fukui *fk* podem ser calculados a partir das Equações 52 e 53, onde A *fk*-, é associado à reatividade para um ataque eletrofílico, *fk*⁺, é associado à reatividade para um ataque nucleofílico, qN são as cargas para um sistema neutro, N⁺¹ e N⁻¹ se referem as cargas de Mulliken após a adição ou remoção de um elétron, respectivamente. Os cálculos são feitos com o auxílio do pacote de software UCA-FUKUI (BERGER, 2013; FIGUEIREDO *et al.*, 2016; FUKUI, 1982; SÁNCHEZ-MÁRQUES *et al.*, 2014).

$$fk^{+} = qkN^{+1} - qk$$
(52)

$$fk^- = qkN - qkN^{-1} \tag{53}$$

4 METODOLOGIA

4.1 METODOLOGIA TEÓRICA

As propriedades químicas, tais como energias dos orbitais de fronteira, dureza, potencial químico, eletronegatividade, índice de eletrofilicidade e fração dos elétrons transferidos dos inibidores foram avaliadas por cálculos quânticos através da TFD com o funcional híbrido B3LYP (*Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr*) que é um funcional híbrido de troca-correlação que tem bons resultados de aproximação para moléculas orgânicas, e o conjunto de base 6-311G(d,p), usado para descrever as funções de onda dos elétrons. Como procedimento inicial, as estruturas são desenhadas no programa GaussView. 5.0w. Após salvar o arquivo, ele é gerado com a extensão .*gjf*, conhecido como *input file*. Esse arquivo contém todas as informações necessárias para os cálculos de otimização, como as coordenadas cartesianas dos núcleos e a identificação dos átomos. Um exemplo de *input* de otimização na fase gasosa está apresentada na Figura 16. Os cálculos foram processados no Guassian 9.0w (FRISCH, 2009; ZHANG, I *et al.*, 2010).

Figura 16 -	- Inputs de	e otimização	geométrica	molecular en	n fase gás n	o nível B3LY	P/6-311G(d,p)
-------------	-------------	--------------	------------	--------------	--------------	--------------	---------------

%chk=C:\Users\Omega # opt=verytight b31	\Desktop\RAQUE yp/6-311g(d,p)	EL\MESTRADO\MES geom=connecti	GTRADO\G04_b3lyp.chk lvity scf=(xqc,maxcycle=1000)
Title Card Required	I		
0 1			
С	7.09326496	4.57505764	2.64967556
С	6.39561096	5.78356664	2.64847656
С	5.00078596	5.78348864	2.64799756
Н	7.72489286	4.57542297	3.51335725
Н	6.71149745	6.33190079	3.51128904
Н	4.68488317	6.33026038	1.78420007
0	4.30318496	4.57528264	2.64899356
Ν	6.39572696	3.36730664	2.64967556
Н	6.68570349	2.86647901	1.83649270
С	4.30258744	2.15898176	2.65035775
Н	3.33539985	2.30601992	3.08374898
С	5.00056696	3.36730664	2.64967556
Ν	5.04590789	1.16417682	3.43695666
0	4.94964529	1.19447273	4.63204431
0	5.71893371	0.36198231	2.85220972
н	7.72637592	4.57456643	1.78708047
Н	6.71209035	6.33053037	1.78501175
Н	4.68429025	6.33202578	3.51045768

Fonte: Autora, 2024

Estes arquivos apresentam o comando "OPT", que instrui o Gaussian a realizar uma otimização geométrica, ajustando a estrutura molecular até encontrar a configuração geométrica com a menor energia potencial, que é o estado mais estável da molécula. Também é apresentado o comando "geom=connectivity" é uma forma de assegurar que a geometria da molécula e as suas ligações sejam interpretadas corretamente pelo Gaussian. Já a segunda parcela do input apresenta o método SCF (*Self-Consistent Field*), que é um processo que ajusta a função de onda eletrônica ou a densidade eletrônica de um sistema até que se atinja a convergência. O Gaussian ajusta esses parâmetros a cada ciclo, recalculando as energias e a distribuição de carga até que uma solução estável seja obtida (ORTOLAN, 2014).

A fase ácida utilizou-se o modelo do tipo condutor polarizável contínuo (CPCM-Polarizable Conductor Calculation Model). Para simular o meio ácido clorídrico, foram utilizados os parâmetros da constante dielétrica estática do solvente ($\varepsilon = 78,3$) e a constante dielétrica dinâmica, definida como o quadrado do índice de refração do solvente à 293 K (ε_{inf} = 1,573), valores encontrados na literatura (BARONE & COSSI, 2001; BOES, 2005; BECKE, 1993; SULAIMAN & ONAWOLE, 2016).

O modelo CPCM é caracterizado por tratar o soluto quânticamente e calcular o potencial da superfície por diferenciação numérica. Por outro lado, o solvente é integrado ao potencial de superfície de maneira autoconsistente. A distribuição de cargas calculada quanticamente representa o soluto, enquanto o solvente é representado como um dielétrico contínuo. A distribuição de cargas do soluto polariza o dielétrico ao redor, criando novas cargas sobre a superfície da cavidade que envolve o soluto, o que resulta na interação entre o soluto e o solvente. Esas cargas induzidas produzem um campo de reação e, como perturbação, ele é incorporado no hamiltoniano molecular do soluto. O modelo passou por várias modificações ao longo do tempo, e agora inclui variações que incluem efeitos eletrostáticos e elementos de cavitação, dispersão e repulsão. A utilização de cavidades adaptadas à simetria da molécula é possibilitada por esses modelos, o que aumenta sua utilidade. Existem outras técnicas de solvatação implícita. Essas técnicas diferem em relação à técnica de criação de cavidades e ao potencial eletrostático resultante da interação entre soluto e solvente. Um exemplo de *input* utilizado para os cálculos em meio ácido está apresentado na Figura 17 (CAMMI & TOMASI, 1995; MIERTUS *et al.*, 1981; TOMASI & PERSICO, 1994; YU & KARPLUS, 1988).

Figura 17 - Inputs de otimização geométrica molecular em solvente ácido no nível B3LYP/6-

311G(d,p) com o modelo CPCM

%chk=G04_b3lyp_HCl.chk								
<pre># b3lyp/6-311g(d,p) opt scrf=(cpcm,solvent=generic,read) scf=(maxcycle=1000,xqc)</pre>								
Title Card Required								
0 1								
С	7.09326496	4.57505764	2.64967556					
С	6.39561096	5.78356664	2.64847656					
С	5.00078596	5.78348864	2.64799756					
Н	7.72489286	4.57542297	3.51335725					
Н	6.71149745	6.33190079	3.51128904					
Н	4.68488317	6.33026038	1.78420007					
0	4.30318496	4.57528264	2.64899356					
Ν	6.39572696	3.36730664	2.64967556					
Н	6.68570349	2.86647901	1.83649270					
С	4.30258744	2.15898176	2.65035775					
Н	3.33539985	2.30601992	3.08374898					
С	5.00056696	3.36730664	2.64967556					
Ν	5.04590789	1.16417682	3.43695666					
0	4.94964529	1.19447273	4.63204431					
0	5.71893371	0.36198231	2.85220972					
н	7.72637592	4.57456643	1.78708047					
Н	6.71209035	6.33053037	1.78501175					
Н	4.68429025	6.33202578	3.51045768					
eps=78.3 epsinf=1.573								

Fonte: Autora, 2024

As estruturas otimizadas foram validadas pelos cálculos de frequência vibracionais, que verifica se todas as estruturas otimizadas estão no mínimo de energia, ou seja, todas as frequências calculadas são valores reais e positivos. Do cálculo de otimização foi possível avaliar a reatividade e a distribuição eletrônica das moléculas inibidoras através dos mapas de potencial eletrostático molecular (MEP). Também foi possível extrair as energias de HOMO e LUMO, que posteriormente são usadas para calcular os parâmetros químico-quânticos mencionadas na seção 3.9. Finalmente, foram calculados os índices de Fukui condensados a átomo para as moléculas em fase gás e meio ácido. Para os cálculos do índice de Fukui condensado a átomo, foi utilizado o pacote de software UCA-FUKUI, no nível B3LYP/6-311G(d,p).

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental envolveu a preparação metalográfica das amostras metálicas, o preparo das soluções inibidoras e a realização de ensaios eletroquímicos e gravimétricos e elipsométricos visando avaliar a eficácia dos inibidores propostos.

4.2.1 Preparação Metalográfica

As amostras de aço SAE 1020 foram adquiridas por meio de fornecedores comerciais e posteriormente cortadas em dimensões de 25 mm x 25 mm x 2 mm. O processo de lixamento foi realizado manualmente, em condições úmidas, sem o embutimento do corpo de prova. Para os ensaios eletroquímicos, a sequência de lixas d'água empregadas para o lixamento incluiu granulometrias de 220, 400, 600 e 1200 Mesh, buscando uma superfície lisa e uniforme. Para os ensaios de elipsometria, a sequência de lixas empregadas foi 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2500 e o polimento foi realizado com pasta de diamante 0,5 um.

4.2.2 Preparo de Soluções

Previamente aos ensaios, a solução de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹, 3,0 mol L⁻¹ e 5,4 mol L⁻¹ foram preparadas a partir da diluição de uma solução concentrada de ácido clorídrico. A solução dos inibidores foi preparada frescas no momento dos ensaios eletroquímicos e ensaios gravimétricos variando as concentrações de 3,4 a 4,0 mmol L⁻¹ para 1,0 mol L⁻¹ de ácido clorídrico como solvente. Os ensaios de elipsometria utilizaram o inibidor NOX puro. Os reagentes usados no preparo das soluções foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios de Potencial em Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), e Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP) foram realizados utilizando uma célula eletroquímica do tipo TAIT. Sua representação esquemática está apresentada na Figura 18a. Na Figura, (1) é o contra eletrodo de rede de platina, (2) o eletrodo de referência prata/cloreto de prata/KCl_{sat}, e (3), o eletrodo de trabalho (a amostra). A área do

eletrodo de trabalho exposta a solução foi de 1 cm². A permeação de hidrogênio foi determinada através da célula do tipo Devanatha-Stachurski (DS) (Figura 18b), no qual foram empregados os mesmos eletrodos usados nos ensaios anteriores, com uma área de trabalho exposta de 1 cm².



Figura 18 - Representação esquemática das células do tipo (a) TAIT e (b) DS

(b)

Fonte: Adaptado de SILVÉRIO, R. L. 2024.

Os potenciostatos empregado para as análises foram do modelo Solartron Analytical controlado pelo software Modulab XM ECS, o potenciostato Sensit BT, PalmSens e o potenciostato EmStat3⁺ da PalmSens. As amostras foram imergidas à solução de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ durante o período de 30 min, à temperatura ambiente para a medição do OCP. Como parâmetros para as análises de EIS, foi aplicado um sinal senoidal de 10 mV (rms) no potencial de corrosão medido pelo OCP, na frequência de 10,0 kHz a 10 mHz, com aquisição de 10 pontos por década. Os ajustes de circuito equivalente aos dados de EIS foram realizados com o programa Zview2. Para as análises de CPP, foi aplicado um potencial inicial na região catódica (-100 mV vs. OCP), com varredura em 0,166 mV s⁻¹ em direção a potenciais mais positivos, até 100 mV vs. OCP. Na permeação de hidrogênio, empregou uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ no lado da detecção. Neste lado, o hidrogênio atômico foi detectado por meio da anodização do aço a 0,0 V (vs. Ag|AgCl|KClsat). No lado da geração e absorção do hidrogênio atômico no aço, o mesmo foi produzido a partir processo de corrosão em circuito aberto do próprio aço carbono pela solução aquosa de HCl 5,4 mol L⁻¹.

4.2.4 Análises Gravimétricas

A perda de massa foi avaliada a fim de se determinar a eficiência dos inibidores de corrosão para aço SAE 1020. As amostras foram preparadas previamente conforme a seção 4.2.1, limpas com água deionizada e álcool isopropílico, e então pesadas em uma balança analítica da marca Bioscale Modelo FA-2204B-BI e submetidas ao meio ácido com a presença do inibidor por um período de 4,5 h. Após o tempo estipulado, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool isopropílico, e pesadas novamente. Através dos resultados de eficiência de inibição de corrosão, investigou-se o melhor ajuste dos resultados para diferentes isotermas de adsorção conforme descritas na seção 3.4.1.

4.2.5 Ensaios Elipsométricos

O elipsômetro espectroscópico da SEMILAB®, modelo SOPRA GES 5S e controlado pelo software SOPRA®R&D (Figura 19) foi usado para caracterizar as propriedades inibidoras voláteis do composto NOX. Este equipamento possui uma lâmpada Xe, com uma faixa útil de 200 a 1000 nm de comprimento de onda do espectro eletromagnético. Neste trabalho, a faixa de comprimento de onda de 300 a 1000 nm foi utilizada nos experimentos, e todas as medições

foram realizadas com um ângulo de incidência de 75° com microspot. Estes parâmetros foram selecionados baseando-se em trabalhos da literatura (GUEDES, L. *et al.*, 2016)



Figura 19 – Elipsômetro SOPRA GES 5S

Fonte: Autora, 2024.

O experimento foi conduzido em uma célula elipsométrica, que está ilustrada na Figura 20. A célula consiste em uma estrutura de teflon robusta que suporta um cilindro de vidro de quartzo. Dentro deste cilindro, há também um materal de teflon com um porta amostra existente para acomodar a amostra (2). Em (1) observa-se uma adaptação na célula para o experimento, um pequeno compartimento destinado ao posicionamento do inibidor. Em (2) encontra-se a amostra fixada. A Figura 20b mostra a célula elipsométrica durante a análise.

Inicialmente, a amostra polida foi fixada na base de teflon, garantindo sua estabilidade e controle da posição durante o experimento ótico. O inibidor NOX puro foi inserido no compartimento (1) da célula de exposição. Em seguida, a célula foi fechada e vedada, assegurando que não houvesse troca de gases com o ambiente externo. Durante esse processo, a amostra foi exposta exclusivamente aos vapores liberados pelo NOX, sem qualquer contato direto com o inibidor. O período de exposição foi de uma semana.

Figura 20 – Célula elipsométrica



Fonte: Autora, 2024.

Após o período de exposição aos vapores, foi realizada uma medição elipsométrica inicial com o objetivo de estabelecer um referencial de base, ainda sem a adição de ácido, permitindo a comparação dos resultados subsequentes. Essa primeira análise teve como função identificar as condições iniciais da superfície da amostra. Em seguida, efetuou-se uma injeção controlada da solução aquosa de HCl 3,0 mol L^{-1} no espaço intersticial existente entre o vidro da célula e a base de teflon, situada abaixo da amostra. Esse procedimento foi cuidadosamente executado de modo a criar um ambiente de corrosão acelerada, sem que houvesse contato direto entre a solução ácida e a superfície da amostra. Após a introdução da solução ácida, uma segunda análise elipsométrica foi conduzida para avaliar as alterações ocorridas na superfície da amostra seguiu os procedimentos detalhados na seção 4.2.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS TEÓRICOS

A otimização da estrutura dos inibidores estudados foi realizada através do funcional híbrido B3LYP com o conjunto de base 6-311G(d,p) em meio gasoso e em solvente aquoso ácido. As estruturas otimizadas são mostradas através da Figura 21, sendo representados nas cores vermelho, azul, cinza e branco os elementos oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio, respectivamente.



Figura 21 – Estrutura otimizada dos inibidores NOX (a) e NHE (b).

As frequências vibracionais foram determinadas a fim de identificar as estruturas de energia mínima e nenhuma frequência imaginária foi encontrada, ou seja, nenhuma frequência associada a modos vibracionais que indicam a presença de instabilidades ou pontos de sela (estados de transição) na superfície de energia potencial foi encontrada. Após a otimização, os cálculos dos índices de Fukui foram realizados com o intuito de identificar quais átomos nos inibidores são mais propensos a sofrer um ataque eletrofílico ou nucleofílicos.

Os aspectos eletrônicos desempenham um papel fundamental na interação entre molécula e receptor. A Figura 22 mostra o Mapa do Potencial Eletrostático (MEP) dos inibidores NOX e NHE. O MPE ilustra como a densidade de elétrons está distribuída na molécula, mostrando áreas vermelhas com alta densidade de elétrons e áreas azuis densidades

Fonte: Autora, 2024.

mínimas de elétrons. Nesse contexto, esta pode ser uma ferramenta útil para compreender a contribuição eletrostática dos compostos investigados. É possível identificar regiões contornadas em vermelho localizadas próximas aos átomos de oxigênio de ambos dos compostos NOX e NHE. Estas regiões demarcadas ricas em elétrons são possíveis locais de interação com a superfície metálica (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2016; OBOT *et al.*, 2015).

Figura 22 – Mapas de Potencial Eletrostático das moléculas NHE (a) e NOX (b) em fase gás.



Fonte: Autora, 2024.

O uso de moléculas orgânicas heterocíclicas como inibidores de corrosão se dá pela transferência efetiva de elétrons através do inibidor para a interface metálica. Conforme citado na seção 3.3.1, os heteroátomos nos inibidores transferem seus pares de elétrons não compartilhados para os orbitais d dos átomos metálicos da superfície, e a doação de elétrons dos heteroátomos para os orbitais *d* dos metais e a retrodoação dos metais para os orbitais antiligação reforçam-se mutuamente, formando um sinergismo que influencia as interações entre as espécies. A teoria dos orbitais moleculares explica que no ambiente dos orbitais moleculares de fronteira, ou seja, entre os orbitais preenchidos por elétrons e os não preenchidos em uma molécula, ocorrem tais interações entre as moléculas nas quais podem determinar o grau de eficiência como moléculas inibidoras de corrosão. A Figura 23 apresenta as distribuições HOMO e LUMO das superfícies de contorno Kohn-Sham para o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-311G(d,p) em fase gasosa (VERMA *et al.*, 2019).

Figura 23 – Orbitais moleculares HOMO (direita) e LUMO (esquerda) dos inibidores NOX (a) e NHE (b) em fase gás



(b) Fonte: Autora, 2024.

As regiões destacadas em verde e vermelho indicam as fases positivas e negativas, respectivamente, da função de onda dos orbitais HOMO e LUMO. Essas superfícies mostram onde a densidade eletrônica é mais provável de ser encontrada quando a molécula está no estado fundamental. Na figura, é possível observar que o HOMO está deslocalizado sobre as ligações N13-C10-C12 para o NOX e sobre as ligações N14-C12-C3 para o NHE, cuja a numeração foi apresentada na Figura 21 previamente. Estes locais se mostram sítios preferenciais para a adsorção sobre a superfície do metal. A energia do HOMO (E_{HOMO}) está associada à capacidade das moléculas doarem elétrons. Isso implica que quando o valor de E_{HOMO} é alto, a molécula tem maior propensão para doar elétrons a uma molécula receptora, que por sua vez tende a aceitar elétrons em um orbital molecular de baixa energia e desocupado. Quanto maior forem os valores de E_{HOMO} , mais fácil será a adsorção, resultando em maior eficiência de inibição.
É possível observar também que o LUMO apresenta um caráter π^* antiligante para ambos dos compostos. Os valores de energia LUMO são associados a capacidade da molécula em aceitar elétrons de uma molécula, quanto menor é o valor de LUMO, maior é a capacidade eletrofílica do composto. Quanto menor a diferença energética destes orbitais, maior é a reatividade da molécula, uma vez que menor será a barreira energética e mais próximo estarão os níveis de energia HOMO e LUMO. Desta forma, será mais provável a passagem de elétrons entre estes orbitais moleculares (GUNASEKARAN *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2019).

Os parâmetros quânticos LUMO, HOMO e ΔE calculados pelo método TFD dos inibidores m fase gás e em fase HCl são apresentados na Tabela 1.

D A <i>i</i>	GA	ÁS	H	Cl
Parametros	NOX	NHE	NOX	NHE
LUMO (eV)	-1,59	-1,11	-1,65	-1,32
HOMO (eV)	-6,40	-5,90	-6,36	-6,06
$\Delta E (eV)$	4,81	4,79	4,70	4,73

Tabela 1 – Energias LUMO, HOMO e ∆E calculados para as moléculas NOX e NHE

Fonte: Autora, 2024

Analisando os resultados da Tabela 1, na fase gás, a molécula que apresentou maior E_{HOMO} foi o NHE e a molécula NOX apresentou a E_{LUMO} mais negativa. A menor diferença de energia (GAP) encontrada foi para a molécula NHE. Entretanto, em fase HCl, o composto NOX apresentou um menor valor de GAP. Esse fenômeno pode ser explicado ao fato da interação com os prótons presentes em fase ácida, causando uma redistribuição das cargas e, consequentemente, alterando as energias dos orbitais moleculares. Segue a ordem NHE>NOX em fase gás e NOX>NHE em fase ácida.

A Tabela 2 apresenta dos parâmetros de dureza (η), maciez (σ) e potencial químico (μ) calculados a partir das energias HOMO e LUMO para os inibidores estudados. Os índices de dureza e maciez representam medidas descritivas da reatividade molecular baseadas na teoria de Pearson sobre ácidos duros e bases macias. As moléculas duras possuem lacunas de energia (Δ E) maiores. Por um outro lado, moléculas macias possuem orbitais moleculares maiores e com menor energia, e são inibidores de corrosão mais eficazes para metais.

]	B3L1P/0-133(0.p)).	
Parâmetros —	G	FÁS	H	Cl
	NOX	NHE	NOX	NHE
η	2,40	2,39	2,35	2,37
σ	0,42	0,42	0,42	0,42
μ	-3,99	-3,50	-4,00	-3,70

Tabela 2 – Dureza (η), maciez (σ) e potencial químico (μ) para as moléculas NOX e NHE em B3L YP/6-133(d p)

Fonte: Autora, 2024

Analisando os resultados apresentados, não houve diferença de valor para maciez para o NOX e o NHE em fase gás e em fase HCl. O índice de dureza segue a seguinte ordem: NHE>NOX em fase gás e NOX>NHE em fase HCl.

O potencial químico é um parâmetro que se relaciona a eletronegatividade. Substâncias que apresentam maior energia dos orbitais de fronteira possuem um potencial químico alto, indicando propensão para doar elétrons. Da mesma forma, substâncias com energia reduzida e potencial químico baixo recebem elétrons. Conforme os resultados obtidos, o inibidor NHE possui o maior valor de potencial químico tanto na fase gás quanto na fase HCl.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de eletronegatividade (χ), índice de eletrofilicidade (ω) e fração de elétrons transferidos (Δ N) para os inibidores estudados.

Parâmetros —	G	FÁS	HCl	Cl
	NOX	NHE	NOX	NHE
χ	3,99	3,50	4,00	3,69
ω	3,32	2,56	3,40	2,88
ΔN	0,62	0,73	0,64	0,70

Tabela 3 – Eletronegatividade, índice de eletrofilicidade (ω) e fração de elétrons transferidos (Δ N) para as moléculas NOX e NHE em B3lyp/6-133(d.p).

Fonte: Autora, 2024

A eletronegatividade (χ) indica a capacidade da molécula em aceitar elétrons. As moléculas que apresentam menores valores de χ são espécies que apresentam melhor inibição, uma vez que um bom inibidor é um bom doador de elétrons para a superfície metálica. De acordo com os resultados obtidos, o parâmetro de eletronegatividade segue a seguinte ordem:

NHE>NOX em fase gás e em fase ácida. Já o índice de eletrofilicidade mede a capacidade de um sistema em aceitar elétrons. Os resultados de ω estão de acordo com os resultados de eletronegatividade. O parâmetro Δ N descreve a capacidade doadora de um sistema. Valores de Δ N < 3,6 indicam uma maior eficiência de inibição, com maior capacidade de doação de elétrons para a superfície metálica, enquanto Δ N > 3,6 indica menor eficiência de inibição. Conforme os resultados, todas as moléculas possuem valores abaixo de 3,6 indicando propensão de doação de elétrons de ambas.

Informações mais detalhadas sobre as reatividades químicas locais das moléculas NOX e NHE foram obtidas por cálculo dos índices de Fukui com o intuito de avaliar o comportamento eletrofílico e nucleofílico da molécula. O índice de Fukui é uma ferramenta que indica como uma perturbação externa pode afetar o potencial químico do sistema, prevendo assim, o local de interações químicas através das densidades relativas dos orbitais HOMO e LUMO. Para sítios que contém átomos receptores de elétrons, associados ao orbital LUMO, é esperado altos valores de fk^+ . Analogamente, para sítios que contem átomos doadores de elétrons, associados ao orbital HOMO, é esperado valores altos de fk^- . Analisando os resultados obtidos dos índices de Fukui para ambos dos inibidores, os átomos C10 e C12 participam no ataque eletrofílico para NOX e NHE respectivamente, enquanto O15 é o sítio mais suscetível para um ataque nucleofílico para ambas das moléculas. Todos os índices calculados estão apresentados no Anexo I.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Potencial em Circuito Aberto

A variação do potencial em circuito aberto (OCP) ao longo do tempo foi medida em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, na presença e ausência de concentrações variadas de NOX e NHE para o aço 1020 SAE, e está apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Potenciais em circuito aberto, em função do tempo, para o aço SAE 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de NHE (a) e NOX (b).



Fonte: Autora, 2024.

A variação do OCP para ambas das análises pode ser atribuída à dissolução de uma camada de óxido que se forma na superfície do aço carbono quando exposto ao ar atmosférico, ou pode ser proveniente de processos de corrosão ativa que afetam o aço. Nas amostras imersas em soluções com NHE, o processo corrosivo atingiu estado estacionário após aproximadamente 25 minutos e permaneceu constante até a conclusão do experimento. A adição do inibidor de NHE não induziu alterações significativas no potencial de corrosão, mantendo-se os valores de OCP próximos de -460 mV. O NHE apresentou comportamento inibidor do tipo misto (DEYAB *et al.* 2017; WAZZAN *et al.* 2018).

A análise realizada com amostras imersas em soluções sem presença de inibidor apresentou tendência de estabilização do OCP em aproximadamente 25 min, apresentando um OCP de aproximadamente -455 mV, enquanto nas amostras com presença de NOX, um estado estacionário foi perceptível após 20 minutos. Os valores de OCP para estas amostras variaram entre -470 e -480 mV. Essas alterações do OCP não foram significativas, com variações menores que 85 mV, indicando que esse inibidor também pode ser considerado do tipo misto (AHAMAD & QURAISHI, 2010; LI *et al.*, 2008).

5.2.2 Curva de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 25 ilustra as curvas de polarização do aço imerso em soluções ácidas contendo os compostos NHE e o composto NOX.

Figura 25 – Curvas de polarização do aço SAE 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de NHE (a) e NOX (b).



Fonte: Autora, 2024.

A maioria dos compostos heterocíclicos se tornam inibidores eficazes pela sua adsorção na interface do metal e do ambiente em que os centros ricos em elétrons atuam como centros de adsorção. Por esta maneira, estes também afetam adversamente a taxa de reações anódicas bem como catódicas. Pode ser observado nos ramos catódicos das curvas de polarização obtidas nas soluções contendo os compostos NHE e NOX uma diminuição das densidades de correntes em relação a solução sem os compostos. No entando a descrescimo das densidades de corrente no ramo catódico foram maiores para o composto NOX, indicando que este composto exerce um maior bloqueio das áreas catódicas quando comparado com o composto NHE. Por outro lado, as variações das densidades de correntes catódicas, com o aumento das concentrações dos inibidores foram bem inferiores quando comparado com as variações das densidades de correntes na ausência e presença dos inibidores. Para o composto NHE pode ser observado, no ramo catódico, que as densidades de correntes tendem a diminuir com o aumento da concentração, que pode ser associado com o bloqueio das áreas catódicas pelo composto NHE e que a fração da superfície recoberta tende a aumenta com o aumento da concentração do composto, sendo, portanto, este compostamento similar ao relatados por outros trabalhos na literatura. No caso dos ensaios com o aço imerso em solução com NOX, o comportamento foi diferente do apresentado pelo o com composto NHE. Com o aumento a concentração de 3,7 mmol L^{-1} para 3,8 mmol L^{-1} , as densidades de corrente aumentaram. Para valores de concentração maiores que 3,8 mmol L⁻¹, as variações das densidades de corrente catódicas não foram significativas (EL-NAGGAR, 2007; GHAILANE et al., 2013; SWETHA et al., 2023).

Quanto aos ramos anódicos, pode ser observado uma certa dependencia das densidades de corrente com o aumento da concentração dos inibidores, porém, para ambos as amostras imersas em soluções contendo os inibidores NHE e NOX, não houve variações tão intensas das densidades de corrente com e sem os diferentes inibiores, indicando uma maior tendencia destes compostos em atuarem como inibidores catódicos. Pode ser observado também que o composto NHE afeta mais as densidades de correntes anódica do que o composto NOX. Uma outra observação importante também é que não houve uma relação direta da diminuição das densidades de correntes em função do aumento da concentração dos inibidores de corrosão. Quanto ao valores de potencial de corrosão, as suas variações foram inferiores a 85 mV. As dependencias das densidades de corrente tanto catódicas quanto anódicas e variação não significativa do potencial de corrosão com concentração indicam que os compostos atuam como inibidores do tipo misto.

O provável mecanismo da reação associada ao ramo catódico em solução com pH igual a 1 envolve a equação eletroquímica de Volmer (Equação 54), a reação química de Tafel (Equação 55) e a reação eletroquímica de Heyrovsky (Equação 56), conforme é apresentado a seguir (DAFFT *et al.*, 1979).

$$H_3 O_{aq}^+ + e^- \leftrightarrows Fe(H_{ad}) + H_2 O_{(l)} \tag{54}$$

$$Fe(2H_{ad}) \leftrightarrows H_{2(g)} \tag{55}$$

$$Fe(2H_{ad}) + H_3 O_{aq}^+ + e^- \leftrightarrows H_{2(g)} + H_2 O_{(l)}$$
(56)

Simultaneamente, os átomos de ferro sofrem oxidação gerando as densidades de correntes anódicas de acordo com o mecanismo cujas reações podem ser observadas nas Equações 57 a 60 (WANG *et al.*, 2024).

$$Fe + nH_2 0 \leftrightarrows Fe(H_2 0)_n \tag{57}$$

 $Fe(H_2O)_n + 2Cl^- \leftrightarrows Fe[(H_2O)_n 2Cl^-]_{ad}$ (58)

$$Fe[(H_2O)_n 2Cl^-]_{ad} \to Fe[(H_2O)_n 2Cl]_{ad} + 2e^-$$
(59)

$$Fe[(H_2O)_n 2Cl]_{ad} \to Fe^{2+} + OH^- + 2Cl^- + H^+$$
 (60)

Na presença dos inibidores no meio corrosivo, eles podem competir com H⁺, H₂O e C1⁻ pelos locais de adsorção estabelecendo a barreira protetora, retardando efetivamente a corrosão do metal. Para os inibidores de corrosão estudados neste trabalho, foi observado um maior efeito destes compostos nos ramos catódicos das curvas de polarização indicando uma maior ação nas áreas catódicas. Este efeito está associado ao fato de que NHE e NOX se encontram protonados em solução ácida. Por estarem protonados, eles podem ser adsorvidos em locais catódicos, competindo com íons hidrogênio e, por consequência, impedindo a reação de evolução do hidrogênio ((ELABBASY *et al.*, 2024; SILVA *et al.*, 2021).

Tabela 4 – Composição química do Aço SAE 1020.

Elemento	Composição (%)
С	0,18-0,23
Mn	0,3-0,6
Р	0,03
S	0,05

Fonte: SILVÉRIO, R et al., 2024

Determinou-se também as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) a partir dos ajustes lineares nas regiões catódicos e anódicos de Tafel. Com estes valores foi determinado as taxas de corrosão (v) por meio da Equação 61.

$$\upsilon = 3280i_{corr}(\frac{MM}{nd}) \tag{61}$$

Onde, MM é a massa molecular do Fe (55,85 g), n é o número de elétrons transferidos na reação de corrosão (n = 2) e d é a densidade do Fe (7,88 g cm⁻³). O ferro é o principal elemento no aço SAE 1020 (Tabela 4), então apenas esse elemento foi considerado na equação.

	[inhib] E _{corr}		i _{corr}	Taxa de	
Inibidor	(mmol I ⁻¹)	(V)	$(10^{-4} \text{ A cm}^{-2})$	Corrosão	IE _{Tafel} (%)
			(10 / Yem)	$(\upsilon_{Tafel}) (\mu m y^{-1})$	
	0	-0,438	18,23	21,19	
NOX	3,7	-0,462	2,18	2,53	88,04
нол	3,8	-0,454	1,93	2,24	89,42
	3,9	-0,466	2,56	2,98	85,95
	4,0	-0,463	3,37	3,89	81,70
	0	-0,438	18,23	21,19	
	3,7	-0,453	5,64	6,56	69,03
NHE	3,8	-0,454	5,31	6,18	70,85
	3,9	-0,461	5,09	5,91	72,07
	4,0	-0,459	3,62	4,21	80,14

Tabela 5 – Parâmetros de polarização do aço SAE 1020 após corrosão em HCl 1,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de NOX e NHE em diferentes concentrações.

Fonte: Autora, 2024.

Os parâmetros de polarização do aço SAE 1020 após a corrosão ácida na ausência e na presença dos inibidores estão apresentados na Tabela 5. Conforme os resultados, antes da adição do inibidor de corrosão na solução ácida, a taxa de corrosão foi de 21,19 µm ano⁻¹. Este

resultado está coerente com o trabalho do Valbon e colaboradores (2017) em estudos de corrosão do aço carbono 1020 em soluções ácidas de HCl 1 mol L^{-1} .

Com a adição de 3,7 mmol L⁻¹ do composto NOX a taxa de corrosão teve uma queda elevada diminuindo para 2,53 μ m ano⁻¹. Para a concentração de 3,8 mmol L⁻¹ a taxa de corrosão diminui para 2,24 μ m ano⁻¹. No entanto, quando a concentração foi aumentada para 3,9 mmol L⁻¹, a taxa de corrosão inesperadamente aumentou para 2,98 μ m ano⁻¹ e na concentração de 4,0 mmol L⁻¹ a taxa de corrosão foi ainda maior passando para 3,98 μ m ano⁻¹. Estes resultados não foram previsíveis uma vez que na literatura é observado a diminuição da taxa de corrosão até alcançar um valor mínimo em função da concentração do inibidor. Neste caso a superfície do metal tende a adsorver o inibidor recobrindo e, consequentemente, bloqueando as reações catódicas e anódicas na superfície do aço. O grau de recobrimento tende a aumentar com o aumento da concentração do inibidor em solução (RAISEMCHE *et al.*, 2024; JOHN *et al.*, 2024; HUSSIN *et al.*, 2011).

Por outro lado, as taxas de corrosão do aço obtidas em soluções ácidas contendo o inibidor NHE diminuíram com o aumento da concentração deste composto estando coerentes com os da literatura. A taxa de corrosão teve uma queda para um valor aproximadamente três vezes menor na concentração de 3,7 mmol L⁻¹. Com a adição de 3,8 mmol L⁻¹, 3,9 mmol L⁻¹ e 4,0 mmol L⁻¹ do composto NHE, as taxas foram de 6,18 μ m ano⁻¹, 5,91 μ m ano⁻¹ e 4,21 μ m ano⁻¹, respectivamente. A fim de obter as eficiências de inibição da corrosão [IE_{Tafel}(%)] dos diferentes compostos nas diferentes concentrações, estas foram obtidas a partir das densidades de corrente de corrosão por meio da Equação 62.

$$IE_{TAfel}(\%) = 100[(i_{corr}^{o} - i_{corr})/i_{corr}^{o}]$$
(62)

Onde i° and i são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidores, respectivamente. As eficiências de inibição da corrosão nas diferentes concentrações foram maiores para soluções com a presença do composto NOX com valores superiores a 80%. Por conta do comportamento anômalo da inibição contra corrosão, a maior eficiência foi na concentração de 3,8 mmol L⁻¹ atingindo uma eficiência de 89,42 %. Na concentração de inibidor de 4,0 mmol L⁻¹ a eficiência foi de 81,70%. Esta eficiência de inibição foi menor que o do aço na solução com 3,7 mmol L⁻¹ do composto NOX. Para as soluções contendo 3,7 mmol L⁻¹, 3,8 mmol L⁻¹, 3,9 mmol L⁻¹ e 4,0 mmol L⁻¹ do composto NHE, as eficiências foram de 69,03 %, 70,85 %, 72,07 % e 80,14 %, respectivamente

5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os efeitos dos novos inibidores de corrosão para o aço 1020 foram analisadas também por EIS. Na Figura 26 é mostrado os diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 na solução com HCl 1 mol L⁻¹, nas soluções com e sem a presença dos compostos NHE e NOX.

Figura 26 – Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de NHE (a) e NOX (b).



Fonte: Autora, 2024.

O detalhe na Figura 26 (a) mostra o Circuito Elétrico Equivalente (EEC) usado para ajustar os dados de impedância. Para ambos os compostos nas diferentes concentrações de inibidores foram observados apenas um simples e imperfeito semicírculo resistivo capacitivo (1 e 1'). A forma imperfeita do semicírculo foi causada pela dispersão da frequência, sendo associada a distribuições de corrente não homogêneas ou distribuição heterogênea das propriedades na superfície do metal. A altas frequências, o arco interceptou o eixo Z', definindo uma resistência associadas com a da solução (R_s). A baixas frequências o arco também interceptou o eixo Z' definindo a soma das resistências da solução (Rs) e de transferência de carga (R_{ct}). Para estes sistemas a soma R_s + R_{ct} não passou de 60 Ω cm² para a concentração máxima de 4,0 mmol L⁻¹. Visto que a corrosão metálica está associada com os processos de transferências de carga e massa, o aumento de R_{ct} está diretamente relacionado com o aumento da resistência à corrosão. (MacDONALD & KENAN, 1987) Os resultados de EIS para o aço em solução com NHE mostram que à medida que a concentração do inibidor aumenta, o diâmetro do sermicírculo resistivo-capacitivo aumenta evidenciando os efeitos de bloqueio geométrico do NHE e NOX, assim com a inibição do tipo mista. Para os ensaios de corrosão por EIS para o aço imerso em solução contendo o inibidor NOX foi observado um aumento da resistência à corrosão em função do aumento da concentração do inibidor até atingir em 3,8 mmol L⁻¹ um valor máximo próximo a 85 Ω cm². Porém, em 4,0 mmol L⁻¹ a resistência decresceu para um valor menor que 60 Ω cm², mostrando que estes resultados estão coerentes com os obtidos pelas curvas de polarização.

Os resultados de EIS apresentaram também para algumas concentrações a baixas frequências (regiões 2 e 2' nos diagramas de Nyquist) um aumento da Resistência. Este aumento pode estar associado com o aumento da eficiência de inibição dos compostos em função do tempo. Visto que aquisição de dados de EIS a baixas frequências é mais lento, o processo de adsorção dos inibidores em função do tempo é mais rápido que estas aquisições fornecendo valores de impedância maiores para cada medida realizada.

Uma vez que os resultados de EIS indicam a resposta da resistência da solução (R_s) em série com a R_{ct} e o elemento de circuito denominado elemento de fase constante (CPE) associado a um capacitor imperfeito devido a formação de um semicírculo imperfeito, sendo que estes dois últimos elementos estão em paralelo, foram realizados ajustes de circuito utilizando-se o programa Zview2 para dados de impedância. O desvio da capacitância não ideal (CPE-T) da capacitância ideal é avaliada pelo parâmetro CPE-P. O parâmetro de desvio CPE-P geralmente para estudos de inibidores de corrosão que atuam por meio de bloqueio geométrico da superfície pode assumir valores 0,5 < CPE-P \leq 1. Valores de CPE-P iguais a 1 correspondem a um capacitor ideal e valores de CPE-P entre 0,5 < CPE-P < 1são associados a um capacitor imperfeito. Os resultados do ajuste, mostrados pelas linhas contínuas na Figura 26 são fornecidos na Tabela 6 (MacCDONALD & KENAN, 1987).

Pode ser observado que a Rct aumentou de 8.6 Ω cm² para 52.3 Ω cm² com a adição de 3,7 mmol L⁻¹ do inibidor NOX. Com a adição de 3,8 mmol L⁻¹ de inibidor, a Rct atingiu um valor máximo de 73.6 Ω cm². Em 3,9 mmol L⁻¹ de NOX, a Rct diminui para 43,2 Ω cm². Finalmente, em 4,0 mmol L⁻¹ de NOX, a Rct teve um pequeno aumento para 45,2 Ω cm², no entanto este valor de Rct foi inferior ao do Rct do aço em solução contendo 3,7 mmol L⁻¹ do composto NOX. Para os ensaios de EIS em soluções contendo o composto NHE, a Rct aumentou com a concentração alcançando um valor de Rct em 4,0 mmol L⁻¹ de 49,8 Ω cm².

	[inhib]					
Inibidor	(mmal I -1)	Rs	CPE _{dl} -T		Rct	IEz (%)
	(IIIIIOI L)	$(\Omega \ \mathrm{cm}^2)$	$(\mu F \ cm^{-2} \ s^{\alpha-1})$	CPEdIP	$(\Omega \ \mathrm{cm}^2)$	
	Branco	3,8	435,2	0,87	8,6	-
	3,7	3,8	90,9	0,90	52,3	83,6
NOX	3,8	7,0	161,9	0,89	73,6	88,3
	3,9	3,8	104,6	0,90	43,2	80,1
	4,0	4,1	83,8	0,93	45,6	81,1
	Branco	3,8	435,2	0,87	8,6	
	3,7	3,7	163,8	0,89	24,5	64,9
NHE	3,8	4,2	156,3	0,89	32,4	73,5
	3,9	3,3	118,4	0,88	39,9	78,4
	4,0	3,9	106,9	0,90	49,8	82,7

Tabela 6 – Parâmetros EIS para o aço SAE 1020 após corrosão em HCl 1,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de NOX e NHE.

Fonte: Autora, 2024.

Quanto aos valores de CPE-T, pode ser observado uma diminuição deste parâmetro com a adição do inibidor NOX na solução, porém este valor volta a aumentar novamente na concentração de 3,8 mmol L⁻¹. A partir de 3,8 mmol L⁻¹ a o CPE-T volta a diminuir com o aumento da concentração. Para a solução com o composto NHE, a adição e o aumento da concentração deste inibidor provocaram uma diminuição do valor de CPE-T.

A diminuição dos valores de CPE-T pode ser causada pelo deslocamento gradual das moléculas de água originalmente presentes, devido à adsorção de moléculas inibidoras e/ou íons cloreto na superfície do aço carbono, o que diminuiu a dissolução do metal (AHAMAD & QURAISHI 2010; AMIN *et al.* 2010; IBRAHIM *et al.* 2017; LAGRENEE *et al.* 2002).

As eficiências de inibição foram também determinadas utilizando os valores de Rct obtidos a partir dos resultados de EIS. Os valores de Rct foram utilizados para calcular as eficiências de inibição (IE_Z) em função da concentração do inibidor, utilizando a Equação 63.

$$IE_Z(\%) = 100[(R_{ct} - R_{ct}^o)/R_{ct}]$$
(63)

Onde R^o_{ct} and R_{ct} são os valores de resistência à transferência de carga na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. As IE determinadas para cada concentração mostraram a tendencia da eficiência aumentar até atingir um valor máximo de 88,3 % na concentração de 3,8 mmol L⁻¹. Este valor foi similar ao obtido a partir das extrapolações das regiões lineares de Tafel nas curvas de polarização. Para concentrações acima de 3,8 mmol L⁻¹ as eficiências diminuíram para 81,1 %. Este valor foi menor que a IEz obtidas na concentração de 3,7 mmol L⁻¹. Os resultados de IE obtidos a partir dos dados de EIS confirmam o comportamento anômalo observado para o composto NOX observados a partir dos cálculos de IE a partir dos resultados de curvas de polarização.

Para as soluções com o composto NHE, na faixa de concentrações estudas, apresentaram eficiências inferiores aos do composto NOX até 3,9 mmol L⁻¹, no entanto, acima deste valor de concentração a IEz foi superior para solução contendo o composto NOX. Em 4,0 mmol L⁻¹ as IEz dos compostos NOX e NHE foram de 81,1% e 82.7%, respectivamente.

5.2.4 Análises Gravimétricas

Com o intuito de confirmar a eficácia dos compostos orgânicos como agentes inibidores de corrosão para o aço SAE 1020, foram realizadas medições de perda de massa, complementando os resultados obtidos por métodos eletroquímicos. O procedimento consistiu na imersão das amostras em solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹ por 4 horas e 30 min, em condições que variavam entre a ausência e a presença de diferentes concentrações do inibidor. Os resultados obtidos dos ensaios de perda de massa encontram-se na Tabela 7.

Os resultados dos testes de perda de massa apresentados mostraram uma tendência de maior eficácia de inibição do composto NOX, alcançando eficiências de inibição na faixa de 70 a 91% para as concentrações de 3,4 a 3,8 mmol L⁻¹. Entretanto, em concentrações superiores à 3,8 mmol L⁻¹ houve uma mudança perceptível no comportamento do inibidor, no qual sua

eficiência diminuiu. O composto NHE revelou eficiência de inibição variando entre 32 a 66% para as concentrações de 3,4 a 3,8 mmol L⁻¹. Na concentração de 3,8 mmol L⁻¹, a eficácia de inibição da corrosão do NOX calculada (91,45%) revelou-se aproximadamente 25% superior à eficácia de inibição da corrosão do NHE (66,24%), mantendo-se sob as mesmas condições experimentais.

T *1- * J	Concentração	Perda de Massa	EL (0/)	
Inibidor	(mmol L ⁻¹)	(g)	EIW (%)	
	0	0,0117	-	
	3,4	0,0035	70,08	
	3,5	0,0030	74,36	
	3,6	0,0022	81,20	
NOX	3,7	0,0015	87,18	
	3,8	0,0010	91,45	
	3,9	0,0022	80,77	
	4,0	0,0053	54,27	
	0	0,0117	-	
	3,4	0,00795	32,05	
	3,5	0,0067	42,73	
NHE	3,6	0,00595	49,14	
	3,7	0,00535	54,27	
	3,8	0,00395	66,24	

Tabela 7 – Ensaios de perda de massa para o aço SAE 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol. L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de NOX.

Fonte: Autora, 2024

Uma vez que a eficácia do NOX na inibição da corrosão foi superior, a Figura 27 apresenta uma comparação abrangente utilizando as três técnicas empregadas neste trabalho: curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de perda de massa.

Figura 27 – Comparação das eficiências de inibição obtidas pelas técnicas de perda de massa, EIS e pelas curvas de polarização em solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor NOX.



Para todas as concentrações empregadas, a eficiência de inibição (IE%) varia entre as três técnicas. Para as concentrações menores do que 3,8 mmol L⁻¹, todas as técnicas mostram eficiência superior a 80% e mostram resultados semelhantes. A partir de 3,9 mmol L⁻¹ há uma leve diminuição da eficiência de inibição, mas eficiênica de inibição ainda mantem-se acima de 70% para todas as técnicas. Em 4,0 mmol L⁻¹ observa-se uma variação maior entre as eficiências de inibição, mostrando uma queda significativa de eficiência na perda de massa em comparação com a EIS e a CPP, que mantem-se acima de 70%. As barras de erro indicam a variabilidade dos resultados. Em concentrações de 3,7 e 3,8 mmol L⁻¹, as barras de erro são menores, sugerindo maior consistência nos resultados. Em concentrações de 3,9 e 4,0 mmol L⁻¹, há uma maior variabilidade.

A Figura 27 mostra que a eficiência de inibição (IE%) dos inibidores estudados é alta em todas as concentrações analisadas, com variações entre as técnicas utilizadas (perda de massa, EIS e inclinação de Tafel). As barras de erro sugerem que os resultados são mais consistentes em concentrações menores, enquanto a variabilidade aumenta nas concentrações mais altas. A técnica de perda de massa parece ser a mais sensível às mudanças de concentração, especialmente a 4,0 mmol L^{-1} , onde a eficiência de inibição apresenta uma queda maior comparada às outras técnicas.

5.2.5 Análises das Isotermas de Adsorção

A análise do processo de adsorção dos inibidores NOX e NHE foi examinada com base nos resultados de perda de massa. Ao utilizar os valores de perda de massa na ausência (W_0) e na presença de inibidores (W), é viável estabelecer uma relação entre a fração de moléculas adsorvidas na superfície metálica (θ) e os resultados de perda de massa por meio da Equação 64.

$$\theta = \frac{(w_0 - W)}{w_0} \tag{64}$$

Os gráficos representativos das isotermas de adsorção (Langmuir, Frumkin, Freundlich e Temkin) foram construídos utilizando as equações correspondentes, as quais são citadas na Seção 3.3.1, e são apresentados na Figura 28. Os respectivos parâmetros obtidos a partir da linearização destes ajustes estão detalhados na Tabela 8.

Com base nos resultados obtidos das análises e na linearização dos parâmetros, observou-se que o modelo de Temkin demonstrou o melhor coeficiente de correlação para o NOX, atingindo um valor de 0,9917, enquanto para o NHE, o modelo de Frumkin apresentou um coeficiente ainda mais alto, alcançando 0,9993. Entretanto, vale ressaltar que nos estudos de isotermas de adsorção de inibidores de corrosão os coeficientes de correlação considerados aceitáveis podem abranger uma faixa de valores de 0,66 a 0,99. Nesse sentido, todos os modelos de isoterma examinados neste estudo demonstraram coeficientes de correlação dentro dos limites considerados aceitáveis (SOUZA & SINELLI, 2009; AMIN *et al.*, 2008).

Inibidor	Isoterma	$\Delta G^{o}_{ads} (kJ mol^{-1})$	r ²	a
	Langmuir	-77,94	0,9884	-
NOV	Temkin	-24,90	0,9917	-0,1087
NOX	Frumkin	-14,72	0,9735	1,4062
	Freundlich	-44,10	0,9905	-
	Langmuir	-89,44	0,9737	-
	Temkin	-24,32	0,9729	-0,0756
NHE	Frumkin	-19,16	0,9993	0,8279
	Freundlich	-93,04	0,9613	-

Tabela 8 – Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos inibidores NOX e NHE dissolvidos na solução de HCl 1,0 mol L⁻¹.

Fonte: Autora, 2024

Os valores de variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}ads$) foram determinados com base nos coeficientes de adsorção (Kads), que por sua vez foram obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção experimentais. Utilizando esses valores de Kads, aplicamos a equação termodinâmica correspondente (Equação 16) para calcular os valores de $\Delta G^{\circ}ads$ para os inibidores NOX e NHE. Os resultados revelaram valores de -24,90 kJ mol⁻¹ para o NOX e -19,16 kJ mol⁻¹ para o NHE.

A natureza negativa dos valores de ΔG° ads indica que o processo de adsorção de ambos os compostos sobre a superfície metálica ocorre de maneira espontânea, o que é um forte indicativo de uma interação favorável entre os inibidores e o metal. De acordo com a literatura, a magnitude dos valores de ΔG° ads permite inferir o tipo de adsorção que está ocorrendo. Valores entre -20 e 0 kJ mol⁻¹ são geralmente associados à adsorção física, que envolve interações de van der Waals e forças de dispersão. Por outro lado, valores mais negativos, situados na faixa de -80 a -400 kJ mol⁻¹, estão tipicamente relacionados à adsorção química, caracterizada por interações de troca eletrônica, como a formação de ligações covalentes entre o inibidor e a superfície metálica (BAZAN- WOZNIAK, A. *et al.*, 2022; ZHANG, *et al.*, 2015).

Quando os valores de ΔG^{o}_{ads} estão no intervalo entre -20 e -80 kJ mol⁻¹, como observado para o NOX (-24,90 kJ mol⁻¹), o processo de adsorção pode ser classificado como misto, envolvendo tanto interações físicas quanto químicas. Isso sugere que o NOX interage com a superfície metálica por meio de um mecanismo híbrido, onde ocorrem simultaneamente forças eletrostáticas e formação de ligações mais fortes. Por outro lado, o valor de ΔG^{o}_{ads} do NHE (-19,16 kJ mol⁻¹) está claramente dentro do intervalo característico da adsorção física, sugerindo que as interações entre o NHE e o substrato metálico são predominantemente de natureza física, sem envolvimento significativo de interações químicas.

Portanto, com base nesses dados, pode-se concluir que o inibidor NHE adsorve-se na superfície metálica principalmente através de interações físicas, enquanto o NOX apresenta um mecanismo de adsorção misto, combinando tanto adsorção física quanto química. (BAZAN-WOZNIAK, A. *et al.*, 2022; ZHANG, *et al.*, 2015).



Figura 28 – Ajuste da isoterma de Langmuir (a), Temkin (b), Frunkim (c) e Freundlich (d) para os inibidores NOX e NHE dissolvidos em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em aço SAE 1020.

Fonte: Autora, 2024.

5.2.6 Permeação de Hidrogênio

Além da avaliação da inibição da corrosão pelos compostos NHE e NOX, foi avaliado também a inibição da permeação de hidrogênio pelo composto NOX uma vez que este foi o mais eficiente na inibição do processo corrosivo.

Figura 29 – Transientes de permeação de hidrogênio para o aço SAE 1020 durante a decapagem em soluções aquosas de HCl e H₂SO₄.



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 29 mostra os transientes de permeação de hidrogênio (i_p) para o aço SAE 1020 durante a decapagem em soluções aquosas de HCl 5,4 mol L⁻¹, sem a presença do composto NOX. Apesar dos ensaios de inibição da corrosão apresentados nas seções anteriores terem sido realizados em solução aquosas de HCl, nos estudos de permeção de hidrogênio atômico durante a decapagem ácida do aço, foi testado também a solução de H₂SO₄ 2,7 mol L⁻¹. As concetrações de ácidos utilizadas nestes ensaios são as mesmas empregadas nas linhas de decapagens nas industrias siderugicas (SILVÉRIO, R. *et al.*, 2024)

Além disso, para que se tenha valores de densidades de correntes de pemeação detectáveis, foi necessário a utilização destas altas concentrações. A detecção de hidrogênio

atômico foi realizada por anodização do aço a 0,0 V (vs. Ag|AgCl|KClsat). Devido à formação do filme de óxido passivo, a corrente registrada pôde ser atribuída exclusivamente ao hidrogênio atômico formado no lado de geração de hidrogênio da amostra). O processo de corrosão no lado da geração de hidrogênio resultou na produção de átomos de hidrogênio adsorvidos (H_{ad}). Esses átomos podem, portanto, ser absorvidos (H_{ab}) pelo aço de acordo com a Equação 65.

$$H_{ad} \leftrightarrows H_{ab} \tag{65}$$

Os transientes de permeação de hidrogênio apresentaram três regiões distintas com comportamentos diferentes. As regiões 1 e 1' foram registradas até 2,5 h, antes da adição de ácido no lado da geração de hidrogênio. Estas densidades de correntes corresponderam ao transporte de vagas através do filme passivo. Na região 2, que teve início às 2,5 h, foram introduzidas soluções ácidas no lado da geração de hidrogênio. Dentro de aproximadamente 4 min, a densidade de corrente aumentou até atingir a corrente de permeação em estado estacionário, denotada como i p. O processo transitório durou aproximadamente 1 h, período durante o qual foram observadas as regiões 3 e 3'. As densidades de corrente para as amostras de aço imersas em soluções de H_2SO_4 e HCl foram de aproximadamente 6 e 3 μ A cm $^{-2}$, respectivamente, nestas regiões. Os valores da perda de massa do aço carbono após 4,5 h de imersão em ambas soluções foram iguais, com valor de $73 \pm 11 \text{ mg cm}^{-2}$, apesar dos ácidos e das concentrações destes ácidos serem diferentes. Em trabalhos anteriores foram investigados os efeitos dos íons cloreto na cinética da reação de evolução do hidrogênio e na absorção e permeação do hidrogênio em uma superfície de ferro em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, a 23 °C, utilizando o método de permeação DS. Segundo Allan e Ateya (1997), uma diminuição na permeação de hidrogênio pelos íons cloreto pode ser atribuída a um deslocamento da posição de equilíbrio em direção ao lado de adsorção e/ou um aumento na constante de velocidade da etapa de formação de H₂ (Reação 66):

$$2H_{ad} \rightleftharpoons H_{2(g)} \tag{66}$$

Estes resultados mostram que a utilização de solução de HCl minimizam o efeito da penetração de hidrogênio atômico no aço carbono durante a decapagem em relação a utilização de solução de H₂SO₄, diminuindo a possibilidade de fragilização por hidrogênio do aço. Para garantir que a densidade de corrente estava associada à permeação de hidrogênio, as soluções

de H₂SO₄ e HCl foram removidas do lado da geração de hidrogênio. Depois disso, as densidades de corrente diminuíram exponencialmente em função do tempo, mostrando o efeito da remoção das soluções ácidas na geração de hidrogênio. Para o aço imerso em solução de H₂SO₄, a densidade de corrente, em função do tempo, atingiu valores próximos a zero após 10h. Por outro lado, para o aço imerso em HCl, a densidade de corrente atingiu um valor constante de aproximadamente 1 μ A cm⁻² às 11 h.

A diferença entre as densidades de corrente para o aço imerso nas diferentes soluções foi associada à formação de FeSO₄ sobre o aço, após a remoção da solução de H₂SO₄. Mesmo com a retirada da solução de H₂SO₄, havia uma película de solução no aço. Portanto, a concentração de íons de ferro aumentou neste filme de solução. Conforme Ellison e Schmeal (1978), as altas concentrações de íons de ferro e ácidos no filme da solução poderiam então favorecer a formação de FeSO₄ e bloquear a reação de corrosão no aço, evitando a injeção de hidrogênio atômico no aço. Por outro lado, a remoção da solução de HCl também poderia levar à formação do filme de solução, mas neste caso não houve produtos de corrosão sólidos sobre a superfície do aço. Portanto, mesmo após a remoção da solução ácida, o processo de corrosão continuou a ocorrer. Este resultado foi confirmado no outro experimento mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Transiente de permeação de hidrogênio, no lado da detecção de hidrogênio, para o aço SAE 1020 após a remoção da solução de HCl.



Fonte: Autora: 2024.

Nesta figura, as medições *de i*_p são mostradas, no lado da detecção de hidrogênio, para o aço SAE 1020 durante a decapagem em solução aquosa de HCl no lado da geração de hidrogênio. Neste experimento, após a remoção do HCl (região 3), a densidade de corrente diminuiu em função do tempo, até atingir um valor constante em aproximadamente 1 h. Às 1,25 h, o lado de geração de hidrogênio foi rinsado três vezes com água deionizada (ponto 4 na curva). Após este procedimento, a densidade de corrente decresceu novamente em função do tempo de imersão. O processo de rinsagem resultou na substituição da solução de HCl por água deionizada, o que diminuiu o processo de corrosão e, consequentemente, também diminuiu a injeção de hidrogênio atômico no aço.

O filme de óxido no lado da detecção de hidrogênio também foi caracterizado por EIS, antes (às 2,25 h) e durante a permeação do hidrogênio (às 4 h). A Figura 31 mostra os diagramas plano complexo (A) e de Bode (B) dos dados experimentais, juntamente com os valores ajustados (linhas contínuas).

Figura 31 – Diagramas experimentais no plano complexo (A) e de Bode (B) obtidos a partir dos ajustes de Circuito Elétrico Equivalente (CEE) (linhas contínuas) para o aço SAE 1020 no lado de detecção de hidrogênio, antes (1) e durante (2) a decapagem em solução aquosa de HCl no lado de detecção de hidrogênio.



Fonte: Autora, 2024.

A forma quase vertical dos gráficos no diagrama plano complexo indicou a dominância da capacitância associada aos filmes de óxido passivo. No entanto, a resistência nesta interface foi menor durante a permeação de hidrogênio do que antes da permeação. No diagrama de Bode, foram detectadas duas constantes de tempo colapsadas (Figura 31b) e em frequências mais baixas, os ângulos de fase foram maiores para as anodizações sem permeação de hidrogênio do que as com permeação de hidrogênio. Isto indicou que a permeação de hidrogênio diminuiu a resistividade do filme de óxido passivo.

Estes resultados sugeriram que a primeira constante de tempo, em alta frequência, pode estar associada à capacitância de dupla camada e à resistência à transferência de carga, enquanto a segunda constante de tempo, em baixa frequência, pode estar associada à resistência e capacitância do filme de óxido passivo. O CEE mostrado na Figura 32 foi ajustado aos dados experimentais. Nestes ajustes, os valores de n_{ox} e n_{dl} ficaram dentro da faixa 0,5 < n < 1, indicando a presença de distribuições de correntes não homogêneas ou distribuições heterogêneas do óxido.

Figura 32 – Circuito elétrico equivalente (CEE) usado para ajustar os dados de impedância obtidos para o aço SAE 1020 no lado de detecção de hidrogênio, antes e durante a decapagem em solução aquosa de HCl.



Fonte: Autora, 2024.

O nível de concordância entre os dados EIS ajustados e experimentais foi avaliado pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e apresentados na Tabela 9. Os valores ajustados apresentaram em torno de 10⁻³ indicando bons ajustes. Para se levar em conta respostas capacitivas não ideais, foi empregado os elementos de fase constante (CPE), com valores do parâmetro n na faixa de 0,5 a 1. Esta faixa sugere distribuições de corrente não homogêneas ou distribuições heterogêneas das propriedades do óxido (BARSOUKOV & McDONALD, 2005).

Tabela 9 – Valores dos parâmetros do Circuito Elétrico Equivalente (CEE) obtidos a partir do ajuste do CEE aos dados experimentais. Os valores de % de erro para cada elemento do circuito são mostrados entre parênteses.

Condições	R_s	CPE dl	ndl	Rct	Rox	CPE _{ox}	nox	X ²	L
	(Ωcm^2)	(µF cm ⁻²		$(k\Omega cm^2)$	$(k\Omega cm^2)$	$(\mu F \ cm^{-2} \ s^{\alpha-1})$		(10 ⁻³)	(nm)
		$s^{\alpha-1}$)							
Sem permeação de	29	53	0,9	30	48	15	1,0	0,1	69
hidrogênio	(0,2)	(0,6)	(0,1)	(8,7)	(30,3)	(8,9)	(11,4)		
Com permeação de	28	49	0,9	13	23	22	0,9	0,3	-
hidrogênio	(0,3)	(1.2)	(0,2)	(12,2)	(21,9)	(9,8)	(11,9)		

Fonte: Autora, 2024.

No CEE proposto, R_s corresponde à resistência da solução. R_{ct} e CPE_{dl} representam a transferência de carga através da capacitância não ideal da dupla camada elétrica na interface óxido/solução. R_{ox} e CPE_{ox} estão relacionados ao filme de óxido. Este EEC também tem sido relatado na literatura (SÁNCHEZ, M. *et al.*, 2007).

O filme passivo de Fe₃O₄, que possui uma estrutura em camadas formada pelo gradiente da concentração de Fe(III), que aumenta do substrato para a solução, foi relatado em estudos envolvendo a imersão de ferro em soluções alcalinas. Em um filme passivo de Fe₃O₄ sem permeação de hidrogênio, a condutividade é atribuída ao transporte de vacâncias através do filme passivo. No entanto, em um filme de óxido com permeação de hidrogênio, os átomos de hidrogênio reduzem parcialmente a camada de óxido no lado de saída do metal. Como resultado, além do transporte de vacâncias através do filme passivo, a corrente anódica registrada com polarização anódica também pode ser devido a um mecanismo circular de redução de ferro (Fe²⁺) e reoxidação (Fe³⁺), o que diminui a resistência do filme de óxido (SÁNCHEZ, M. *et al.*, 2007; VECCHI, L. *et al.*, 2018).

A espessura do filme passivo antes da permeação de hidrogênio foi obtida utilizando o elemento do circuito CPE_{ox} , conforme mostrado na Figura 32 e Tabela 9. Para estabelecer isso, a correlação entre CPE_{ox} e a capacitância efetiva do óxido (C_{eff}) foi determinada usando Equações 67 e 68 (MOHAMMADI, M. *et al.*, 2010; HIRSCHORN, B. *et al*, 2010; DU, W. *et al.*, 2022):

$$C_{eff} = gCPE_{ox}(\rho_o \varepsilon \varepsilon_o)^{1-n_{ox}}$$
⁽⁶⁷⁾

 $g = 1 + 2.88(1 - n_{ox})^{2.375}$ (68)

Onde, ρ_0 é a resistência crítica da interface (500 Ω cm⁻¹), ε_0 é a constante dielétrica do vácuo (8,854×10⁻¹⁴ F cm⁻¹), e ε é a constante dielétrica do filme passivo. Segundo a literatura, este valor pode ser considerado igual a 12. A espessura do filme passivo de óxido pode ser expressa da seguinte forma (DU, W. *et al.*, 2022):

$$L = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_{eff}} \tag{69}$$

A espessura calculada do filme de óxido foi de 69 nm. Trabalhos anteriores obtiveram valor de 71,1 nm para o filme sobre liga Fe-C com 0,7% C, utilizando elipsometria em KOH 0,05 mol L^{-1} , em temperatura ambiente. Na Figura 33 são mostrados os transientes de permeação de hidrogênio para o aço SAE 1020 durante a decapagem em soluções aquosas de HCl na ausência e na presença de 3,8 mmol L^{-1} de NOX.





Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 32 pode ser observado que o tempo necessário para atingir as densidades de correntes estacionárias (i_p^{ss}) foi de aproximadamente 0,4 h para os aço 1020 imerso em solução de HCl na presença do inibidor NOX, em contraste com a solução sem inibidor (branco), que demorou mais para atingir o estado estacionário. Na presença do inibidor, o aço 1020 apresentou menores valores *de i*_p^{ss}, mostrando que o composto favoreceu a inibição da permeação de hidrogênio no aço. O valor *de i*_p^{ss} para a solução sem inibidores foi de cerca de 3,2 μ A cm⁻², enquanto a solução com NOX atingiu valores de *i*_p^{ss} de 1,83 μ A cm⁻². Para determinar os valores de eficiência de inibição da permeação de hidrogênio, IEp (%), utilizouse a Equação 70 (BABU & HOLZE, 2000, BOUDJELLAL, F. *et al.*, 2020)

$$IE_{p}(\%) = 100 \left(\frac{i_{p}^{ss(o)} - i_{p}^{ss}}{i_{p}^{ss(o)}}\right)$$
(70)

onde, *i* ^{ss (o)} _p e *i* _p ^{ss} são as correntes de permeação em estado estacionário na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. O processo de inibição com o NOX foi eficaz contra a corrosão, como comprovado nos testes eletroquímicos e gravimétricos anteriormente, com uma redução de 42,8% na entrada de hidrogênio no aço. O efeito de inibição do NOX pode ser atribuído ao bloqueio por um filme inibidor (bloqueio geométrico), visto que na presença do inibidor no meio corrosivo, eles podem competir com H⁺, H₂O e C1⁻ pelos locais de adsorção, diminuindo a formação de hidrogênio atômico e estabelecendo a barreira protetora, retardando efetivamente a corrosão e a permeação do hidrogênio atômico no aço carbono (ELABBASY *et al.*, 2024; SILVA, M. *et al.*, 2021; SILVÉRIO, R. *et al.*, 2024).

5.2.7 Estudos do composto NOX como inibidor de corrosão volátil (ICV)

A decisão de utilizar o NOX como inibidor volátil foi baseada em suas propriedades voláteis e sensoriais distintivas, em particular, seu odor caracteristicamente intenso. O forte cheiro emitido por este composto sugere uma alta volatilidade, o que é uma característica desejável em inibidores de corrosão que atuam na fase vapor. A volatilidade está diretamente relacionada à capacidade do inibidor de se dispersar no ambiente e interagir com a superfície metálica, formando uma barreira protetora sem a necessidade de contato direto com a solução corrosiva. Dessa forma, o odor característico do NOX foi considerado um indicador para testes em condições de inibição por vapor, visando a avaliação de sua eficácia em sistemas onde a proteção é fornecida predominantemente pela fase gasosa.

A técnica de espectroscopia elipsométrica foi escolhida para acompanhar a corrosão no corpo de prova. Esta técnica permitiu a avaliação não invasiva da mudança das propriedades ópticas da superfície do aço carbono em recipiente fechado (no caso, dentro da célula do elipsômetro) contendo vapores do composto NOX gerado pela presença deste composto na forma líquida num reservatório dentro deste recipiente fechado. Neste mesmo recipiente foi inserido em um compartimento intersticial entre o teflon, abaixo da amostra, e o tubo de vidro de quartzo, solução aquosa de HCl 3,0 mol L⁻¹ para gerar vapores corrosivos ao aço a partir desta solução.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de Tan (ψ) em função do comprimento de onda para 3h (a), 4h (b), 5h (c), 6h (d), 7h (e), 8h (f) e 9h (g) de exposição do aço ao vapor do composto NOX, com e sem a presença do vapor proveniente da solução aquosa de HCl 3,0 mol L⁻¹. Na elipsometria, a tangente de Ψ [tan (ψ)] é um parâmetro utilizado para descrever a mudança na polarização da luz ao refletir em uma superfície, portanto qualquer modificação no espectro de tan (ψ) pode ser associado às modificações da superfície devido ao processo corrosivo provocado pelos vapores da solução de HCl (GUEDES, F.L.M. *et al.*, 2016).

Durante as primeiras 4 horas de análise, não foram observadas variações significativas nos espectros de tan (ψ), com e sem vapores de solução ácida. No entanto, após 5h, foram observadas diferenças entre os espectros, para comprimentos de onda superiores a 300 nm, indicando que o inibidor de corrosão conseguiu garantir a proteção do aço por até 4h em ambiente altamente corrosivo.





Fonte: Autora, 2024.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposto investigar as propriedades inibidores de corrosão das moléculas NOX e NHE em meio corrosivo HCl 1 mol L⁻¹ no aço SAE 1020. De acordo com os ensaios eletroquímicos realizados, conclui-se que nos testes de potencial em circuito aberto (OCP), ambos dos inibidores estudados apresentaram um comportamento de inibidor misto. As amostras imersas em soluções com NHE, o processo corrosivo estabilizou-se após 25 minutos, com o potencial de corrosão (OCP) permanecendo próximo a -460 mV. Sem inibidor, o OCP estabilizou-se em -455 mV após 25 minutos. Com NOX, a estabilização ocorreu em 20 minutos, com OCP variando entre -470 e -480 mV.

Nos testes de polarização com NHE e NOX, observou-se redução nas densidades de corrente catódica, mais acentuada para NOX. O comportamento anódico mostrou dependência com a concentração dos inibidores, com variações de corrente menores do que as observadas sem inibidores. As variações no potencial de corrosão foram inferiores a 85 mV, indicando inibidores do tipo misto. Em soluções com NHE, as densidades de corrente catódica diminuíram com o aumento da concentração do inibidor. Para NOX, as densidades de corrente aumentaram ligeiramente com concentrações superiores a 3,8 mmol L⁻¹. No meio corrosivo, os inibidores competem com H⁺, H₂O e Cl⁻ pelos locais de adsorção, formando uma barreira protetora. Sem inibidores, a taxa de corrosão foi de 21,19 μ m/ano. Com 3,7 mmol L⁻¹ de NOX, a taxa diminuiu para 2,53 μ m/ano, mas aumentou para 3,98 μ m/ano em 4,0 mmol L⁻¹. Para NHE, a taxa de corrosão diminuiu consistentemente com o aumento da concentração foi maior para NOX, atingindo 89,42% em 3,8 mmol L⁻¹, enquanto NHE apresentou até 80,14% em 4,0 mmol L⁻¹.

Os resultados de EIS mostraram que, nas diferentes concentrações de inibidores, foi observado um semicírculo resistivo-capacitivo imperfeito devido à dispersão de frequência e distribuição não homogênea de propriedades na superfície do metal. Para o aço em solução com NHE, o aumento da concentração do inibidor resultou no aumento do diâmetro do semicírculo, indicando maior resistência à corrosão. Os valores de Rct na presença do NHE aumentaram continuamente até 4,0 mmol L⁻¹. Os ajustes de circuito mostraram que Rct aumentou com a adição de NOX, atingindo um pico em 3,8 mmol L⁻¹ e depois diminuindo. Os valores de CPE-T diminuíram com a adição de NOX, indicando a adsorção de moléculas inibidoras e deslocamento das moléculas de água, reduzindo a dissolução do metal. As eficiências de inibição (IE) aumentaram até 3,8 mmol L⁻¹ (88,3%) e depois diminuíram. Os resultados de IE

confirmaram o comportamento anômalo observado nas curvas de polarização. No geral, NHE apresentou eficiências inferiores a NOX até 3,9 mmol L⁻¹

Os resultados de perda de massa mostraram que o composto NOX alcançou eficiências de inibição entre 70% e 91% nas concentrações de 3,4 a 3,8 mmol L⁻¹, enquanto acima de 3,8 mmol L⁻¹, a eficiência diminuiu. O composto NHE mostrou eficiência de 32% a 66% nas mesmas concentrações. Em 3,8 mmol L⁻¹, a eficiência de NOX (91,45%) foi cerca de 25% superior à de NHE (66,24%).

Os resultados de permeação de hidrogênio mostraram que o composto mais eficiente em inibição do processo corrosivo (NOX) também apresentou uma eficiência de permeação de hidrogênio, alcançando 42,8% de redução da entrada de hidrogênio no aço. A resistência do filme passivo no lado da detecção diminuiu durante a permeação de hidrogênio.

Analisando as técnicas eletroquímicas e gravimétricas, para concentrações abaixo de 3,8 mmol L⁻¹, todas as técnicas mostraram eficiências de inibição superiores a 80%, com resultados semelhantes. As barras de erro indicam resultados mais consistentes em concentrações menores e maior variabilidade em concentrações mais altas. A técnica de perda de massa é a mais sensível às mudanças de concentração, especialmente a 4,0 mmol L⁻¹, onde a eficiência de inibição cai mais significativamente comparada às outras técnicas.

Os resultados dos ajustes de isoterma mostraram que o modelo de Temkin teve o melhor coeficiente de correlação para o NOX (0,9917), enquanto o modelo de Frumkin foi superior para o NHE (0,9993). Nos estudos de isotermas de adsorção de inibidores de corrosão, coeficientes de correlação aceitáveis variam de 0,66 a 0,99, e todos os modelos examinados estavam dentro desse intervalo (SOUZA & SINELLI, 2009; AMIN *et al.*, 2008). Os valores de variação da energia livre de Gibbs (ΔG^{o}_{ads}) foram calculados a partir dos valores de K_{ads} obtidos dos ajustes das isotermas de adsorção. Para o NOX, ΔG^{o}_{ads} foi de -24,90 kJ/mol, e para o NHE, -19,16 kJ/mol. Os valores negativos de ΔG^{o}_{ads} indicam que o processo de adsorção ocorre espontaneamente na superfície metálica. Assim, conclui-se que para o NHE, as interações são principalmente físicas, enquanto para o NOX, há mecanismos mistos de adsorção.

Este estudo também explorou as reatividades globais e locais de NOX e NHE para elucidar suas estruturas eletrônicas e prever sua eficiência na inibição da corrosão, utilizando cálculos de teoria do funcional da densidade (TFD). Os resultados sugeriram que ambos os inibidores têm a capacidade de interagir com a superfície do ferro, com previsões indicando uma eficiência de NHE superior ao NOX em fase gasosa. No entanto, em meio ácido, o inibidor NOX mostrou uma melhor eficiência inibitória com o aumento de EHOMO e diminuições de ELUMO e a lacuna de energia (Δ E). Esses achados teóricos corroboraram os resultados experimentais, indicando que, na presença dos inibidores, a resistência à corrosão do aço SAE 1020 aumenta significativamente.

Em suma, os resultados preliminares obtidos neste estudo mostraram que o inibidor NOX possui superior inibição de corrosão, que corroboraram com os resultados teóricos, e o mesmo inibidor indicou uma inibição também no processo de permeação de hidrogênio. Os resultados elipsométricos também indicam que o NOX tem capacidade inicial efetiva de inibir o processo corrosivo em condições atmosféricas controladas, comportando como um inibidor de corrosão volátil. No entanto, a eficácia do inibidor começa a diminuir após cinco horas de exposição ao ambiente corrosivo, conforme evidenciado pela resultados das curvas elipsométricas. Futuras investigações deverão focar na otimização da composição e na formulação dos inibidores para prolongar sua eficácia e garantir a proteção prolongada de metais em condições adversas.

REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processo de eletrodo. **Quimica nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.

AHAMAD, I.; QURAISHI, M.A. Mebendazole: new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 651–656, 2010.

AHMAD Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control** (2006) Butterworth-Heinemann, p.120-270.

AHMED, S. K.; ALI, W. B.; KHADOM, A. A. Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 10, p. 159–173, 2019.

AMIN, M.A.; KHALED, K.F.; MOHSEN, Q.; ARIDA, H.A. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some aminoacids. **Corrosion Science**, v.52, n.05, p.1684–1695, 2010.

AMOKRANE, N. *et at.* Effect of organic additives on hydrogen permeation into an iron membrane studied by frequency analysis techniques. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1962–1971, dez 2007.

ANTUNES, R. A.; COSTA, I.; ARAÚJO DE FARIA, D. L. Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p. 403-408, 2003.

AOKI, I. V. Corrosão e processos de proteção de materiais metálicos. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004.

ARANHA, H. **O benzotrial (BTAH) como inibidor de corrosão do aço inoxidável tipo 304 imerso em banhos de decapagem ácidas.**1994. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1994.

AROMAA, J. *et al.* Electrochemical Determination of Hydrogen Entry to HSLA Steel during Pickling. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2018, mar 2018.

ATKINS, P.W.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011

AWAD, M. K., Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors **J. Electroanal. Chem**. vol. 567, p. 219, 2004

BABU, R.B.; HOLZE, R. Corrosion and hydrogen permeation inhibition for mild steel in HCl by isomers of organic compounds. **British Corrosion Journal**, v. 35, n. 3, p. 204-209., jul 2000.

BAZAN-WOZNIAK, A. *et al.* Adsorption of Organic Compounds on Adsorbents Obtained with the Use of Microwave Heating. **Materials (Basel)**, v. 15, n. 16, p. 5664, 2022.

BARONE V, COSSI M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. **The Journal of Physical Chemistry**; v. 102, n. 11, p. 1995, 2001.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (ed.). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Hoboken: Wiley, 2005.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993

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.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. Modern Electrochemistry: Electrodics Vol. 2. New York: Plenum Press, 1980.

BOES, E. S. **Estudo computacional de líquidos iônicos do tio imidazólio com substituintes insaturados**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

BOUCHAR, M.; DILLMANN, P.; NEFF, D. D. New insights in the long-term atmospheric corrosion mechanisms of low alloy steel reinforcements of cultural heritage buildings. **Materials**, v. 10, n. 670, 2017.

BOUDJELLAL, F.; OUICI, H. B.; GUENDOUZI, A.; BENALI, O.; SEHMI, A. Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. **Journal of Molecular Structure**, v. 1199, p. 127051, 2020

BURKE, K. Perspective on density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.

BYSKOV, L. S. *et al.* DFT calculations of unpromoted and promoted MoS2-based hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 187, n. 1, p. 109–122, 1999.

CÁCERES, A.; CASALES, M.; MARTÍNEZ L. A comparative study of gravimetric and electrochemical techniques for the evaluation of corrosion inhibitor activity onset and efficiency in pipeline CO2 environments. **Revista Chilena de Ingeniería**, vol. 27, n. 4, p. 625-634, 2019.

CALLISTER JR., W.D., **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**, 7^a Edição, Ed. Guanabara, 2008.

CAMMI, R.; TOMASI, J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges. **Journal of Computational Chemistry**, v. 16, p. 1449–1458. 1995.

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**; v. 83, p. 292–298, 2014.

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

CHALAFTRIS, G. **Evaluation of Aluminium–Based Coatings for Cadmium Replacement**. 2003. Tese de Douturado na Cranfield University, Dezembro 2003.

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

CHERMETTE, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 20, n.01, p.129-154, 1999.

COMAS-VIVES, A., HARVEY, J. How Important Is Backbonding in Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbenes? Structural and NBO Analysis. **European** Journal of Inorganic Chemistry, v. 2011, n. 32, 2011.

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

DAFFT, E. G.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H. J. Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. **Corrosion Science**, v. 19, p. 591-612, 1979.

DAMOS, F. S., MENDES, R. K., & KUBOTA, L. T. Aplicações de qcm, eis e spr na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química nova**, v.27, p. 970-979, 2004.

DARAIN, K.; JUMAAT, Z.; NAZIMUDDIN, S. M.; AHSAN, A.; RASHID, R.; AZIZ, M. M. A.; OBAYDULLAH, M.; ISLAM, A. B. M. A review of the corrosion behavior of metallic heritage structures and artifacts. **Jurnal Teknologi**, v. 77, n. 1, 2015.

DARIVA C. G. & 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.

DOMINGO, L. R. AURELL M. J., PÉRES, P., CONTRERAS, R. Quantitative DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, v. 24, n.04, p. 501–508, 2001.

DU, W.; LIU, C.; YUE, Y. Effect of passivation on the high-temperature oxidation behavior of hot-formed steel. **Corrosion Science**, v. 202, p. 110318, 2022.

DWIVEDI *et al.* Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. **RSC Advances**, v 7, 4580-4610, jan 2017.

ELABBASY, H. M.; TOGHAN, A.; GADOW, H. S. Cysteine as an eco-friendly anticorrosion inhibitor for mild steel in various acidic solutions: electrochemical, adsorption, surface analysis, and quantum chemical calculations. **ACS Omega**, v. 9, n. 11, p. 13391-13411, 2024.

EL-AWADY, A. A.; ABD-EL-NABEY, B A.; AZIZ, S. G. Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 8, p. 2149- 2154, 1992.

EL-IBRAHIMI, B. & BERDIMURODOV, E. Weight loss technique for corrosion measurements. In: ASLAM, Jeenat; VERMA, Chandrabhan; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar (Ed.). Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring. Elsevier, 2023. p. 81-90.

EL-NAGGAR, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2226-2236, mai 2007.

ELLISON, B. T.; SCHMEAL, W. R. Corrosion of steel in concentrated sulfuric acid. Journal Electrochemical Society, v. 125, n. 4, p. 524-531, 1978.

ESTEVÃO, L. R. M.; NASCIMENTO, R. S. V. Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host–guest systems. **Corrosion Science**, v. 43, n. 6, p. 1133-1153, jun. 2001.

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 Chemistryand Physics,** Irlanda, v. 83, n.1, p. 129-134, 2004.

FERREIRA, K. C. R., CORDEIRO, R. F. B., NUNES, J. C., OROFINO, H., MAGALHÃES, FINŠGAR, M., & JACKSON, J.. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

FLIS, J.; ORANOWSKA, H.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. An ellipsometric study of surface films grown on iron and iron-carbon alloys in 0.05 M KOH. **Corrosion Science**, v. 30, n. 11, p. 1085-1099, 1990.

FOO, K.Y. & HAMEED, B.H., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", **Chemical Engineering Journal**, V. 156, n. 1, pp. 2-10, Jan. 2010.

FOUST, A. S.; WENDEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio** das operações unitárias. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. Japanese Edition, Tokyo, John Wiley & Sons Ltd, 2003
FRISCH, Æ. Gaussian 09W Reference. Gaussian, Inc. Wallingford, p. 1-28. 2009.

FRISCH, Æ. et al. GaussVeiw 5.0 Reference. Gaussian, Inc. Wallingford. 2009.

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

GHAILANE, T.; BALKHMIMA, R. A.; GHAILANE, R.; SOUIZI, A.; TOUIR, R.; EBN TOUHAMI, M.; MARAKCHI, K.; KOMIHA, N. Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives. **Corrosion Science**, v. 76, p. 317-324, nov. 2013.

GHAREBA, S.; OMANOVIC, S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors, **Corros. Sci**.v. 52 p. 2104–2113, 2010.

GIL, P. M., **Exploring corrosion inhibition in acidic and oilfield environments**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências Físicas) – Escola de Materiais, Universidade de Manchester, Reino Unido, 2013.

GONZÁLEZ, I.; MARTÍN, S.; FERNÁNDEZ, B.; OGUEDA, J. A new vision of organic corrosion inhibitors: Theoretical study of the corrosion inhibition efficiency and the nature of their metallic complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 44, p. 12378-12387, 2010.

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.

GUEDES, L.F.N.; DALBONI GARCIA, M.T.; CUNHA, J.N. et al. Caracterização elipsométrica e mecânica de filme de óxido anódico nanoestruturado formado na liga Ti-6Al-7Nb. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 2517-2523, 2016.

GUIMARÃES, T. A. S *et al.* Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Materials Research and Technology**, v.09, n.04, p. 7104-7122, ago 2020.

GUO, Y., XUB, B., LIUA, Y., YANGA, W., YINA, X., CHENA, Y., LEA J. & 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, v. 56, p. 234–247, 2017.

HAMDANI, I. et al. Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors. **Arabian Journal of Chemical and Environmental Researches**, v. 5, n. 2, p. 101–123, 2018.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C452, 2010.

HOHENBERG, P. and KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.** v. 136, p 864–871, 1964.

HONGMIN, J., XIAOHUI, F., YUANSHENG, Y. Effect of crystal orientation on corrosion behavior of directionally solidified Mg-4 wt% Zn alloy. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 07, p. 1229-1235, jul 2018.

HORSUP, D *et al.* The fate of oilfield corrosion inhibitors in multiphase systems, **Corrosion** v. 66, 2010.

HSISSOU, R., ABOUT, S., SEGHIRI, R., REHIOUI, M., BERISHA, A., ERRAMLI, H., HUGGINS, G. L., HULLCOO, R. S., TURGOOSE, SAMRAT, N. H., BULLOUGH, W. HUIZINGA, S.; LIEK, W.E., Corrosion behavior of 13% chromium steel in acid stimulations. **Corrosion**, v. 50, p. 555–566, 1994.

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

HUSSIN, M. H.; KASSIM, M. J. The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1M HCl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 461-468, 2011.

INSTITUTO AÇO BRASIL. *Anuário Aço Brasil 2024*. Brasília: Instituto Aço Brasil, 2022. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2024/06/Mini_anuario_2024_AcoBrasil.pdf/. Acesso em: Setembro, 2024.

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.

JAYAPERUMAL, D. Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Mater. Chem. Phys,** v.119, p. 478–484, 2010.

JIANG *et al.* Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tournaline. Journal of Environmental Sciences, v. 18, n. 6, p. 1221-1225, 2006.

JIANLIN, S., HUAJIE, T., CHENGLONG, W., ZHAO, H., SHISEN, L. Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review. Steel Research International, v. 93, n. 05, mai 2022.

KACIMI, Y *et al.* 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. v. 7, p. 371, 2016.

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

KARAOUI, M. *et al.* Performance of Organic Molecules as Corrosion Inhibitors for CS: A Comprehensive Review. **Anal. Bioanal. Electrochem**., v. 14, n. 6, p. 535-556, 2022.

KOCH, G. Cost of corrosion. In Woodhead Publishing Series in Energy, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, org. A.M. El-Sherik. Woodhead Publishing. 2017.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physics Review**, v.136, p.1133-1138, 1965.

KUTZ, M. (2005). Handbook of environmental degradation of materials. William Andrew Publishing.

LASIA, A. Eletrochemical impedance espectroscopy and its applications. 1. Ed. New York, N.Y.: Springer, 2014.

LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J. C., Simplified description of electrochemical systems. In **Electrochemistry**, Springer: pag. 51-118, 2012.

LI, Y., WANG F., LIU, G. Grain Size Effect on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low-Carbon Steel. **Corrosion Science**, v. 60, n. 10, p. 819-896, out 2004.

LIN, T. *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. **Science, American Association for the Advancement of Science**, v. 350, n. 6267, p. 1508–1513, dec 2015.

LOPEZ-SESENES, R., ROSALES, I., GONZALEZ-RODRIGUEZ. J.G. Effect of crystal orientation on the corrosion behavior of Mo3Si single crystals in 0.5 M H₂SO₄. **Electrochemistry Communications**, v. 88, p. 71-74, mar 2018.

LOPEZ-SESENES, R.; ROSALES, I.; URUCHURTU-CHAVARIN, J.; SALINAS-BRAVO, V. M.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G. Effect of crystalographic orientation on the corrosion behavior of Mo3Si single crystals in NaCl solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 4827-4840, 2018.

LORENZ, W. J. Interface and interphase corrosion inhibition. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 04, p. 467-476, 1986.

LORENZ, W.J. & MANSFELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. **Corrosion Science**, 1981. 21(9 - 10): p. 647-672.

LUO, H.; SU, H. Z.; YING, G. B.; DONG, C. F.; LI, X.G. Effect of cold deformation on the electrochemical behaviour of 304L stainless steel in contaminated sulfuric acid environment. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 628-638, dez 2017.

MacDONALD JR, KENAN WR. 1987. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. Wiley

MAHDI, B. S *et al.* Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Environment Using Terephthaldehyde Based on Schiff Base: Gravimetric, Thermodynamic, and Computational Studies. **Molecules**, v.27, n.15, 2022.

MALARET, F. Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method. **Experimental Results**, v. 3, e13, 2022.

MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Vol. 3. John Wiley & Sons, 1996.

McCAFFERTY, E. Introduction to corrosion Science. Springer, 2010.

McCAFFERTY, E.; HACKERMAN, N.. Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions. Journal of The Electrochemical Society, v. 119, n. 8, 1972.

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

MIGAHED, M. A., & NASSAR, I. F. Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2877–2882., 2008.

MILOŠEV, I. *et al.* Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials, Acta Chim. Slov, v. 66, p. 511-533, 2019.

MISHRA, S. S. *et al.* Computational investigation of potential inhibitors of novel coronavirus 2019 through structure-based virtual screening, molecular dynamics and density functional theory studies. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, p. 1–13, 2020.

MIESSLER, G.L.; FISHER, P. J.; TARR, D.A. Química Inorgânica, 5a. ed. Pearson, 2014

MOHAMMADI, M.; CHOUDHARY, L.; GADALA, I. M.; ALFANTAZI, A. Electrochemical and passive layer characterizations of 304L, 316L, and Duplex 2205 stainless steels in thiosulfate gold leaching solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 14, p.883-894, 2016.

MOGHADAM, L *et al.* Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Solution by 2-Hydropyrimidine-2-Thione Derivative. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 12, n. 04, p. 21-30, 2018.

MONTICELLI, C. Corrosion Inhibitors. Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry, p. 164-171, 2018.

MORGON, Nelson H e COUTINHO, Kaline Rabelo. (2007) **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física.

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**, v. 82, p.362–368, 2014.

NASCIMENTO, J. L. JÚNIOR, G. A. M., PORTELA, R. R., NETO, V. O. S., BUARQUE, NASCIMENTO, R., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S.,

NEŠIC', S.; SUN, W. Corrosion in acid gas solutions, in: JAR. Tony (Ed.), Shreir's Corrosion, Elsevier, Oxford, 2010, pp. 1270–1298.

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

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., & 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.

OLDHAM, K. B., MYLAND, J. C. and BOND, A. M. Electrochemical Science and Technology: Fundaments and applications. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2013.

OLIVEIRA, A., NETO W., DANTAS, T.N.M.C., MOURA, E. F., JÚNIOR, H. S. e NETO, P. M. C., OLIVEIRA, M. S. & MOURA, C. P. Aplicação de processo adsortivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. **Revista Matéria**, v.24, n.3, 2019.

ORTOLAN, A. **Apostila de práticas de química computacional**. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

PARDO, A., MERINO, M.C., CARBONERAS, M., VIEJO, F., ARRABAL, R., MUÑOZ, J. Influence of Cu and Sn content in the corrosion of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄. **Corrosion Science**, v. 48, n. 5, p. 1075-1092, mai 2006.

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

QURAISHI, M. A., RAWAT, J. and AJAMAL, M. Macrocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors. **Corrosion**; v. 54, n.12, p.996-1002, 1998.

QURAISHI, M. A.; KHAN, M. A. W.; AJMAL, M.; MURALIDHARAN, S.; IYER, S. V. Influence of heterocyclic anils on corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acid chloride environments. **Corrosion**, v. 53, 1997.

QURAISHI, M. A., RAWAT, J. and AJAMAL, M. Dithiobiurets: a novel class of acid corrosion inhibitors for mild steel. **Journal of Applied Electrochemistry**; v. 30, n.6, p.745-751, 2000.

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

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

RAI, P. K., SHEKHAR, S., MONDAL, K. Development of gradient microstructure in mild steel and grain size dependence of its electrochemical response. **Corrosion Science**, v. 138, p. 85-95, 2018.

RAI, P. K., SHEKHAR, S., NAKATANI, M., OTA, M., VAJPAI, S. K., AMEYAMA, K., MONDAL, K. Effect of Harmonic Microstructure on the Corrosion Behavior of SUS304L Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions** A, v. 47, p. 6259–6269, out 2016.

RAISEMCHE, L.; KAABI, I.; DOUADI, T.; AL-NOAIMI, M.; ALRASHED, A.; MUBARAK, M. S.; ELBOUGHDIRI, N.; ZOUAOUI, A.; BENGUERBA, Y. Corrosion inhibition of mild steel in acidic environments: Mechanistic insights and protective effects of azo-cum inhibitor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, 2024.

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.

RALSTON, K.D., BIRBILIS, N., DAVIES, C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. Scripta Materialia, v. 63, n. 12, p. 1201-1204, dez 2010. RAMANATHAN, L, V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 2003.

REVIE, R.W. Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (2000). RIGGS JR., O. L. Corrosion Inhibition. 2. ed. Houston, TX: C. C. Nathan, 1973.

RODRIGUES, L. M *et al.* Cadernos UniFOA Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais, dez 2014.

RODRIGUES, J. R. P. Monitoramento da presença de Hidrogênio Atômico na Superfície de Aço Carbono através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004

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

SAFIUDDIN, Md. Occurrences of corrosion: causes and prevention. BRAC University Journal, v. 3, n. 1, p. 71-74, 2006.

SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, C.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; TAKENOUTI, H.; VICENTE, F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7634-7641, 2007.

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.

SANGI, D. P. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of N-Heterocycles and Their Evaluation Using an Acetylcholinesterase Immobilized Capillary Reactor. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, n. 5, p. 887-889, 2014.

SARANYA, J.; SOWMIYA, M.; SOUNTHARI, P.; PARAMESWARI, K.; CHITRA, S.; SENTHILKUMAR, K. N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 42-52, abr 2016.

SASTRI, V. S. Corrosion Inhibitors: Principles and Applications. New York: Wiley, 1998.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. New York: John Wiley & Sons, 1996.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W. Química Inorgânica. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SILVA, A. *et al.* Quantum chemical properties using the DFT method: a theoretical tool applied in the study of corrosion inhibitors. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 12, 2020.

SILVA, M. Estudos das propriedades inibidoras de corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono por compostos derivados da família dos azóis em meio ácido. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2021.

SILVA, M.; COSTA, A.; SANGI, D.; YONEDA, J.; COELHO, L.; FERREIRA, E. Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution. **Chemical Engineering Communications**, v. 209, n. 9, p. 1165-1181, 2021.

SILVÉRIO, R. L., ARAUJO, R. G. de., CARVALHO, T. T., GOMES, B. C., BORGES, L. de O., SILVA, M. G., PAES, L. W. C., SANGI, D. P., YONEDA, J., FERREIRA, E. A. Combining Electrochemical and Theoretical Analysis to Evaluate Hydrogen Permeation Inhibitors During Free Corrosion. **Materials Research**, v. 27, p. e20230197, 2024.

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

SOUZA, S. A. **Composição Química dos Aços**. 1a ed. São Paulo, Edgard Blücher LTDA. (2001).

SPEIGHT, J. G. Mechanism of Acid Corrosion. In High Acid Crudes, p.31–55, 2014.

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**; v. 1093, p. 73-80, 2016

SWETHA, G. A.; SACHIN, H. P. Evaluation of the effectiveness of gabapentin as a corrosion inhibitor for mild steel in a 1 M hydrochloric acid environment using theoretical and experimental methods. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 155, 111082, set. 2023.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Dover Publications, 1996.

TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. [S.l.]: PaisODocs, 1994.

TAO, Z; ZHANG, S; LI, W; HOU, B. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 51, n. 11, p. 2588-2595, nov 2009.

TIAN, H. *et al.* Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater. **Corrosion Science**, v. 144, n. 11, p. 145-162, nov 2009

TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 2027–2094, 1994

VALBON, A.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of asymmetric thioureas on the corrosion of carbon steel in acidic medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 3072-3087, 2017

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. **Electrochimica Acta**, v. 262, p. 57-65, 2018.

VERMA, C. *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. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 1-15, jan 2019.

VERMA, C. *et al.* N-heterocycle compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A robust, effective and economic substitute Chandrabhan **Journal of Molecular Liquids**, v. 304, p. 117211, ago 2021.

VERMA, C. *et al.* Coordination bonding and corrosion inhibition potential of nitrogen-rich heterocycles: Azoles and triazines as specific examples. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 488, p. e215177, 2023.

VERMA, C. Weight loss method of corrosion assessment. In: VERMA, C. (Ed.). Handbook of Science & Engineering of Green Corrosion Inhibitors. Elsevier, 2022. p. 85-92.

VERMA, D. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase. In **Advanced Engineering Testing**, org. Aidy Ali. London: InTechOpen, 2018.

VESPA, A. S., GONÇALVES-RICCI, A. C. e AOKI, I. V. Estudo da imidazolina

quaternáriacomo inibidor para meios da produção de petróleo, **INTERCORR**, v. 416, 2016.

VINUTHA, M. R., & VENKATESHA, T. Review on mechanistic action of inhibitors on steel corrosion in acidic media **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 34, n. 3, p. 157–184, 2016.

WANG, Q. *et al.* Amphiphilic Janus graphene oxide acts as a corrosion inhibitor to mitigate the corrosion caused by a 1 M HCl solution on mild steel. **Langmuir**, v. 40, n. 24, p. 2024, 2024.

WANG, S. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n.1, p. 41, jun 2021.

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. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 32, n. 23, p. 2569-2589, out 2018.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. [s.l.] Edusp, 2003.

YADAV, M., BEHERA, D., & SHARMA, U. Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. Arabian Journal of Chemistry, v. 9, p 1487–1495, 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.

YASHWANSINGH, B.; CHUI, R. C. W.; XIAO, H.; LIANG, H. Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy. **Revista Materia**, v. 21, n. 1, p. 157-168, 2016.

YU, H.-A.; KARPLUS, M. A thermodynamic analysis of solvation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, p. 15, p. 2366-2379, 1988.

ZAFERANI, S.H., SHARIFI, M., ZAAREI, D. and SHISHESAZ, M.R., Application of ecofriendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review, **Journal of Environmental Chemical** Engineering 1; 652–657, 2013.

ZHANG, Igor Ying; WU, Jianming; XU, Xin. Extending the reliability and applicability of B3LYP. **Chemical Communications**, v. 46, n. 18, p. 3057-3070, mai 2010.

ZHANG, J. *et al.* Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. **Corrosion Science**, v. 53, n 1, p. 147-152, jan 2011.

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**, v. 139, p. 83-96, 2018.

ZHAO, T. *et al.* Interaction between hydrogen and cyclic stress and its role in fatigue damage mechanism. **Corrosion Science**, v. 157, p. 146-156, ago 2019

ZITROU, E.; NIKOLAOU, J.; TSAKIRIDIS, P. E.; PAPADIMITRIOU, G. D. Atmospheric corrosion of steel reinforcing bars produced by various manufacturing processes. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1161-1169, 2007.

ANEXO I

	NOX			NHE	
Átomo	fk-	fk^+	Átomo	fk-	fk^+
С	0,0265	0,0272	С	0,0137	0,0238
С	0,0144	0,0207	С	0,0209	0,0321
С	0,0193	0,0296	С	0,0450	0,0851
Н	0,0334	0,0278	С	0,0216	0,0291
Н	0,0162	0,0199	Н	0,0154	0,0239
Н	0,0231	0,0457	Н	0,0281	0,0342
0	0,0471	0,0450	Н	0,0324	0,0528
Ν	0,0963	0,0534	Ν	0,0622	0,0452
Н	0,0266	0,0215	Н	0,0264	0,0281
С	0,2036	0,0463	Ν	0,0677	0,0463
Н	0,0618	0,0370	Н	0,0222	0,0202
С	0,0570	0,0977	С	0,2064	0,0413
Ν	0,0401	0,1057	Н	0,0610	0,0340
0	0,1533	0,1677	Ν	0,0427	0,0972
0	0,0886	0,1318	0	0,1527	0,1546
Н	0,0381	0,0481	0	0,0955	0,1205
Н	0,0285	0,0427	Н	0,0307	0,0569
Н	0,0262	0,0322	Н	0,0274	0,0464
-	-	-	Н	0,0280	0,0283

Tabela 10 – Índices de Fukui calculados para NOX e NHE em B3LYP/6-133(d,p).

Fonte: Autora, 2024

ANEXO II

RAQUEL LEAL SILVÉRIO

ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DO EFEITO INIBIDOR DOS COMPOSTOS2-(NITROMETILENO)-1-3-OXAZINANO E 2-, (NITROMETILENO)HEXAHIDROPIRIMIDINA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NO AÇO SAE 1020

Proposta de Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 12 de dezembro de 2022.

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (Orientador) EEIMVR, – UFF – Universidade Federal Fluminense

Le Prof.ª. Dr.ª: Leticia Vitorazi EEIMVR - UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr.: Ladario Da Silva

ICEx - UFF - Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda, RJ

2022

Puebe en 13/12/2022 Damila dijouza

ANEXO III



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

> Ata da sessão de julgamento da Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Área de Concentração em Processamento e Caracterização de Materiais da discente Raquel Leal Silvério, realizada em 26/08/2024

Ao vigésimo sexto dia do mês de agosto de dois mil e vinte e quatro às 14h00min, na sala D4 e pelo google meet reuniu-se a Comissão Examinadora designada na forma regimental pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, para julgar a Dissertação, orientada pelo Professor Elivelton Alves Ferreira, apresentada pela discente Raquel Leal Silvério, sob o Título: "Estudos teóricos e experimentais da inibição da corrosão do aço SAE 1020 pelos compostos 2-(nitrometileno)-1-3-oxazinano e 2-(nitrometileno)hexahidropirimidina", requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Aberta a sessão pública, a aluna expôs o conteúdo de seu trabalho. Em seguida, foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, que após deliberação concluiu pela Aprovação da discente. De acordo com o Regulamento Geral dos Cursos de Pós-graduação desta Universidade, foi lavrada a presente Ata que, após lida e julgada conforme, vai assinada pelos membros presentes.

SUGESTÕES E/OU CONDICÕES E PRAZO DA COMISSÃO EXAMINADORA:



ANEXO IV

