



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Pedro Henriques Cardoso dos Santos

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS BASES DE SCHIFF PARA APLICAÇÃO COMO
INIBIDORES EM FLUIDO ÁCIDO**

Rio de Janeiro

2020

Pedro Henriques Cardoso dos Santos

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS BASES DE SCHIFF PARA APLICAÇÃO COMO
INIBIDORES EM FLUIDO ÁCIDO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito parcial para a obtenção do título de
Engenheiro Químico.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc., UFRJ
Luana Barros Furtado, M.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2020

“If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders of giants.”

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram durante a vida. Um obrigado especial à minha mãe Jacqueline de Andrade Cardoso, que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis da minha jornada.

À minha coorientadora Luana Barros Furtado, por todos os conhecimentos compartilhados neste último ano e pela constante presença quando da ajuda na resolução de problemas e dificuldades que surgiram durante a elaboração deste trabalho.

À minha orientadora Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, pela confiança, pelos ensinamentos e por ter aberto portas que tornaram este projeto possível.

A todos os meus amigos e colegas, próximos e distantes, pelo intenso apoio e fibra moral durante todo o período de graduação, em especial neste último ano.

Aos funcionários, docentes, mentores, e todo o corpo acadêmico da UFRJ pelo apoio, pelos ensinamentos e por minha formação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro neste projeto.

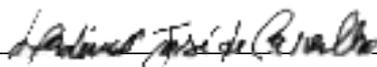
À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Pedro Henriques Cardoso dos Santos

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS BASES DE SCHIFF PARA APLICAÇÃO COMO
INIBIDORES EM FLUIDO ÁCIDO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

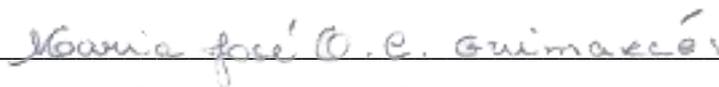


Ladimir José de Carvalho, D.Sc (EQ/UFRJ)



Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc (COPPE/UFRJ)

Orientado por:



Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)



Luana Barros Furtado, M.Sc. (EQ/UFRJ)

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS BASES DE SCHIFF PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDORES EM FLUIDO ÁCIDO

RESUMO

Entre os métodos de proteção contra a corrosão, o uso de inibidores é prática comum e eficiente, especialmente em meio ácido. Entre os compostos orgânicos, os compostos aromáticos heterocíclicos contendo átomos de N, S, O, P e elétrons π apresentam alto potencial para serem inibidores de corrosão. O objetivo deste trabalho foi sintetizar três bases de Schiff – SB1, SB2 e SB3 –, e avaliar seus potenciais como inibidores de corrosão para aço carbono API P110 em HCl 1,0 M. A escolha dos compostos e das condições dos ensaios foi realizada com base em um estudo de prospecção tecnológica de 60 artigos científicos publicados nos últimos quatro anos (2017 – 2020). Os inibidores sintetizados com rendimentos acima de 70% foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) e espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho (FTIR), análises que confirmaram a formação dos compostos. Nos ensaios gravimétricos, foram utilizados 100, 350 e 600 mg/L dos inibidores, à 30, 45 e 60°C com tempo de imersão de 24 horas. Os ensaios revelaram que os inibidores foram eficientes e reduziram significativamente a taxa de corrosão uniforme da liga. As eficiências variaram bastante, de 64,98% (SB3, 100 mg/L, 60°C) a 92,28% (SB1, 600 mg/L, 45°C), com os valores mais baixos reportados para o inibidor SB3, que teve pior performance entre os três. É notável a semelhança observada no efeito dos inibidores SB1 e SB2 acerca da taxa de corrosão. Isto se deve ao fato de a diferença na estrutura molecular entre estes compostos estar relacionada apenas à presença de uma ramificação metila na posição *orto* do anel aromático em SB2. Entretanto, isso não foi observado para SB3, cuja ramificação é um grupamento etila (posição *para*). Alguns modelos de adsorção isotérmicos foram testados, e o modelo de Langmuir melhor representou os resultados. Os valores de variação da energia livre de Gibbs obtidos (ΔG_{ads}^o) mostraram que a adsorção dos três inibidores foi espontânea e caracterizada por um mecanismo híbrido de fisiossorção e quimiossorção. O uso de tensoativos na formulação, testados a 60°C, aumentou a eficiência dos inibidores. O tensoativo Renex 65 teve performance levemente melhor que o Unitol L95, causando aumento de eficiência mais intenso para ambos os inibidores: de 88,3% para 91,97%, no caso de SB1 e de 85,07% para 93,00%, no caso de SB2.

Palavras-chave: Bases de Schiff, Inibidor, Aditivos, Corrosão, Aço carbono.

DEVELOPMENT OF NEW SCHIFF BASES FOR APPLICATION AS INHIBITORS IN ACIDIC FLUID

ABSTRACT

Among the corrosion protective methods, the use of inhibitors is a common and efficient practice, especially in acidic medium. Between the organic compounds, aromatic heterocyclic containing N, S, O, P and π electrons present high potential to being corrosion inhibitors. The aim of this work was to synthesize three Schiff base inhibitor – SB1, SB2 and SB3 –, and evaluate their potential as corrosion inhibitors for API P110 carbon steel in HCl 1,0 M. The choice of these compounds and the corrosive test conditions was based on a technological prospecting study of 60 scientific articles published in the last four years (2017 – 2020). The synthesized inhibitors, with yields above 70%, were characterized by proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), analysis that confirmed the formation of the three inhibitors. In the mass loss tests, it was used 100, 350 and 600 mg/L of the inhibitors, at 30, 45 and 60°C, with an immersion time of 24 hours. The tests revealed that the inhibitors were efficient and significantly reduced the alloy's average corrosion rate. Efficiencies varied a lot, from 64,98% (SB3, 100 mg/L, 60°C) to 92,28% (SB2, 600 mg/L, 45°C), with the lowest values reported for SB3, that had the worst performance among the three. It is noticeable the resemblance observed in the effect of the inhibitors SB1 and SB2 in the corrosion rate. This occurs because the difference on the molecular structure between these two compounds regards only the presence of a methyl branch in SB2's aromatic ring (*orto* position). However, the same resemblance is not observed for SB3, for which the branch is an ethyl radical (*para* position). A few adsorption models were tested, and the Langmuir model best fit the results. The Gibbs free energy gap for adsorption values obtained (ΔG_{ads}^0) showed that the adsorption of the three inhibitors was spontaneous and characterized by a hybrid mechanism of physisorption and chemisorption. The use of surfactants in the formulation, tested at 60°C, improved the inhibitors' efficiency. The surfactant Renex 65 showed a slightly better performance than Unitol L95, causing a higher improvement in the efficiency for both inhibitors: 88,3% to 91,97% for SB1 and 85,07% to 93,00% for SB2.

Keywords: Schiff bases, Inhibitor, Additives, Corrosion, Steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de classificação das ligas ferrosas.	18
Figura 2: Diagrama de fases do sistema Fe-Fe ₃ C (ferro-carbeto de ferro). Fonte: Adaptado de MSE 300 Materials Laboratory Procedures – University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering.	18
Figura 3: Formas de corrosão em uma superfície metálica (ilustrações). Em (A), corrosão uniforme; em (B), corrosão por pite	23
Figura 4: Mecanismo reacional de síntese de uma base de Schiff, N,N-dimetil-4-fenilamino-metilnilina (SB1), a partir da anilina e do 4-dimetilaminobenzaldeído, catalisada por ácido acético. A reação de condensação produz uma molécula de água e regenera o catalisador ácido	33
Figura 5: Classificação dos artigos científicos de acordo com o ano de publicação	36
Figura 6: Classificação dos artigos quanto ao país de origem	37
Figura 7: Publicações da China, Índia e Arábia Saudita ao longo dos anos analisados	37
Figura 8: Classificação das moléculas quanto à presença de heteroátomos e aromaticidade	38
Figura 9: Classificação dos inibidores quanto à aromaticidade	39
Figura 10: Ocorrência de heteroátomos nos 120 inibidores estudados nos artigos	39
Figura 11: Classificação dos inibidores quanto à sua fonte	40
Figura 12: Classificação dos artigos quanto ao tempo de imersão utilizado nos ensaios gravimétricos	41
Figura 13: Classificação dos artigos quanto à temperatura dos ensaios	42
Figura 14: Classificação dos artigos quanto à concentração dos inibidores	43
Figura 15: Classificação dos artigos quanto à concentração de HCl no meio corrosivo	44
Figura 16: Estrutura química da N-(2-(2-tridecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etil)tetradecanamida (NTETD).....	45
Figura 17: Estruturas químicas dos compostos: (i) L1, (ii) L2, (iii) L3 e (iv) fluorenamina.	46
Figura 18: Estruturas químicas dos inibidores estudados	46
Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada nos corpos de prova após 24 h de ensaio em meio de HCl 1,0 M. Em (a), sem inibidor; em (b), com 300 mg/L de B1; e em (c), com 300 mg/L de B2	48
Figura 20: Reações de síntese das três bases de Schiff: TMPOL, BMPOL e PMPOL	48
Figura 21: Diagrama de blocos das etapas da metodologia utilizada no trabalho	49
Figura 22: Corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos. Em (A), desenho técnico ilustrando as vistas e o modelo tridimensional do CP, com as dimensões em milímetros. Em (B), um CP preparado para um ensaio observado no microscópio óptico (aumento de 45 vezes).	50
Figura 23: Corpos de prova posicionados nos suportes de teflon.....	51
Figura 24: Autoclave utilizada nos ensaios gravimétricos. Em (A), visão lateral. Em (B), visão superior.	51
Figura 25: Balões de fundo chato de 250 mL utilizados na preparação das soluções. Em (A), solução ácida preparada sem inibidor (branco). Em (B), soluções com diferentes concentrações de inibidor, sendo A menos concentrada e C mais concentrada	52

Figura 26. Aparelhagem utilizada nas sínteses dos inibidores.....	53
Figura 27. Reações globais de síntese das três bases de Schiff estudadas neste trabalho. (A), (B) e (C) representam as reações de síntese dos inibidores SB1, SB2 e SB3, respectivamente.....	53
Figura 28. Estrutura molecular do tensoativo Renex 65.....	58
Figura 29. Estrutura molecular do tensoativo Unitol L90.....	58
Figura 30: SB1 após terceira recristalização. Etapa anterior à secagem do inibidor até peso constante para sua posterior caracterização e uso.....	60
Figura 31: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB1; e vermelho, espectro da anilina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).	61
Figura 32: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB2; e vermelho, espectro da toluidina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).	62
Figura 33: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB2; e vermelho, espectro da toluidina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).	63
Figura 34: Espectro de ¹ H RMN do inibidor SB1.	64
Figura 35: Espectro de ¹ H RMN do inibidor SB2.	65
Figura 36: Espectro de ¹ H RMN do inibidor SB3.	65
Figura 37: Taxas de corrosão obtidas nos ensaios gravimétricos. Em (A), resultados dos ensaios na ausência (branco) e presença dos inibidores SB1, SB2 e SB3 (100 e 600 mg/L) em função da temperatura (30°C – 60°C). Em (B), resultados dos ensaios sem incluir o branco.	68
Figura 38: Comparação das taxas de corrosão obtidas para os inibidores SB1 e SB2 nos ensaios gravimétricos	68
Figura 39: Eficiências dos inibidores SB1, SB2 e SB3 obtidas dos ensaios gravimétricos em função da temperatura e concentração. Em (A), todos os resultados apresentados no mesmo gráfico. Em (B), resultados de um inibidor por gráfico	70
Figura 40: Resultados dos ensaios gravimétricos para as formulações com aditivos. Em (A), gráfico das taxas de corrosão. Em (B), gráfico das eficiências	72
Figura 41: Energias de ativação obtidas a partir da equação de Arrhenius para a faixa de temperatura estudada (30 – 60°C), na ausência (branco) e presença dos inibidores (100 e 600 mg/L).....	74
Figura 42: Isotermas de adsorção de Langmuir dos inibidores, a 45°C	77
Figura 43: Micrografias ópticas dos corpos de prova (aumento de 45x): em (A), corpo de prova lixado; em (B), (C) e (D), corpos de prova após ensaios gravimétricos a 60°C com 600 mg/L dos inibidores SB1, SB2 e SB3, respectivamente.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de taxa de corrosão uniforme (CR) para ligas de aço-carbono obtidas por meio de ensaios gravimétricos em meio de HCl 1,0 M	20
Tabela 2: Valores da constante K conforme a unidade desejada para a taxa de corrosão uniforme (Adaptada de ASTM G-31, 2012).....	26
Tabela 3: Estratégia de pesquisa adotada e resultados obtidos	35
Tabela 4: Composição química do aço carbono API P-110 utilizado nos ensaios	49
Tabela 5: Concentrações de síntese e massas molares dos compostos	54
Tabela 6: Balanços teóricos relativos às reações de síntese dos inibidores	54
Tabela 7: Condições experimentais dos ensaios gravimétricos utilizadas para cada inibidor	56
Tabela 8: Condições dos ensaios gravimétricos com tensoativos (todos a 60°C, em meio HCl 1,0 M)	59
Tabela 9: Resultados dos ensaios gravimétricos para as condições experimentais: a taxa de corrosão uniforme (CR, mm/ano), conforme Equação 1, e eficiência do inibidor (ϵ , %), conforme Equação 2, com seus respectivos desvios padrões amostrais	67
Tabela 10: Comparativo das eficiências obtidas para os inibidores SB1 e SB2 e SB3 com outros trabalhos da literatura que também estudaram bases de Schiff como inibidores de corrosão em meio de HCl 1,0 M.....	67
Tabela 11: Condições dos ensaios gravimétricos com aditivos (todos a 60°C, em meio HCl 1,0 M).	72
Tabela 12: Energia de ativação aparente de dissolução no aço carbono dos inibidores (E_a , kJ/mol), para cada condição, e o coeficiente de regressão quadrático do ajuste do modelo linear (R^2)	73
Tabela 13: Valores das constantes de adsorção a 45°C (K_{ads} , em L/mg e L/mol), variação da energia livre de Gibbs relativa à adsorção (ΔG_{ads} , kJ/mol), obtidas a partir das isotermas de Langmuir (a 45°C), e coeficientes de regressão quadráticos (R^2) dos ajustes dos modelos.....	76

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Taxa de corrosão uniforme.....	25
Equação 2: Eficiência de um inibidor de corrosão.....	31
Equação 3: Taxa de corrosão uniforme.....	57
Equação 4: Equação do cálculo da eficiência dos inibidores nos ensaios gravimétricos.....	57
Equação 5: Equação de Arrhenius para a taxa de corrosão uniforme	73
Equação 6: Equação de Arrhenius linearizada	73
Equação 7: Reação de substituição aparente da adsorção do inibidor.	75
Equação 8: Modelo de adsorção isotérmico de Langmuir linearizado.....	75
Equação 9: Variação da energia livre de Gibbs para a adsorção.....	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	14
1.1. Introdução.....	14
1.2. Objetivos.....	15
1.2.1. Objetivo geral	15
1.2.2. Objetivos específicos.....	16
1.3. Estruturação do Trabalho.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Materiais Metálicos	17
2.1.1. Aço-carbono	17
2.2. Corrosão	20
2.2.1. Mecanismos de corrosão	21
2.2.2. Meios corrosivos	24
2.2.3. Taxa de corrosão.....	25
2.2.4. Inibidores de corrosão	27
2.3. Bases de Schiff	31
2.3.1. Síntese de bases de Schiff.....	32
2.3.2. Bases de Schiff como inibidores de corrosão	34
3. PROSPECÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS	35
3.1. Ano de Publicação	36
3.2. País de Origem	36
3.3. Tipo de molécula orgânica	38
3.4. Condições dos ensaios e inibidores produzidos	41
3.5.1. Condições dos ensaios: tempo, temperatura e concentrações de inibidor e de HCl.....	41

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
4.1. Materiais	49
4.2. Síntese dos Inibidores	52
4.3. Caracterização dos inibidores	55
4.3.1. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho (FTIR)	55
4.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H-NMR)	55
4.5. Ensaio gravimétrico	56
4.5.1. Avaliação de aditivos	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Síntese dos Inibidores	60
5.2. Caracterização dos Inibidores	60
5.2.1. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho (FTIR)	61
5.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H-RMN)	64
5.3. Ensaio gravimétrico	67
5.3.1. Avaliação de aditivos	71
5.3.2. Modelo de Arrhenius	73
5.3.3. Modelos de Adsorção	75
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
7. SUGESTÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A – TABELA DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	90
APÊNDICE B – MODELOS DE ADSORÇÃO ISOTÉRMICOS (45°C).....	92
APÊNDICE C – LISTA DE ARTIGOS UTILIZADOS NA PROSPECÇÃO.....	97

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A corrosão permanece um sério problema na indústria, visto que o aço é um material utilizado na maioria dos setores industriais. Ela gera um custo da ordem de bilhões de dólares a cada ano (MOKHTAR *et al.*, 2019). Estudos indicam que a corrosão nos países industrializados é responsável por gerar gastos de cerca de 3 a 4% do PIB, onde estima-se que entre 25 e 30% desse total poderia ser evitado com o uso de tecnologias de prevenção e controle da corrosão (REVIE e UHLIG, 2008). Em um estudo sobre os custos da corrosão nos EUA, realizado entre 1999 e 2001, verificou-se que o custo direto da corrosão estimado foi da ordem de 276 bilhões de dólares, aproximadamente 3,1% do PIB do país (KOCH *et al.*, 2002). No Brasil, estes custos atingem cerca de 4% do PIB, ou o equivalente a 236 bilhões de reais em 2015, segundo estudo da IZA (*International Zinc Association*) com apoio da USP – SP (FATOR BRASIL, 2016).

O aço carbono é o material de engenharia mais utilizado em função de suas boas propriedades mecânicas e baixo custo. Ele é usado em diversas aplicações industriais como transporte, processos químicos, produção e refino do petróleo, tubulações e construção. A exposição do aço carbono a condições variáveis e severas como temperatura e pH podem alterar a taxa de corrosão do material (OUICI *et al.*, 2017).

Diferentes tipos de aço são utilizados como materiais base para construção de tubulações, tubos e conexões. Tipos de aço como API-5L X70, X80, X60, API-5CT J55, N80-P110 e K55 têm sido amplamente empregados como tais materiais base, e a diferença entre eles é o teor relativo de elementos na liga (ZHANG *et al.*, 2019).

Entre os métodos de proteção contra corrosão, o uso de inibidores é uma prática comum e eficiente, especialmente em meios ácidos (OUICI *et al.*, 2017). Normalmente, o inibidor de corrosão é adicionado ao meio de forma a controlar a taxa de corrosão na estrutura metálica. Entre os compostos orgânicos, os compostos aromáticos heterocíclicos contendo átomos de N, S, O, P e elétrons π apresentam alto potencial para serem inibidores de corrosão. Inibidores orgânicos comuns são da família das amidas, iminas (bases de Schiff), imidazolininas, nitrogênios quaternários, aminas polioxialquiladas, sais de moléculas nitrogenadas com ácidos carboxílicos ou nitrogênios heterocíclicos (FARAHATI *et al.*, 2019; SOLOMON *et al.*, 2019).

Iminas ou bases de Schiff são compostos orgânicos contendo ligações C=N, que formam um complexo intermediário com íons metálicos através de bandas de coordenação (LIANG, *et al.*, 2019). Iminas são intermediários comuns em vários processos biológicos. O aminoácido alanina, por exemplo, é metabolizado no corpo humano por reação com o aldeído piridoxal-5-fosfato (PLP), um derivado da vitamina B6, para formar uma base de Schiff que é em seguida degradada (MCMURRY, 2012).

Iminas apresentam precursores de baixo custo e rota química de síntese relativamente simples. A alta pureza e baixa toxicidade tornaram os estudos de síntese e estruturas de novas bases de Schiff interessantes. Nos últimos anos, esforços extensos têm sido feitos, tanto na área acadêmica quanto na indústria, para se desenvolver bases de Schiff com potencial anticorrosivo, devido a sua estabilidade térmica, habilidade de complexação e propriedades semicondutoras (ELEMIKE *et al.*, 2017).

Há três grandes grupos de bases de Schiff que podem ser utilizadas como inibidores de corrosão em aço carbono: bases de Schiff de complexação, bases de Schiff heterocíclicas e bases de Schiff a base de anilina. Estudos prévios mostram que inibidores imínicos tem excelentes rendimentos de adsorção em aço carbono e previnem corrosão devido à formação de uma camada densa protetora na superfície metálica (LIANG *et al.*, 2019).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi de sintetizar três bases de Schiff:

- (a) SB1 – N,N-dimetil-4-(fenilimino)metil-anilina;
- (b) SB2 – N,N-dimetil-4-(2-metil-fenilimino)metil-anilina; e
- (c) SB3 – 4-(4-etilfenilimino)metil-N,N-dimetil-anilina;

e avaliar seus respectivos potenciais como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de ácido inorgânico.

1.2.2. Objetivos específicos

- I. Realizar estudo de prospecção tecnológica sobre inibidores de corrosão em meio ácido, com foco em inibidores de corrosão imínicos para aço carbono em meio de HCl de forma a avaliar o panorama tecnológico atual. Analisar parâmetros adotados nos ensaios de corrosão, seus resultados e conclusões;
- II. Sintetizar e caracterizar as três bases de Schiff por Espectroscopia de Absorção Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN);
- III. Avaliar o efeito da temperatura e da concentração dos três inibidores na taxa de corrosão do aço carbono por ensaios gravimétricos, bem como de aditivos na formulação inibidora;

1.3. Estruturação do Trabalho

Este trabalho está estruturado em 8 partes: 1. Introdução e objetivos, já apresentados; 2. Revisão bibliográfica sobre fundamentos do tema; 3. Prospecção tecnológica em bases de dados de artigos científicos; 4. Metodologia experimental; 5. Resultados e discussão; 6. Considerações finais; 7. Sugestões para continuidade do trabalho e, finalmente, 8. Referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho. Após as referências são apresentados também três apêndices (A, B e C): o primeiro apresenta uma tabela de propriedades físico-químicas dos principais compostos envolvidos na parte experimental; o segundo apresenta modelos de adsorção produzidos a partir dos resultados; e o terceiro lista detalhadamente os artigos utilizados na prospecção tecnológica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado o atual estado da arte acerca dos temas principais deste trabalho, tais como: materiais metálicos (ênfase em aço carbono), corrosão (tipos, mecanismos, meios corrosivos, técnicas de avaliação da corrosão); inibidores de corrosão, suas classificações e avaliação; aditivos e formulações inibidoras e bases de Schiff (características, síntese e aplicações como inibidores de corrosão).

2.1. Materiais Metálicos

Segundo Callister (2008), os materiais sólidos são agrupados em três grandes grupos principais: metais, cerâmicos e polímeros, tomando-se como bases principais a composição química e estrutura atômica. Ademais, há outros três grupos de materiais importantes na engenharia: compósitos, semicondutores e biomateriais.

Os metais, normalmente compostos de combinações de elementos metálicos, possuem muitos elétrons deslocalizados em sua estrutura, o que garante suas propriedades características, tais como excelentes conduções de eletricidade e calor, e a não transparência à luz visível. Além disso, os metais são altamente resistentes, e ainda assim deformáveis, o que justifica seu uso extenso em aplicações estruturais.

As ligas ferrosas, aquelas na qual o ferro é o constituinte principal, são produzidas em maior quantidade do que qualquer outro tipo de liga, sendo importantes principalmente como materiais de construção de engenharia. A desvantagem majoritária de muitas ligas ferrosas é a susceptibilidade à corrosão (CALLISTER, 2008). A Figura 1 esquematiza a classificação para as diversas ligas ferrosas.

2.1.1. Aço-carbono

Chiaverini (2005) define aço como “[...] a liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação”. O limite inferior, 0,008% C, corresponderia à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente, e o limite superior, de 2,11% C, à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro à 1148°C.

Segundo Callister (2008), os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações baixas de outros elementos de liga. De todos os sistemas de ligas binárias, o sistema ferro-carbono é possivelmente o mais importante. As concentrações de carbono dos aços costumam variar entre 0,25 e 2,4%p. A Figura 2 mostra o diagrama de fases do sistema ferro-carbono.

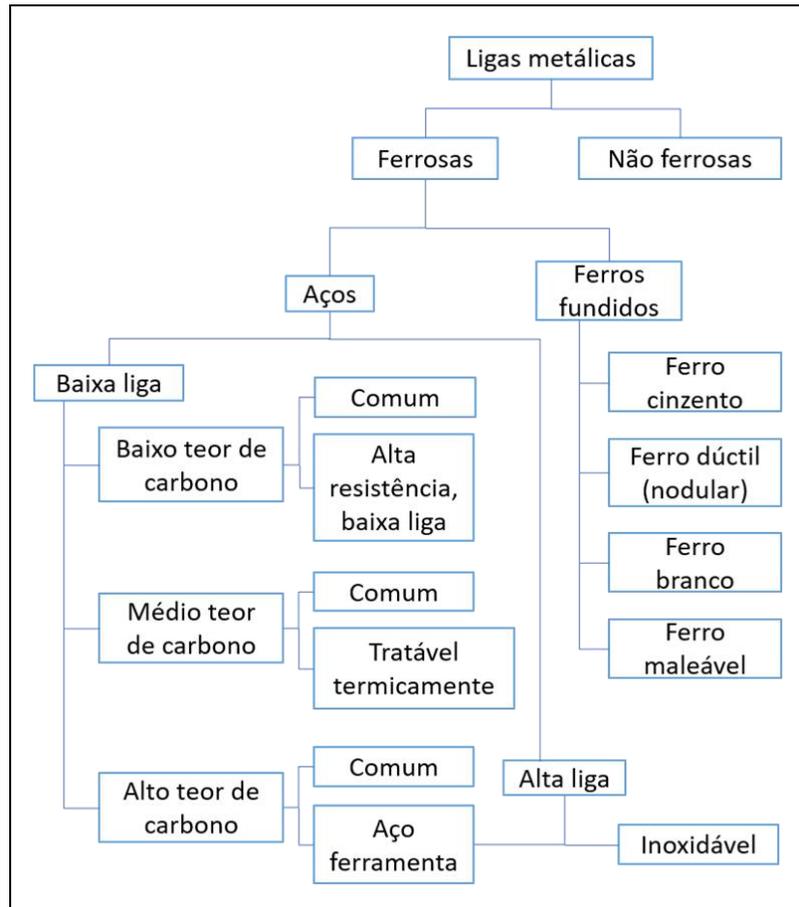


Figura 1: Esquema de classificação das ligas ferrosas. Fonte: Adaptado de CALLISTER (2008).

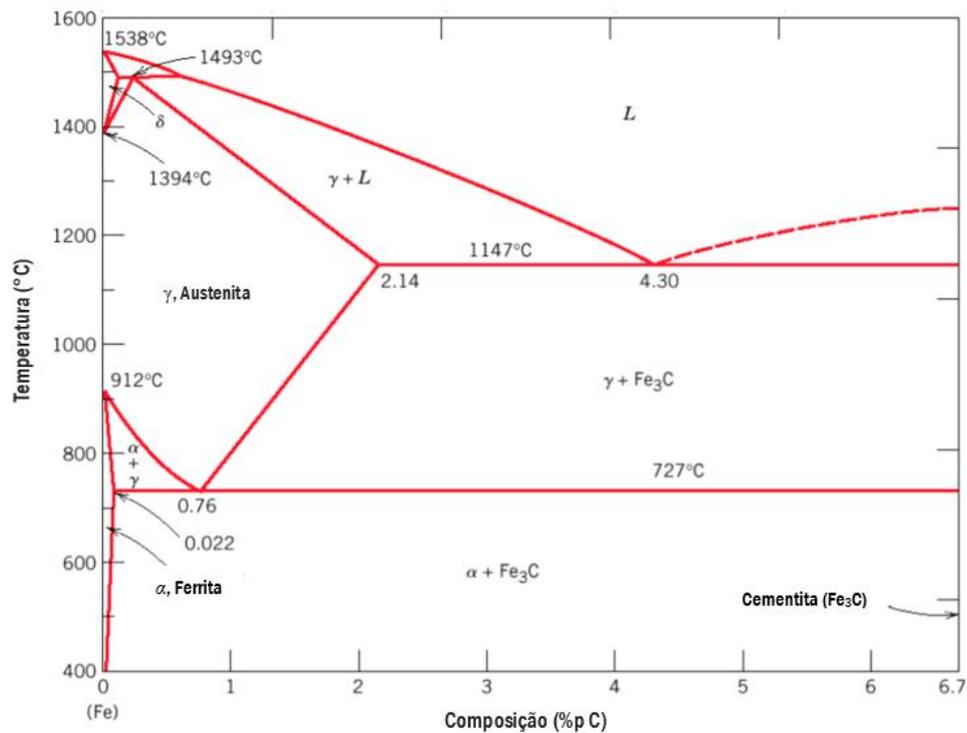


Figura 2: Diagrama de fases do sistema Fe-Fe₃C (ferro-carbeto de ferro). Fonte: Adaptado de MSE 300 Materials Laboratory Procedures – University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering.

As propriedades mecânicas do aço-carbono são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente inferior a 1%p. Como o carbono se apresenta em quantidade bastante superior aos outros elementos, ele exerce forte influência nas propriedades mecânicas do aço, tornando-se necessária a descrição do seu teor na identificação (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 2005).

Os aços constituem a categoria de material metálico mais utilizada, principalmente porque podem ser fabricados com relativo baixo custo e em grandes quantidades, com especificações muito precisas. Eles também fornecem uma ampla variedade de propriedades mecânicas, como limites de escoamento, limites de resistência à tração e ductilidade (ASM, 2009).

O desempenho dos aços depende das propriedades associadas às suas microestruturas, ou seja, arranjos, frações de volume, tamanhos e morfologias das várias fases que constituem uma seção macroscópica de aço, com uma determinada composição em uma determinada condição processada. Como todas as fases dos aços são cristalinas, as microestruturas do aço são formadas por vários cristais, às vezes por até três ou quatro tipos diferentes. Estes cristais são fisicamente misturados por solidificação, mudanças de fase no estado sólido, deformação a quente, deformação a frio e tratamento térmico. Cada tipo de microestrutura e o produto em si são desenvolvidos visando faixas de propriedades características, através de rotas de processos específicas que controlam e exploram tais mudanças microestruturais (ASM, 2009).

Alguns aços mais comuns são classificados de acordo com a sua concentração de carbono, quais sejam, com baixo, médio e alto teor de carbono. Os aços comuns contêm apenas concentrações residuais de impurezas além do carbono e um pouco de manganês. No caso de aços-liga, mais elementos são adicionados intencionalmente em concentrações específicas (CALLISTER, 2008).

Dentre os diferentes tipos de aço, os que são produzidos em mais larga escala são os de baixo teor de carbono, que contêm geralmente menos que 0,25%p C e não respondem a tratamentos térmicos, com o objetivo de formar martensita. Os aços com médio teor de carbono possuem concentrações de carbono entre aproximadamente 0,25 e 0,60%p. Os aços de alto teor de carbono apresentam teores de carbono entre 0,60 e 1,4%p. São os aços mais duros, mais resistentes, entretanto, menos dúcteis dentre os tipos de aço. Apesar das ligas de aço serem capazes de conter até 2,14%p de carbono, na prática este teor não costuma exceder 1,0%p. (CALLISTER, 2008).

2.1.1.1. API P110

O aço carbono P110 é classificado pela norma API 5CT (2005). Trata-se de um aço de baixo ou médio teor de carbono utilizado em poços de petróleo profundos. Em termos de composição química, a norma define os teores máximos de P e S, sendo 0,020%p para o fósforo e 0,010%p para o enxofre. Essa norma também define outros limites e critérios, como determinadas propriedades mecânicas, tais como a tensão de escoamento e resistência à tração, além de outras especificações que variam conforme a aplicação do aço.

A Tabela 1 indica alguns valores de taxa de corrosão encontrados na literatura para aço carbono em meio de HCl 1,0 M, por meio de ensaios gravimétricos.

Tabela 1: Valores de taxa de corrosão uniforme (CR) para ligas de aço-carbono obtidas por meio de ensaios gravimétricos em meio de HCl 1,0 M (Elaboração própria).

Referência	Tempo de imersão (h)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)
Heydari <i>et al.</i> , 2018	16	25	12,94
Messali <i>et al.</i> , 2018	6	30	12,48
Shahabi <i>et al.</i> , 2019	6	25	9,48
Guimarães <i>et al.</i> , 2020	2	25	10,17
Suhasaria <i>et al.</i> , 2020	6	20	12,53

2.2. Corrosão

Segundo Gentil (2011), a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do ambiente, vinculada ou não a esforços mecânicos. Os problemas de corrosão são frequentes e geram grandes perdas econômicas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, naval, de construção civil, automobilística, meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário, e entre outros.

A corrosão é definida por Saji e Umoren (2020) como a destruição dos metais ou ligas pelo ambiente circundante. A corrosão úmida/aquosa é a forma predominante, que ocorre quando o metal entra em contato com um líquido condutor, geralmente a água. Ela ocorre se uma célula eletroquímica se formar, com um anodo, um catodo, uma conexão para o transporte de elétrons (via metálica) e um eletrólito.

Para manter os metais protegidos contra a corrosão, há necessidade de uma parcela adicional de energia, a qual pode ser aplicada de diversas formas, dependendo das condições de emprego do metal. Essa energia adicional pode ser fisicamente representada por revestimentos protetores, inibidores de corrosão, proteção catódica ou proteção anódica (GENTIL, 2011).

2.2.1. Mecanismos de corrosão

Os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e obedecem a princípios bem estabelecidos (GENTIL, 2011). Átomos metálicos estão presentes na natureza na forma de compostos químicos (ex. minerais). A mesma quantidade de energia requerida para extrair estes metais de seus respectivos minerais é gerada durante as reações químicas que produzem a corrosão. A corrosão, nesse contexto, retorna o metal a seu estado combinado em compostos químicos que são semelhantes ou mesmo idênticos aos minerais dos quais foram extraídos (JONES, 1996).

Por se tratar de uma reação de superfície, a corrosão pode ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim, a velocidade de corrosão do metal. Quando o produto de corrosão pode ser removido, a velocidade de corrosão não deverá sofrer diminuição com o tempo. Esse caso ocorre quando se formam produtos de corrosão solúveis ou quando os produtos de corrosão são formados em locais que se situam entre as áreas que sofreram e as que não sofreram a ação do meio corrosivo (GENTIL, 2011).

Para que ocorra o processo corrosivo, todos os componentes da célula eletroquímica devem estar presentes. No anodo da célula eletrolítica, o metal ou liga metálica em questão, ocorre a reação de oxidação, em que os átomos de metal na superfície perdem um ou mais elétrons e tornam-se íons positivamente carregados (cátions) ou um íon metálico muda para um estado de valência mais alta. Ou seja, há um aumento do número de oxidação do metal e perda de elétrons. Analogamente, no catodo (o meio corrosivo em questão), ocorre a reação de redução, que consiste no ganho de elétrons por uma dada espécie química, com diminuição algébrica do número de oxidação (SAJI e UMOREN, 2020).

A combinação das semirreações de oxidação e redução, balanceadas, de forma que não apareçam elétrons livres resultantes, e somadas, compõem a reação global de oxirredução. Isto porque, sendo o processo de oxirredução simultâneo, o número de elétrons perdidos pelo redutor deve ser igual ao número de elétrons ganhos pelo oxidante (GENTIL, 2011).

Segundo Gentil (2011), a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e seu conhecimento é de extrema importância no estudo dos processos corrosivos. Tais formas de corrosão são apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se classificar a corrosão segundo a morfologia, mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque; e, a partir

de sua classificação, podem ser tomadas medidas adequadas de prevenção. Abaixo seguem alguns exemplos destas classificações:

- (a) **morfologia**: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, gráfitica, em torno de cordão de solda, empolamento por hidrogênio, entre outras;
- (b) **causas ou mecanismos**: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (gráfitica e dezincificação), empolamento ou fragilização por hidrogênio;
- (c) **fatores mecânicos**: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão e fragilização por hidrogênio;
- (d) **meio corrosivo**: atmosférica, pelo solo, microbiológica (biocorrosão), pela água do mar, por sais fundidos, etc.;
- (e) **visibilidade do ataque**: por pite, uniforme, alveolar (visíveis a olho nu); intergranular, transgranular (visíveis ao microscópio).

Segundo Saji e Umoren (2020), as formas mais frequentes de corrosão presentes no setor de petróleo e gás são: uniforme, galvânica, puntiforme (por pite) e intergranular. Muitas dessas formas de corrosão não ocorrem sozinhas, mas envolvem mecanismos que tem características que se sobrepõem. Além disso, ressalta-se o efeito do aumento da temperatura na intensificação da corrosão: os poços de petróleo profundos são tipicamente mais quentes (temperaturas maiores que 121°C). Alguns poços no Golfo do México atingem temperaturas de 260°C, e no Brasil, na faixa de 177 a 204°C (NASCIMENTO, 2018). Outra forma de corrosão importante e bastante frequente na indústria petrolífera é a biocorrosão. É uma das principais responsáveis pelos vazamentos de óleo, e tem sido o foco de pesquisas pelo setor visando solucionar e controlar este problema na produção, na estocagem e no transporte de gás e petróleo. A corrosão microbiana em tubulações depende da manutenção, tipo de material que passa pelas tubulações (água ou outros materiais), temperatura, pH, luminosidade, concentração de carbono e nitrogênio orgânico total. Neste processo, os micro-organismos aeróbios e/ou anaeróbios, crescem de forma individual e produzem biofilmes com seus produtos metabólicos, que corroem os materiais (CARDOSO, 2012).

A corrosão uniforme, Figura 3(A), é a forma mais comum de corrosão e consiste em um ataque químico ou eletroquímico que ocorre com intensidade uniforme na superfície exposta e geralmente deixa um depósito. O metal perde espessura e eventualmente falha. A corrosão por pite, Figura 3(B), é uma das formas de corrosão mais destrutivas e enganosas, juntamente com as corrosões intergranular e transgranular. Consiste numa forma de corrosão intensa e localizada (de 10 a 100 vezes mais intensa que a corrosão uniforme), e as falhas geradas ocorrem frequentemente de forma repentina. Trata-se de um ataque extremamente localizado que resulta em orifícios no metal. Os pites podem ter grande variedade de formas e distribuição, como diâmetro pequeno ou grande, isolado ou conectado, bem como profundidade leve ou elevada (SAJI e UMOREN, 2020).

A norma ASTM G46 (2018) apresenta diferentes formas de corrosão por pites. Em alguns processos corrosivos, pode ocorrer dificuldade de caracterizar se as cavidades formadas estão sob a forma de placas, alvéolos ou pites. Entretanto, deve-se considerar que a importância maior é a determinação das dimensões dessas cavidades, a fim de se verificar a extensão do processo corrosivo. No caso dos pites, é aconselhável considerar o diâmetro e a profundidade, podendo-se medir tais valores por microscopia. No mecanismo de corrosão por pite, a formação do pite é inicialmente lenta, entretanto, uma vez formado, há um processo auto catalítico que produz condições para um contínuo crescimento do pite (GENTIL, 2011).



(A)



(B)

Figura 3: Formas de corrosão em uma superfície metálica (ilustrações). Em (A), corrosão uniforme; em (B), corrosão por pite. Elaboração própria.

2.2.2. Meios corrosivos

Dentre os ambientes corrosivos mais frequentemente encontrados, destacam-se: a atmosfera, águas naturais, soluções aquosas, solos e produtos químicos (ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos); e, em menor escala, alimentos, solventes orgânicos, madeiras e plásticos. Em equipamentos utilizados em processos químicos, deve-se levar em consideração a deterioração do material metálico do equipamento e a contaminação do produto químico. Os fatores que influenciam o meio de corrosão químico podem ser bem complexos, entre eles destacam-se a pureza do metal, contato entre metais distintos, natureza da superfície metálica, composição e concentração do produto químico, temperatura e aeração (CALLISTER, 2008; GENTIL, 2011).

Segundo Coelho (2005), trabalhos realizados com o objetivo de avaliar inibidores de corrosão em meios de ácidos inorgânicos (como HCl, HF e H₂SO₄) superaram consideravelmente a quantidade de trabalhos cujo foco de estudo são inibidores de corrosão em meios de ácidos orgânicos (ácidos mais fracos). Por outro lado, o HF pode ser inibido pelos mesmos compostos utilizados para o HCl, para soluções de concentrações de HF entre 0,5 e 10% p/v (SCHIMITT, 1994 *apud* COELHO, 2005). Os melhores inibidores para aço-carbono em meio de ácido fluorídrico, são compostos orgânicos contendo S com um par de elétrons livres. Nesse contexto, o dibenzilsulfóxido é o mais aconselhado pelo fato dele estimular pouco a difusão e a permeabilidade do hidrogênio no metal (TRABANELLI, 1994 *apud* COELHO, 2005).

Neto (2017) avaliou rejeitos de *Paullinia cupana* (guaraná) como inibidor de corrosão para aço carbono em meios de HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M. Observou-se, no estudo, que o meio ácido, HCl e H₂SO₄, a temperatura e a concentração do inibidor são os fatores que mais afetam a corrosão, além do tempo de ensaio e do tipo de aço utilizado. Os valores de eficiência obtidos nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos indicaram que o casquilho de guaraná, o rejeito estudado como inibidor, não apresentou boa performance no meio de ácido sulfúrico, dada a baixa eficiência para este meio em comparação com o meio de HCl (66,47% e 89,03%). A caracterização por FTIR dos compostos presentes nos meios ao longo do tempo indicou que esta diferença é devida à oxidação de compostos orgânicos que atuam como inibidores pelo ácido sulfúrico, gerando subprodutos que não geram inibição. Isto não foi observado nos espectros para o meio de HCl. Este fato ajudou a explicar o porquê do fator “meio ácido”, analisado por método estatístico, foi a variável de maior significância no processo, uma vez que foi principalmente a oxidação química dos inibidores ao longo do ensaio no meio de H₂SO₄ que acarretou elevada diferença nos resultados.

2.2.3. Taxa de corrosão

2.2.3.1. Taxa de corrosão uniforme

Segundo Gentil (2011), para se caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão, são realizados ensaios de corrosão. Nesse contexto, com o intuito de mitigar conclusões errôneas, satisfazer exigências de reprodutibilidade e visando dar certa uniformidade à execução dos ensaios de corrosão, criaram-se especificações detalhadas para este processamento.

De acordo com Rocchini (2002), a avaliação da eficiência de um inibidor exige determinações cuidadosas das taxas de corrosão. O método gravimétrico, baseado na perda de massa de uma amostra de material, provê informações confiáveis de valores médios da taxa de corrosão do material. Os métodos eletroquímicos, que podem fazer uso de corrente contínua ou alternada, fornecem taxas de corrosão praticamente instantâneas, de forma que é possível detectar comportamentos anormais que influenciam na resistência à corrosão do material investigado. Entretanto, os ensaios eletroquímicos exibem, em geral, menor reprodutibilidade.

A norma ASTM G-31 (2012) descreve procedimentos e fatores aceitáveis que influenciam testes de corrosão por imersão. Estes fatores envolvem a preparação dos corpos de prova, aparatos, condições de teste, métodos de limpeza dos espécimes, avaliação dos resultados e cálculo e relato das taxas de corrosão. A norma também enfatiza a importância e necessidade de se reportar de forma padronizada as informações e resultados obtidos.

Após a limpeza do corpo de prova conforme a norma ASTM G1 (2017), verifica-se a perda de massa, após o ensaio de corrosão, subtraindo-se do seu peso original o peso após o ensaio. Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e pelo tempo de exposição, essas variáveis são empregadas no cálculo da taxa de corrosão.

A taxa de corrosão uniforme (TC, ou *CR*, em inglês – *corrosion rate*) é um parâmetro importante da corrosão. Ela pode ser calculada conforme a Equação 1 (ASTM G-31, 2012):

$$CR = \frac{KW}{\rho At} \quad (1)$$

onde *W* representa a perda de massa após um tempo de exposição equivalente a *t*; ρ e *A* representam, respectivamente, a densidade e a área total do corpo de prova durante no ensaio, e *K* é uma constante que depende do sistema de unidades utilizado. A taxa de corrosão é expressa em termos de milésimos de polegadas por ano (mpa, ou *mpy*, em inglês) ou milímetros por ano (mm/ano, ou *mm/y*, em inglês). Mais especificamente, *t* é o tempo de exposição com precisão de 0,01 h, *A* é a área em cm², com precisão de 0,01 cm², *W* é a perda de massa em

gramas, com precisão de 1 mg e ρ é a densidade do material, em g/cm³. A Tabela 2, adaptada da referida norma, indica alguns dos valores de K a serem adotados conforme a unidade desejada para a taxa de corrosão.

Inicialmente, os corpos de prova estão limpos e livres de filmes protetores que podem potencialmente promover proteção à corrosão. A taxa de corrosão de um corpo de prova pode ser maior nos primeiros dias de exposição ao meio corrosivo que após cerca de um mês de exposição. Quando nenhum inibidor de corrosão é adicionado ao meio intencionalmente para promover inibição da corrosão, um filme protetor contendo óleos, carbonatos, óxidos e sulfetos podem se formar na superfície do metal e retardar a taxa de corrosão naturalmente. Em alguns sistemas, entretanto, a taxa de corrosão tende a aumentar com o aumento do tempo de exposição. Pites por vezes se iniciam após certo “período de incubação”. A corrosão usualmente se torna severa apenas após o corpo de prova ser exposto por tempo suficiente para que ocorra a formação de depósitos (NACE, 2005).

Tabela 2: Valores da constante K conforme a unidade desejada para a taxa de corrosão uniforme (Adaptada de ASTM G-31, 2012).

Unidade da taxa de corrosão uniforme	Constante K
Milésimos de polegada por ano (mpy)	$3,45 \times 10^6$
Polegadas por ano (ipy)	$3,45 \times 10^3$
Milímetros por ano (mm/y)	$8,67 \times 10^4$

2.2.3.2. Taxa de corrosão localizada

A corrosão por pite é usualmente avaliada conforme a norma ASTM G-46 (2018), que recomenda que este tipo de corrosão seja caracterizado pela densidade dos pites, seus tamanhos e pela taxa de penetração do pite. O procedimento tradicional de caracterização da corrosão puntiforme é realizado por meio de microscopia ótica e exige a determinação destes três parâmetros separadamente.

A densidade dos pites é determinada pelo número de pites por unidade de área da superfície, onde, através de técnicas de microscopia ótica, conta-se o número de pites existentes em uma dada área do corpo de prova; O tamanho do pite é representado por sua área de abertura; E a taxa de corrosão por pite é a taxa de crescimento de sua profundidade (com base no pite mais profundo ou na média dos dez pites mais profundos).

2.2.4. Inibidores de corrosão

Jones (1996) define inibidores de corrosão como compostos químicos que se depositam sobre a superfície de um metal exposto a um ambiente corrosivo. O inibidor forma um filme uniforme, que, como um revestimento, age como uma barreira física contra a corrosão, onde algumas poucas monocamadas são frequentemente suficientes para diminuir a reatividade da superfície metálica e reduzir a taxa de corrosão do metal.

Segundo Gentil (2011), um inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. A aplicabilidade de inibidores deve ser avaliada considerando-se, fundamentalmente, quatro aspectos, dentre eles:

- (a) **as causas da corrosão no sistema**, a fim de verificar se o problema de corrosão pode ser solucionado com o uso de inibidores;
- (b) **o custo de sua utilização**, para verificar se excede ou não o custo de perdas originadas pelo processo corrosivo;
- (c) **as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem utilizados**, a fim de verificar sua compatibilidade com o processo e materiais metálicos usados; e
- (d) **as condições adequadas de adição e controle do inibidor no meio**, para fins de evitar efeitos indesejáveis, como formação de espuma, formação de grandes depósitos de fosfatos, silicatos ou carbonatos de cálcio, que podem dificultar trocas térmicas (em caldeiras, por exemplo), efeitos tóxicos do inibidor, e reações entre moléculas do inibidor ou com contaminantes presentes no meio, formando-se produtos insolúveis e reduzindo o efeito inibidor.

De certa forma, um inibidor forma uma cobertura de proteção *in situ*, por reação da solução com a superfície corrosiva. Um composto inibidor em concentrações baixas, porém críticas, é capaz de reduzir a corrosividade do meio. A inibição de corrosão é reversível, e uma concentração mínima de inibidor deve estar presente no meio de forma a manter a estabilidade do filme inibidor na superfície. Um efeito sinérgico entre inibidores é frequentemente observado ao utilizar diferentes inibidores, onde misturas são uma escolha comum para formulações comerciais. Misturas especiais são exigidas quando duas ou mais ligas estão

presentes no mesmo sistema e também para se garantir o nível de inibição exigido para aplicação industrial (JONES, 1996).

Os inibidores podem ser classificados, segundo Gentil (2011), quanto à composição, como orgânicos ou inorgânicos e quanto ao seu comportamento, como anódicos, catódicos ou de adsorção.

2.2.4.1. Inibidores anódicos

Inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação que ocorre no anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica. Exemplos de substâncias que agem como inibidores anódicos são hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos, uma vez que reagem com os íons M^{n+} produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora, como os hidróxidos (GENTIL, 2011).

2.2.4.2. Inibidores catódicos

Inibidores catódicos atuam reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade do catodo, produzindo compostos insolúveis que envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição acarreta acentuada polarização catódica. Exemplos de inibidores catódicos são sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel, pois os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formam hidróxidos insolúveis na área catódica, cessando o processo corrosivo (GENTIL, 2011).

2.2.4.3. Inibidores de adsorção

Inibidores de adsorção são aqueles que funcionam formando películas protetoras sobre áreas anódicas ou catódicas do metal, interferindo com a ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que permitem ligação aos metais por adsorção, principalmente do tipo química, como coloides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de S, N, O e P, como aldeídos, aminas e derivados, entre outros. Estes inibidores tem eficiência bastante variada para diferentes ligas, uma vez que seu principal mecanismo de adsorção à superfície do metal é o de quimiossorção (GENTIL, 2011; JONES, 1996).

Os inibidores de adsorção diminuem as reações eletroquímicas que estão envolvidas no processo de corrosão do metal, retardando tanto as reações anódicas, de dissolução do metal,

quanto as catódicas, das espécies presentes no meio corrosivo. As camadas protetoras geradas pelos inibidores são afetadas por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor, temperatura do sistema, tipo de substrato para adsorção e a composição do fluido do sistema. Os inibidores de adsorção são eficazes mesmo em pequenas concentrações (GENTIL, 2011).

A eficiência de um inibidor orgânico pode ser aumentada pelo aumento do tamanho da molécula, da assimetria da sua estrutura, do peso molecular e da densidade eletrônica. Estruturas moleculares que incluem anéis aromáticos, heteroátomos e insaturações são bastante utilizadas. O número e a variedade de inibidores orgânicos são imensos e as estruturas são geralmente complexas. Assim, a maioria das formulações orgânicas são produzidas empiricamente e são geralmente patenteadas ou protegidas (JONES, 1996).

2.2.4.4. Aplicação dos inibidores

Segundo Jones (1996), inibidores de corrosão apresentam uso favorável especialmente em sistemas de recirculação. Sistemas unidirecionais usualmente consomem grandes quantidades de inibidores para serem economicamente viáveis. A efetividade do inibidor é reduzida por aumento da corrosividade, concentração e temperatura da solução.

De acordo com Gentil (2011), são várias as possibilidades em que se recomenda o uso de inibidores como meio de controle da corrosão. Dentre alguns usos mais frequentes, estão:

(a) **Decapagem ácida:** para evitar que o ácido ataque o metal, à medida que este é decapado, adicionam-se inibidores de adsorção às soluções de decapagem, em geral, compostos orgânicos, que além de impedirem o desgaste do material, impedem a possibilidade de desprendimento de hidrogênio. Estes inibidores devem ser solúveis na solução de decapagem ou dispersos (coloides). Entre os exemplos destes inibidores, tem-se a tiourea e derivados, derivados aminados e álcool propargílico.

(b) **Limpeza química de caldeiras:** adicionam-se inibidores ao ácido clorídrico utilizado para solubilizar as incrustações calcárias, com o objetivo de evitar o ataque das tubulações pelo ácido. Com a eliminação do carbonato de cálcio aderido nas paredes dos tubos, poderia haver reação do ácido com o metal. Assim, os inibidores utilizados são, geralmente, derivados da tiourea ou derivados aminados.

(c) **Indústria petrolífera:** os inibidores são usados em grande escala, pois permitem o emprego de materiais metálicos de construção de menor custo. Assim, tubos de aço com 9% de Ni podem ser substituídos pelos de aço-carbono, os quais são menos dispendiosos. Nos poços de petróleo, a corrosão das hastes, bombas e tubulações pode ser reduzida pela adição de inibidores no óleo e na água, sendo usadas formulações à base de aminas graxas, ácidos graxos, imidazolininas e sais quaternários de amônio. Em tubulações para gasolina e querosene são usados inibidores orgânicos, como óleos sulfonados, e inorgânicos, como nitrito de sódio, para evitar a corrosão provocada pela água.

Outros focos de aplicação de inibidores de corrosão são: sistemas de refrigeração, tubos de condensadores, salmoura de refrigeração, sistemas de geração de vapor, tubulações de água potável, tubulações de cobre para água quente, solventes clorados, polimentos de metais, misturas anticongelantes, minerodutos, proteção de cobre, proteção de alumínio e proteção temporária de peças ou equipamentos de aço-carbono (GENTIL, 2011).

Dentre os diversos fatores e mecanismos que levam a falhas de tubos de caldeiras, a corrosão desponta como segunda maior causa raiz destas falhas, seguida de problemas de soldagem. O processo de falha por corrosão predominante nestes tipos de equipamentos, tanto nos tubos de água quanto nos de vapor, é a corrosão por fadiga, normalmente envolvida com a formação de trincas em pites agrupados, seguida de propagação da trinca até a falha final (FELIPE, 2015).

Muitos inibidores são comprovadamente tóxicos, como cromatos, arsênio, azóis, e regulações ambientais recentes tem limitado seus usos. Entretanto, os inibidores têm papel crítico em estratégias de controle de corrosão. Muitos são efetivos para mais de um tipo de liga, porém variáveis como pH e temperatura são geralmente únicas para um dado inibidor. Em outras palavras, um dado inibidor para uma liga pode ter efeito corrosivo em outras (JONES, 1996).

2.2.4.5. Eficiência dos inibidores

A eficiência de um inibidor de corrosão pode ser entendida como a redução relativa percentual na taxa de corrosão do sistema com inibidor em relação ao sistema sem inibidor. A eficiência é determinada pela Equação 2 (GENTIL, 2011):

$$\varepsilon (\%) = \frac{CR_0 - CR_i}{CR_0} \times 100 \quad (2)$$

onde ε (%) é a eficiência do inibidor, em porcentagem, CR_0 é a taxa de corrosão sem o uso de inibidor e CR_i a taxa de corrosão com uso de inibidor.

2.2.4.6. Aditivos

Um inibidor de corrosão orgânico sozinho normalmente não é efetivo para controle de corrosão. Apesar disso, a maior parte da literatura contempla avaliação de compostos inibidores isoladamente, o que não costuma ser suficiente para uma aplicação industrial. Desta forma, uma formulação inibidora adequada contendo aditivos como intensificadores, surfactantes, solventes e cossolventes se faz necessária (HORSUP *et al.*, 2010 *apud* FINŠGAR e JACKSON, 2003).

Desenvolver uma formulação eficiente não é uma tarefa trivial. Isto normalmente é feito determinando-se a eficiência individual de diversos compostos. Caso eles sejam eficientes sozinhos, são então utilizados para o desenvolvimento de misturas complexas. Assim, o objetivo é potencializar a eficiência do inibidor em uma formulação em comparação com sua ação isolada. Na maioria dos casos, o desenvolvimento da formulação é realizado por uma série de experimentos de tentativa e erro, adotando bases de conhecimento empíricas acerca da mistura. Ademais, devem ser levados em conta fatores como impacto ambiental (toxicidade dos componentes), custo, segurança e exigências técnicas. (HILL e ROMIJN, 2000; ROPITAL, 2009 *apud* FINŠGAR e JACKSON, 2003).

2.3. Bases de Schiff

Bases de Schiff, ou iminas são compostos orgânicos que contém ligações C=N, capazes de formar um complexo com íons metálicos. São, assim, compostos com boa aplicabilidade como inibidores de corrosão (PARSAEE *et al.*, 2018; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2014; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2016; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2017 *apud* LIANG *et al.*, 2019). Estes compostos foram introduzidos inicialmente pelo químico alemão Hugo Schiff, em seu trabalho publicado em 1864 (SIMÕES, 2011).

Há três tipos principais de inibidores de corrosão do tipo bases de Schiff utilizados para a proteção do aço carbono, todos apresentando boa eficiência de inibição contra a corrosão:

- (a) **de complexação**, que contempla as bases de Schiff capazes de formar complexos estáveis com vários metais de transição. A ligação C=N apresenta propriedades básicas e uma forte tendência a formar complexos com metais. Entretanto, a força da ligação C=N é insuficiente para, sozinha, formar complexos de coordenação. Desta forma, para formar compostos estáveis, é necessário que esta ligação tenha um outro grupo funcional próximo a um átomo de hidrogênio substituível, preferencialmente um grupo hidroxila (SIMÕES, 2011);
- (b) **heterocíclicas**; aquelas bases de Schiff produzidas a partir da condensação de aminas e compostos heterocíclicos; e
- (c) **à base de anilina**, que são as bases de Schiff produzidas a partir da condensação da anilina e um aldeído ou cetona.

Estudos prévios mostram que inibidores do tipo bases de Schiff apresentam excelente desempenho na adsorção à superfície do aço carbono e são capazes de prevenir a corrosão no material pela formação de uma camada protetora densa sobre a superfície (SINGH *et al.*, 2018; MISTRY, KIM e JAUHARI, 2016; ARJOMANDI *et al.*, 2018; ÖZDEMIR *et al.*, 2015 *apud* LIANG *et al.*, 2019).

2.3.1. Síntese de bases de Schiff

Segundo McMurry (2012), a adição nucleofílica é o tipo de reação mais comum para aldeídos e cetonas. Vários tipos de produtos podem ser obtidos por adições nucleofílicas. Bases de Schiff são produzidas quando aminas primárias se adicionam ao composto carbonílico, com eliminação de água do intermediário tetraédrico inicialmente formado, produzindo uma nova ligação dupla C=N.

A Figura 4 ilustra o mecanismo reacional para produção de uma base de Schiff. As bases são produzidas em uma reação reversível, catalisada por ácido, que se inicia com a adição nucleofílica da amina primária ao grupo carbonílico, seguido de transferência de um próton do nitrogênio para o oxigênio, formando uma carbinolamina. A protonação do oxigênio da carbinolamina pelo catalisador ácido promove então a perda de uma molécula de água, que produz um íon imínico. A perda de um próton do nitrogênio fornece o produto final e regenera o catalisador ácido (MCMURRY, 2012).

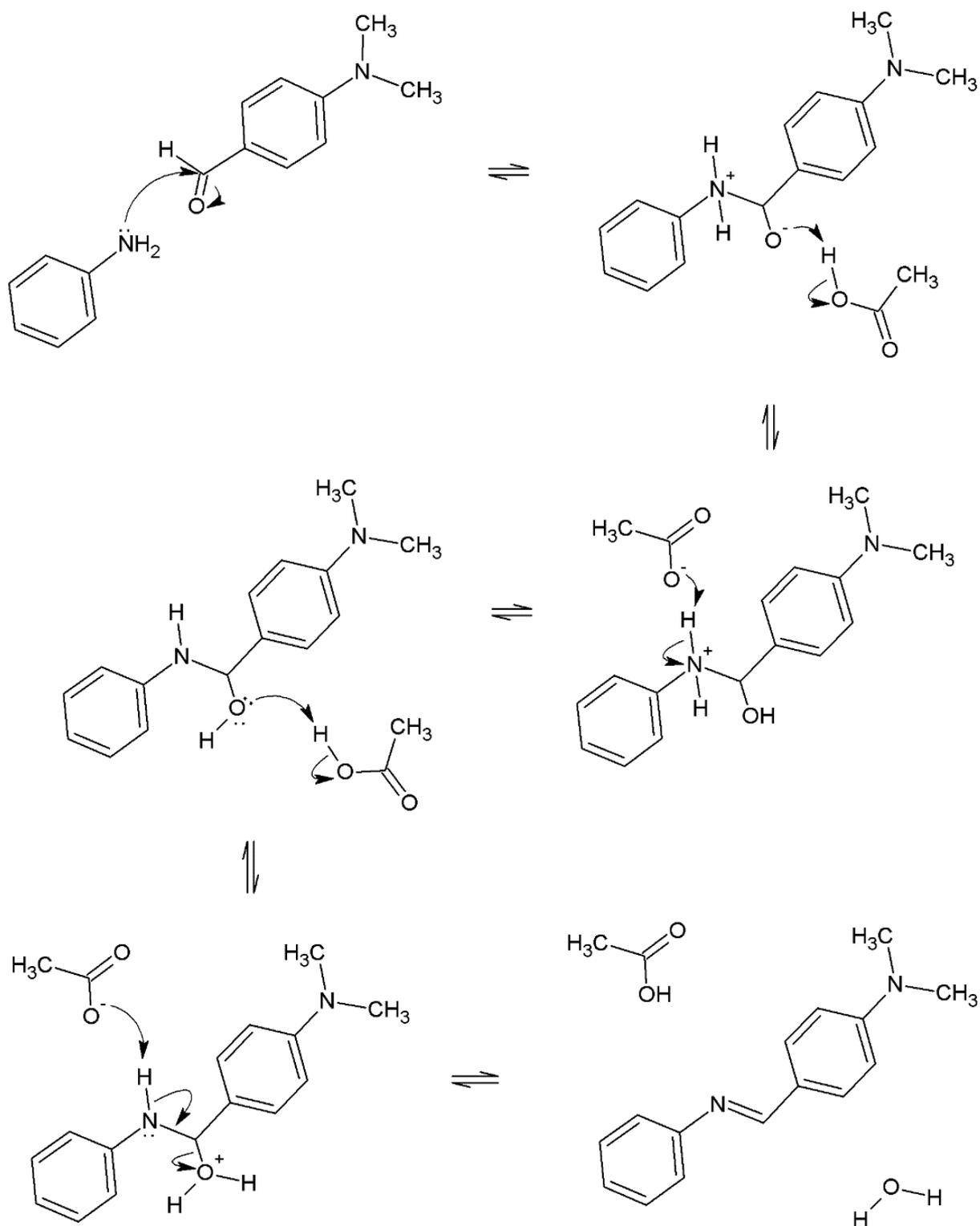


Figura 4: Mecanismo reacional de síntese de uma base de Schiff, N,N-dimetil-4-fenilamino-metilaniina (SB1), a partir da anilina e do 4-dimetilaminobenzaldeído, catalisada por ácido acético. A reação de condensação produz uma molécula de água e regenera o catalisador ácido (Elaboração própria).

2.3.2. Bases de Schiff como inibidores de corrosão

Entre vários tipos de inibidores orgânicos, compostos heterocíclicos contendo átomos de N, O e S, e anéis aromáticos demonstram alta atividade inibidora. Nesse contexto, um imenso interesse tem sido mostrado para bases de Schiff. A capacidade de adsorção dessas bases aumenta com a existência de ligações π , ligações conjugadas, e anéis aromáticos (DAOUD *et al.*, 2015 *apud* TEZCAN *et al.*, 2018).

Bases de Schiff são um dos inibidores orgânicos mais comuns não só por seu relativo baixo custo de síntese e simplicidade, mas também por sua baixa toxicidade (MESSALI *et al.*, 2018; SAHA e BANERJEE, 2018 *apud* ZHANG *et al.*, 2019). São inibidores de alto potencial para corrosão em aço carbono em meio ácido, uma vez que demonstram excelente atividade inibidora pelo fato do grupamento C=N apresentar, além de uma ligação π , um par de elétrons livres no átomo de N. Adicionalmente, por seu baixo custo, as bases de Schiff podem ser produzidas em larga escala, sendo assim, aplicáveis para objetivos comerciais (TEZCAN, YERLIKAYA, *et al.*, 2018).

3. PROSPECÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS

A prospecção de artigos científicos foi realizada com o intuito de mapear o que está sendo estudado e desenvolvido acerca do tema ao longo dos últimos anos. Foi realizada uma busca utilizando a base de dados *Science Direct (Elsevier)*, de acordo com a estratégia de busca descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Estratégia de pesquisa adotada e resultados obtidos¹ (Elaboração própria).

Palavras-chave utilizadas na busca	<i>(inhibitor OR inhibition) AND (corrosion OR corrosive) AND steel AND (HCl OR hydrochloric) AND Schiff</i>
Estratégia de pesquisa	Filtro por tipo de publicação: Artigos (<i>Research Articles</i>).
	Filtro por período de publicação: entre 2017 e 2020.
	Ordenação dos artigos: por relevância (<i>sorted by relevance</i>).
Triagem dos resultados	Triagem final dos 134 artigos encontrados na pesquisa por leitura dos títulos e resumos, selecionando 60 mais relevantes e dentro do tema.
Análise	Análise dos 60 artigos com base em classificações estratégicas.

Os 134 artigos encontrados na busca foram filtrados por leitura dos resumos, resultando em 60 artigos mais relevantes e dentro do tema do trabalho. Então, estes artigos foram utilizados para uma análise mais aprofundada. Esta análise envolveu classificar os artigos de acordo com alguns critérios de interesse, conforme enumerado a seguir. Lê-se “*Análise dos artigos por...*”:

- (a) Ano de publicação;
- (b) País de origem;
- (c) Tipo de molécula orgânica;
- (d) Inibidores e condições dos ensaios;

Os artigos selecionados na triagem envolveram necessariamente o estudo de inibidores de corrosão orgânicos – não necessariamente bases de Schiff, porém, majoritariamente –, para aço carbono, seja de baixo, médio ou alto teor de C em meio de HCl, independente da concentração. A tabela completa contendo os 60 artigos, autores, referências, *links*, e algumas informações extraídas dos mesmos está localizada no APÊNDICE C deste trabalho.

¹ Data da pesquisa na base de dados: 10 de julho de 2020.

3.1. Ano de Publicação

Os 60 artigos selecionados foram classificados por ano de publicação de forma a analisar a tendência da produção científica nesta linha de pesquisa nos últimos anos. A partir da Figura 5, verifica-se um aumento significativo no número de publicações entre os anos de 2018 e 2019, tendo sido esse o maior crescimento no período estudado. Vale ressaltar que o ano de 2020 não foi analisado em sua plenitude. Pode-se inferir, a partir de uma projeção anual das publicações entre 2017 e 2020, que se tenha até o final de 2020, uma superação do número de publicações acerca do tema em relação aos anos passados envolvidos na pesquisa.²

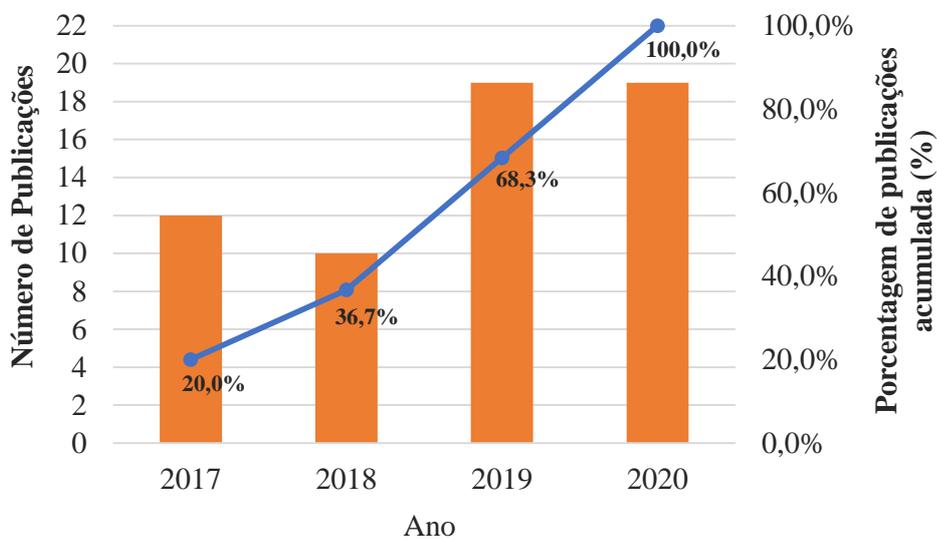


Figura 5: Classificação dos artigos científicos de acordo com o ano de publicação (Elaboração própria).

3.2. País de Origem

A Figura 6 exibe o gráfico de setores para o número de publicações por país de origem no período temporal analisado. A China desponta com o maior número de publicações acerca do tema, exibindo 16,7% das publicações, seguida de Índia, com 15,0% e Arábia Saudita, 11,7%. Conforme mostra a Figura 7, a maioria das publicações da China (60,0%) concentra-se no ano de 2019, ao passo que as publicações da Índia estão mais bem distribuídas ao longo dos últimos anos, sendo 2018 e 2020 os anos com mais publicações indianas. A Arábia Saudita só apresenta publicações do tema a partir de 2018, apresentando uma tendência de crescimento ao longo dos últimos anos, com ápice em 2020, com 57,1% das publicações do país no período.

² Tal proposição é demasiadamente incerta no momento. Em função da política de isolamento social que tem sido executada internacionalmente em função da pandemia da *covid-19*, a comunidade científica certamente está sendo afetada em termos de produção durante este ano, portanto, eleva-se a incerteza deste tipo de projeção.

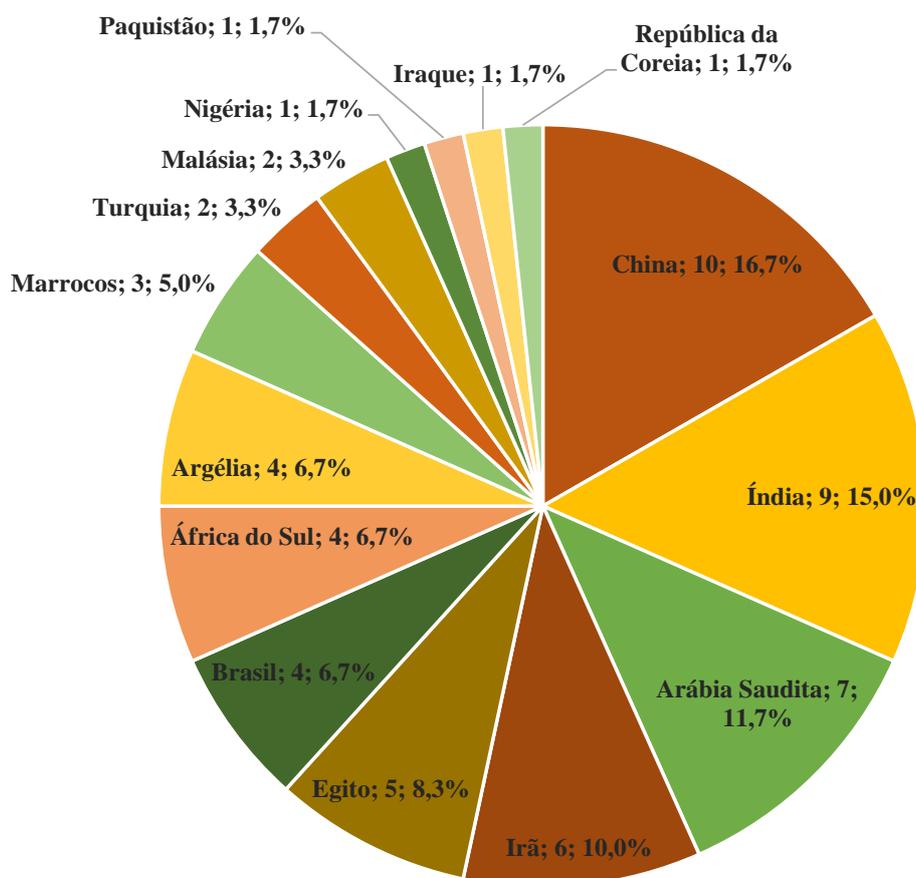


Figura 6: Classificação dos artigos quanto ao país de origem³ (Elaboração própria).

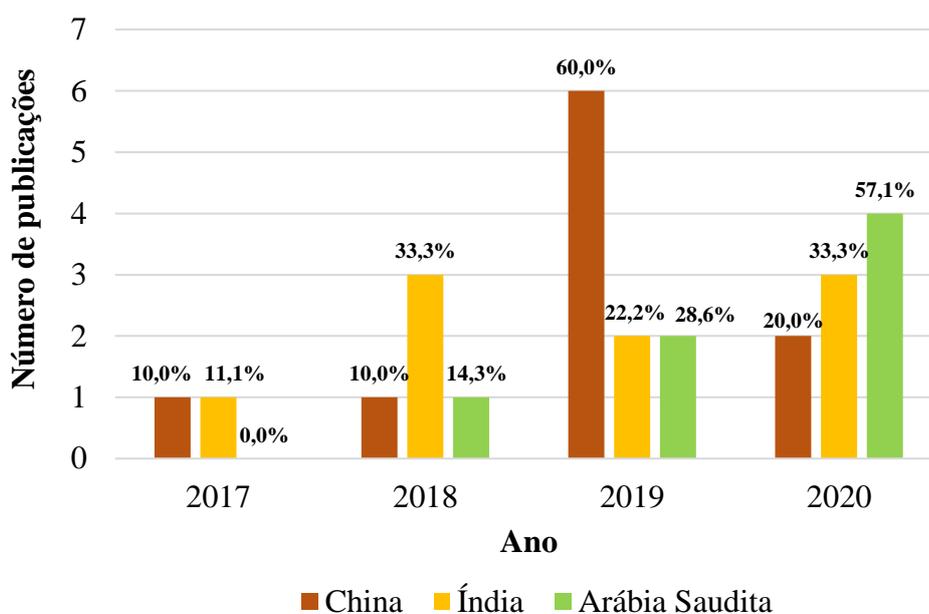


Figura 7: Publicações da China, Índia e Arábia Saudita ao longo dos anos analisados (Elaboração própria).

³ Com base no país do primeiro autor citado no artigo.

3.3. Tipo de molécula orgânica

Os artigos foram avaliados também quanto à estrutura química das moléculas inibidoras, agrupando-os quanto à presença de heteroátomos (N, S, O, Br, Cl) e quanto à aromaticidade. Um total de 120 inibidores foram estudados nos 60 artigos⁴.

O gráfico de setores, Figura 8, mostra que a maior parte dos compostos estudados (47,01%) são nitrogenados, oxigenados e aromáticos, seguidos de 11,97% dos compostos sendo nitrogenados, oxigenados, aromáticos e sulfurados, e em terceira maior ocorrência, inibidores somente nitrogenados e aromáticos (9,40%).

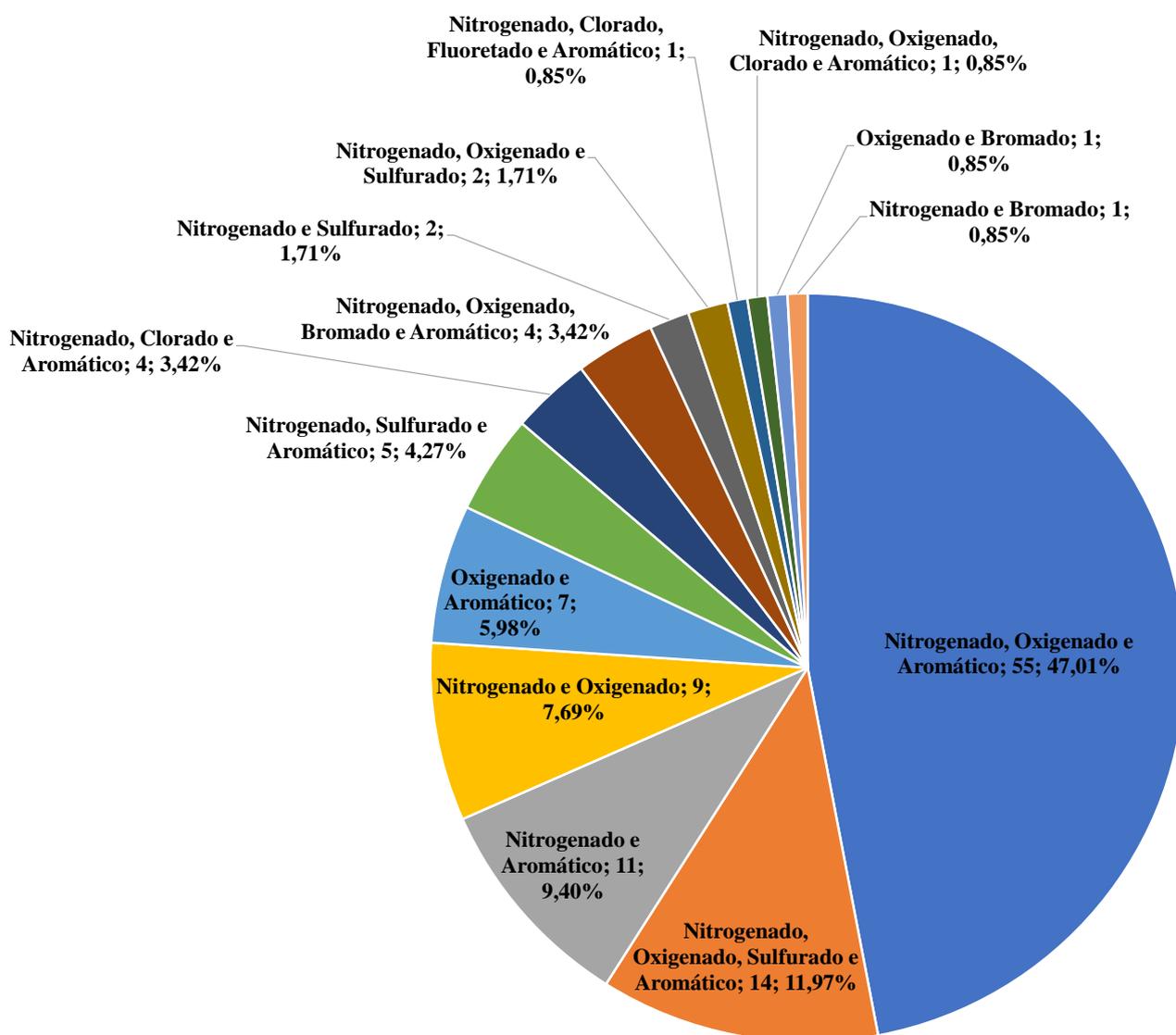


Figura 8: Classificação das moléculas quanto à presença de heteroátomos e aromaticidade (Elaboração própria).

⁴ Diversos artigos estudaram mais de um inibidor. Cada inibidor foi contabilizado separadamente neste estudo relativo à estrutura química. Neste total de 120 inibidores estão também, em menor quantidade, misturas e composições de inibidores, bem como extratos naturais. Extratos e misturas foram contabilizados como sendo um inibidor, contabilizando-se o(s) heteroátomo(s), neste caso, do componente principal do extrato ou da mistura.

Os heteroátomos são responsáveis pela adsorção do inibidor à superfície metálica e possuem ordem de eficiência $O < N < S < P$ (NEGM, YOUSEF e TAWFIK, 2013). Apesar da maior eficiência dos inibidores contendo fósforo e enxofre, não houve nenhuma ocorrência de estudo de inibidor fosforado nos artigos analisados.

Inibidores aromáticos mostraram-se prioridade nos estudos (Figura 9), representando 86,67% das publicações. Dentre os 16 inibidores alifáticos (13,33%), entretanto, destaca-se a presença de ligações duplas nestes compostos, muitas vezes conjugadas, bem como de ciclos, com ou sem heteroátomos.

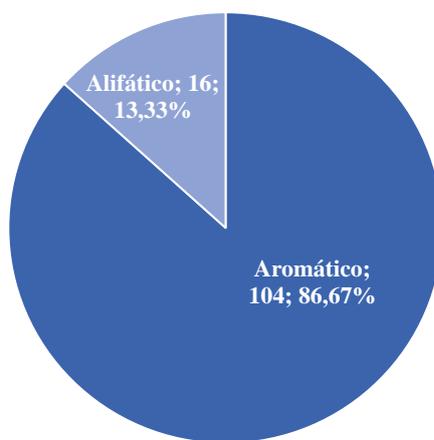


Figura 9: Classificação dos inibidores quanto à aromaticidade (Elaboração própria).

Conforme o gráfico de ocorrência de heteroátomos nos inibidores, Figura 10, o nitrogênio se mostra o heteroátomo de maior ocorrência nos inibidores (93,33% nitrogenados), seguido do oxigênio (78,33%), enxofre (20,83%), e os halogênios cloro, bromo e flúor em menor frequência (6,67%, 5,00% e 0,83%, respectivamente).

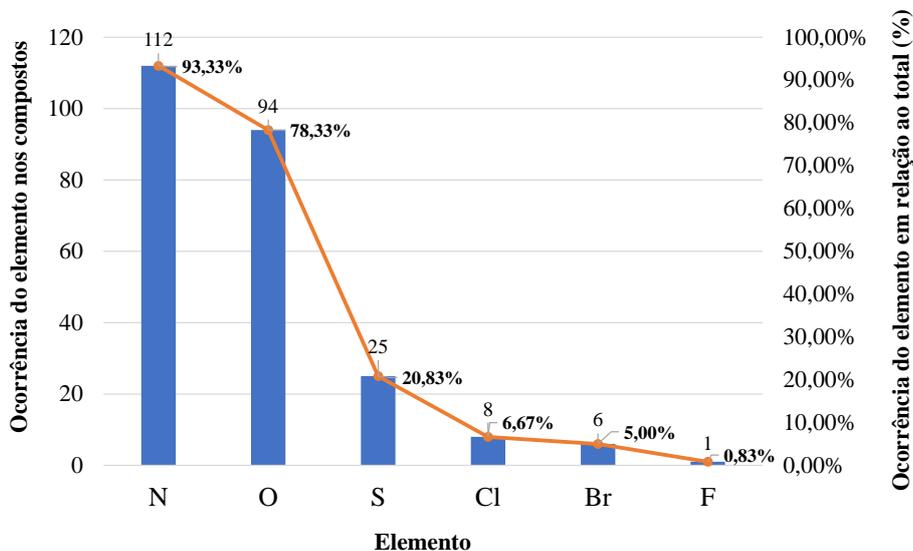


Figura 10: Ocorrência de heteroátomos nos 120 inibidores estudados nos artigos (Elaboração própria).

Os inibidores também foram classificados quanto à fonte, conforme as categorias:

- (i) sintético não polimérico – quando foi de fato realizada a síntese do composto orgânico ou foi realizada alguma alteração estrutural em um composto já existente;
- (ii) polimérico – quando o inibidor é um polímero ou biopolímero;
- (iii) surfactante;
- (iv) extrato/natural;
- (v) produto comercial – quando o produto químico é comprado e testado diretamente, sem nenhuma alteração no composto;
- (vi) droga farmacêutica – quando o composto testado é uma droga farmacêutica (medicamento) já existente no mercado e não foi modificada para uso como inibidor.

O gráfico de setores da Figura 11 mostra que a maior parte dos inibidores, 73,33%, enquadra-se na categoria de sintéticos não poliméricos, seguido de poliméricos (11,67%), surfactantes e extratos/naturais (5,00% cada), produtos comerciais (3,33%) e droga farmacêutica (1,67%).

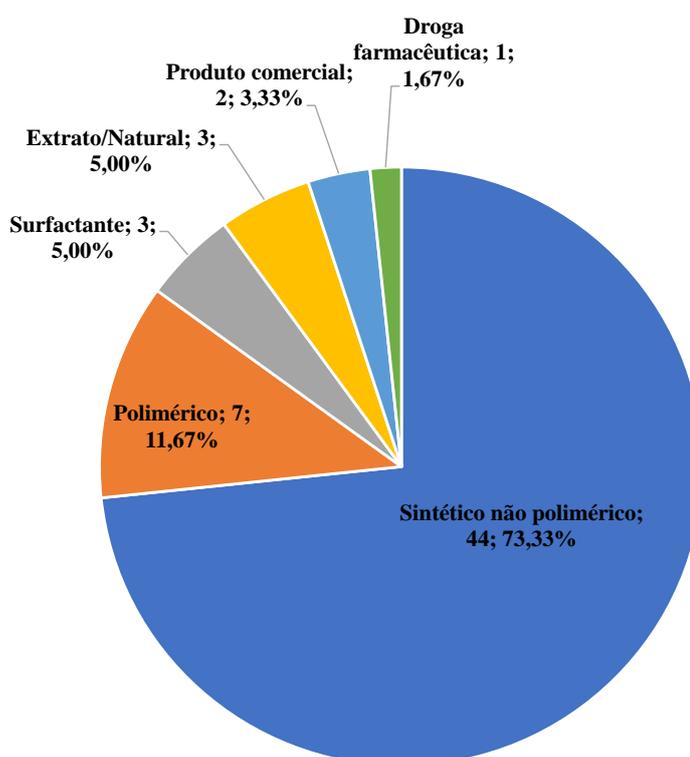


Figura 11: Classificação dos inibidores quanto à sua fonte (Elaboração própria).

3.4. Condições dos ensaios e inibidores produzidos

3.5.1. Condições dos ensaios: tempo, temperatura e concentrações de inibidor e de HCl

3.5.1.1. Tempo

A classificação dos artigos pelo tempo de imersão utilizado nos ensaios gravimétricos, Figura 12, mostrou que a maioria dos ensaios, 40%, utiliza um tempo de pelo menos 6 h e menor que 24 h, sendo que mais da metade, 65,71%, utiliza tempos inferiores a 24 h. Somente 34,29% dos trabalhos fez uso de tempos de pelo menos 24 horas nos ensaios, com 8 deles (22,86%) utilizando exatamente 24 h de imersão.

O método gravimétrico utilizado para avaliação da taxa de corrosão, tido como método de medida direto, é caracterizado por ensaios que exigem bastante tempo (PAPAVINASAM, 2011; ROCCHINI, 2002).

Uma aplicação industrial em que se utiliza um meio corrosivo líquido, por exemplo, é a limpeza química de caldeiras por solução ácida. Ao se utilizar ácido clorídrico, que remove uma grande variedade de incrustações destes equipamentos, pode-se utilizar entre 3,5 e 7,5% p/p de HCl, circulando a uma vazão entre 1200 e 4500 L/min, com um tempo de residência entre 8 e 18 h (MAJNOUNI e JAFFER, 2004).

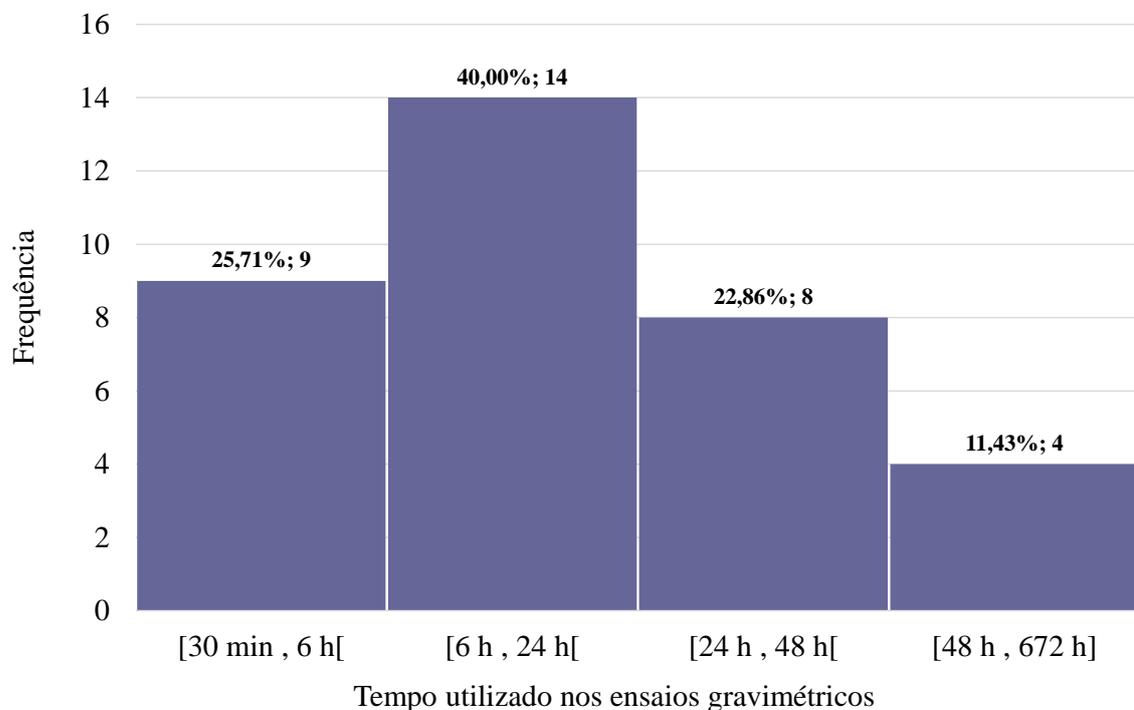


Figura 12: Classificação dos artigos quanto ao tempo de imersão utilizado nos ensaios gravimétricos (Elaboração própria).

3.5.1.2. Temperatura

Os artigos foram classificados conforme a temperatura utilizada nos ensaios de corrosão, tanto gravimétricos quanto eletroquímicos. Em geral, a temperatura acelera os processos envolvidos na corrosão, como os mecanismos eletroquímicos e a mobilidade iônica. Assim, pode-se esperar que a taxa de corrosão aumente com a temperatura (KINA, 2011).

Para esta análise, todas as temperaturas utilizadas em cada artigo foram computadas individualmente por artigo para os ensaios realizados, totalizando 148 valores de temperatura dentro dos 60 artigos⁵, e também, somente os artigos cuja temperatura dos ensaios foi informada foram considerados. Enquanto 39,9% dos artigos utilizaram apenas uma única temperatura para os ensaios, entre 20 e 35°C (considerada temperatura ambiente em diversos destes artigos), os 60,71% majoritários exploraram mais de uma temperatura, acima desta faixa. Conforme ilustra o gráfico de barras da Figura 13, a maioria das temperaturas adotadas nos ensaios de corrosão (48,65%) está na faixa entre 20 e 35°C; 32,43% estão na faixa de 35 a 50°C; 17,57% entre 50 e 65°C e somente 1,35% acima de 65°C. A moda amostral⁶ dos valores analisados foi de 25°C.

Na limpeza química de caldeiras com HCl entre 3,5 e 7,5% p/p, a temperatura da solução pode variar entre 70 e 82°C. Quando usado ácido sulfúrico, a temperatura varia entre 60°C e 82°C, e ácido sulfâmico, entre 55 e 65°C (MAJNOUNI e JAFFER, 2004). Nas operações de acidificação de poços de petróleo, atinge-se a faixa entre 60°C a 100°C, dependendo principalmente da profundidade do poço (CARDOSO *et al.*, 2005 *apud* FURTADO, 2017).

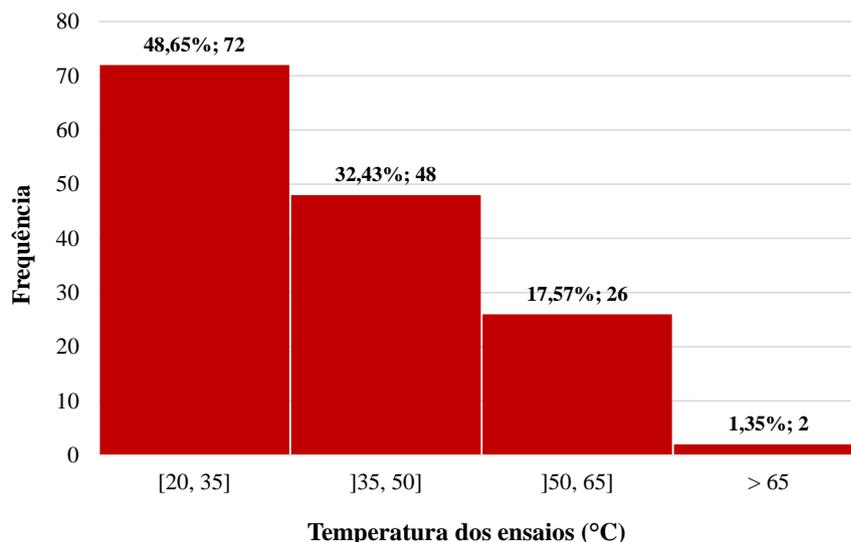


Figura 13: Classificação dos artigos quanto à temperatura dos ensaios (Elaboração própria).

⁵ Por exemplo, se um artigo utilizou somente a temperatura de 30°C nos ensaios, foi feito um registro de 30°C. Se outro artigo utilizou três temperaturas: 30°C, 40°C e 50°C, foram contabilizados estes 3 valores de temperatura, e assim por diante, até formar a amostra de 148 valores para a análise exploratória dos dados.

⁶ Moda amostral é uma medida de posição estatística, definida como a ocorrência mais frequente do conjunto de valores observados (amostra). Em alguns casos, pode haver mais de uma moda (distribuição bimodal, trimodal, multimodal) ou não haver moda, se todos os valores ocorrerem na mesma frequência (PINHEIRO *et al.*, 2015).

3.5.1.3. Concentração dos inibidores

A classificação dos artigos pela concentração dos inibidores utilizada nos ensaios envolveu listar e enumerar todas as concentrações utilizadas em cada artigo. Os trabalhos apresentaram concentrações dos inibidores em mg/L (ou mg/L) e/ou em mol/L (e as variações mmol/L ou $\mu\text{mol/L}$). Concentrações em mg/L foram apresentadas por 47,46% dos artigos, enquanto 52,54% apresentaram concentrações em mol/L. Todas as concentrações que estavam em mol/L foram convertidas a mg/L utilizando-se a massa molar do inibidor, para fins de uniformizar a análise da concentração do inibidor avaliada⁷.

Conforme gráfico de setores da Figura 14, observa-se que a faixa majoritária das concentrações de inibidores estudada, 62,27%, situa-se abaixo dos 200 mg/L, o que é um fator positivo, já que trata de uma concentração baixa. Cerca de 30,77% das concentrações estudadas situam-se abaixo de 50 mg/L; 31,50% entre 50 e 200 mg/L; 26,37% entre 200 e 600 mg/L e somente 11,36% acima de 600 mg/L.

Na limpeza química de caldeiras com soluções ácidas, a concentração de inibidores de corrosão na solução varia geralmente de 0,2 a 0,3%v/v, ou conforme recomendação do fabricante (MAJNOUNI e JAFFER, 2004). No processo de acidificação de poços de petróleo, a concentração de HCl chega a 15%p/p, e a do inibidor no fluido pode vir a atingir até cerca de 11%v/v (FURTADO, 2017). Segundo Joia *et al.* (2001), usualmente adiciona-se um valor médio de 2%p/v do inibidor à solução ácida empregada nas operações de acidificação de poços.

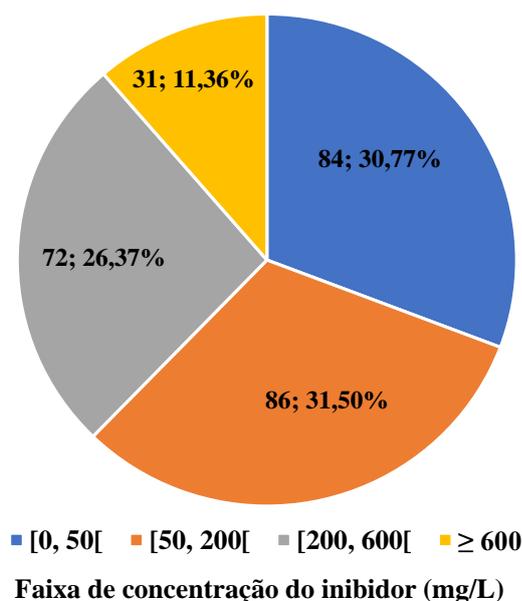


Figura 14: Classificação dos artigos quanto à concentração dos inibidores (Elaboração própria).

⁷ A concentração do inibidor em mg/L (ou mg/L) pode ser obtida pelo produto da molaridade M (em mol/L) pela massa molar (em mg/mol). Quando o artigo estudou mais de um inibidor, foi considerada a massa molar do inibidor que garantiu maior eficiência no respectivo estudo.

3.5.1.4. Concentração de HCl

A classificação dos artigos pela concentração do ácido clorídrico utilizado no meio ácido está apresentada no gráfico de setores da Figura 15. Conforme observa-se no gráfico, verifica-se que 75,41% dos trabalhos utilizou 1,0 M de HCl, somente 9,84% utilizou concentrações abaixo de 1,0 M e 14,75% utilizou mais de 10%p/v de HCl.

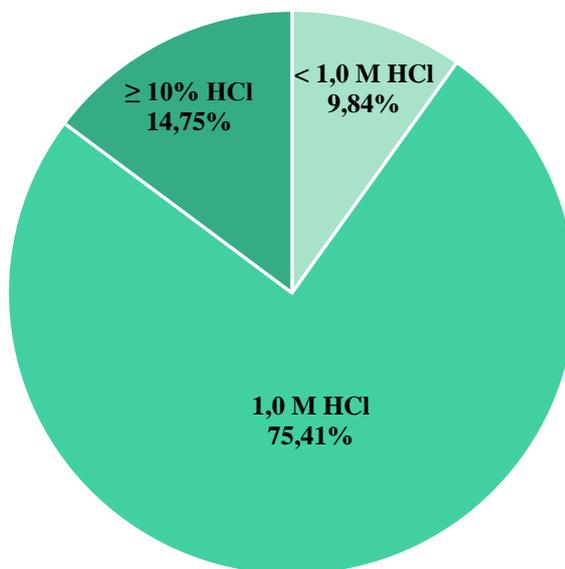


Figura 15: Classificação dos artigos quanto à concentração de HCl no meio corrosivo (Elaboração própria).

3.5.2. Alguns inibidores produzidos e seus resultados

Solomon *et al.* (2019) produziram um inibidor derivado da imidazolina, NTETD, Figura 16, de forma a avaliar seu potencial como inibidor de corrosão para aço carbono St37-2⁸ em solução ácida. Quando utilizada como agente anticorrosivo, a imidazolina é sensível à hidrólise e gera subprodutos com baixa ou nenhuma propriedade anticorrosiva (WAFTS, 1990; MEYER, 2001 *apud* SOLOMON *et al.*, 2019).

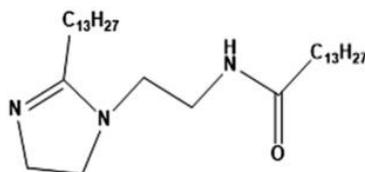


Figura 16: Estrutura química da N-(2-(2-tridecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etil)tetradecanamida (NTETD).

Fonte: Adaptado de Solomon *et al.*, 2019.

A eficiência do NTETD na proteção do aço St37-2 foi testada em solução aquosa de HCl 15% em ensaios gravimétricos e polarização potenciodinâmica. Os ensaios gravimétricos foram conduzidos com soluções entre 50 mg/L e 400 mg/L do NTETD a 25°C por 6 h. Todas as concentrações garantiram pelo menos 93% de proteção à corrosão da superfície metálica, com a maior eficiência tendo sido obtida com 300 mg/L de inibidor, 96,51%. O alto valor da constante de adsorção obtida pela isoterma de adsorção de Langmuir, $1,015 \times 10^3$, indicou adsorção química entre as moléculas de NTETD e a superfície metálica. O par de elétrons nos heteroátomos e os elétrons π do anel imidazólico podem formar uma ligação com a superfície: o orbital 3d do ferro recebe os elétrons do inibidor, e uma ligação covalente é formada (SOLOMON *et al.*, 2019).

Liang *et al.* (2019) avaliaram o efeito de três bases de Schiff a base de fluorenamina, L1, L2 e L3, Figura 17, na inibição de corrosão de aço carbono em solução de ácido clorídrico. Ensaio de perda de massa foram conduzidos com corpos de prova de aço carbono em solução de HCl 1,0 M e 1,0 mM dos inibidores L1, L2 e L3, a 25°C por 5 horas. Os resultados indicaram melhor eficiência de inibição para L3 (76,83%). Esse composto foi então, reavaliado para diferentes concentrações (0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 mM) e temperaturas (25, 35, 45, 55 e 65°C), também por 5 horas. Observou-se maior eficiência de inibição em maiores temperaturas, atingindo-se o valor máximo de 98,2% a 65°C, com 1,0 mM de L3.

⁸ Trata-se de aço carbono comum utilizado para construção. A norma alemã DIN especifica o aço através do seu limite de resistência a tração (tensão de ruptura) ou do seu limite de escoamento. “St” refere-se à tensão de ruptura (BRUNATTO, 2016).

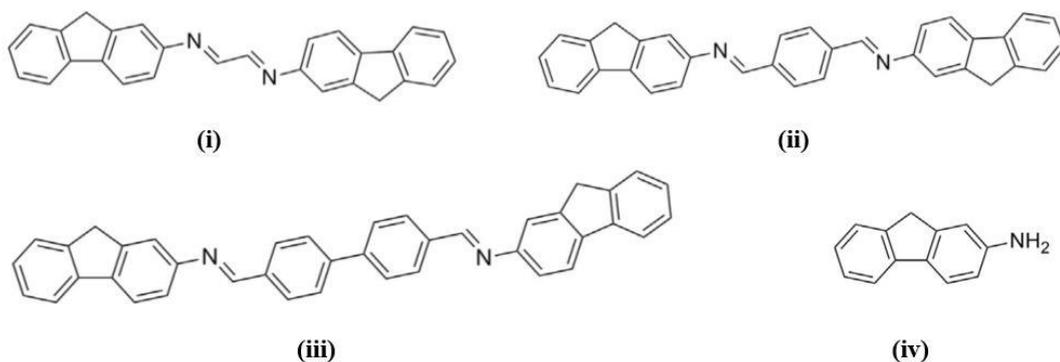


Figura 17: Estruturas químicas dos compostos: (i) L1, (ii) L2, (iii) L3 e (iv) fluorenamina.

Fonte: Adaptado de Liang *et al.*, 2019.

Os valores das constantes de adsorção para L3 obtidos das isotermas de adsorção de Langmuir revelaram que quanto maior a temperatura, maior o valor da constante de adsorção, e, portanto, mais forte é a adsorção do inibidor à superfície do aço carbono, o que dificulta o mecanismo de corrosão (CHEN *et al.*, 2012 *apud* LIANG *et al.*, 2019).

A variação da energia livre de Gibbs para a adsorção, ΔG_{ads}^o , calculada também para cada temperatura, mostrou-se, em todos os casos, negativa, o que indica adsorção espontânea, e entre -20 e -40 kJ/mol, inferindo-se que o processo de adsorção do inibidor na superfície do aço carbono envolve interações complexas e de caráter híbrido, ou seja, tanto físico quanto químico (QURAIISHI e RAWAT, 2002; HEYDARI *et al.*, 2018 *apud* LIANG *et al.*, 2019).

A morfologia da superfície dos corpos de prova foi investigada por microscopia eletrônica de varredura após exposição à solução de HCl 1,0 M na ausência e presença do inibidor L3 (0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 mM) por 5 h a 65°C. A superfície do aço carbono apresentou corrosão severa na ausência do inibidor, além de apresentar corrosão por pite. O aumento da concentração do inibidor acarretou uma morfologia superficial mais lisa e uniforme.

Shahabi *et al.* (2019) sintetizaram dois inibidores, B1 e B2 a partir de benzoína (B1) e dibenzoil (B2), Figura 18.

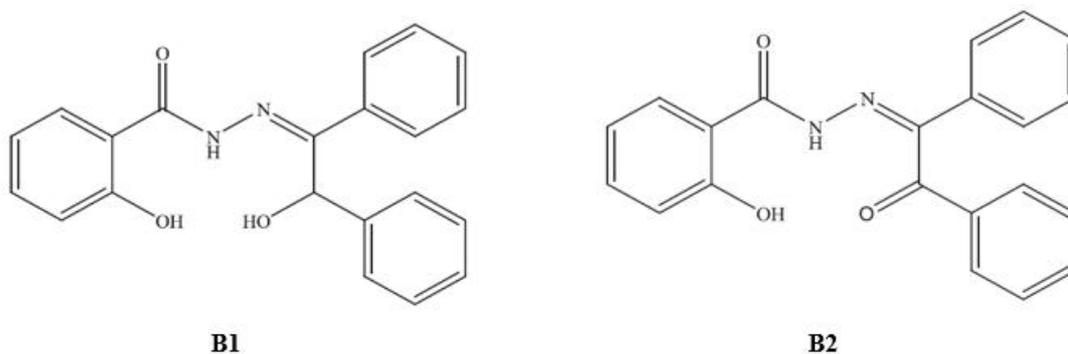


Figura 18: Estruturas químicas dos inibidores estudados.

Fonte: Adaptado de Shahabi *et al.*, 2019.

Os testes de corrosão foram realizados utilizando corpos de prova de aço com alto teor de carbono. Os corpos de prova foram imersos em HCl 1,0 M na ausência e na presença dos inibidores B1 e B2, em diversas concentrações (50 – 300 mg/L), durante 6 horas, a 25, 35, 45 e 55°C. A maior eficiência, 96,5%, foi obtida com 300 mg/L de B2, a 25°C.

Os valores de taxa de corrosão obtidos nos ensaios diminuiram com o aumento da concentração dos inibidores na solução. Ademais, relatou-se que o aumento da temperatura diminui a eficiência para ambos os inibidores B1 e B2. Por fim, verificou-se uma maior eficiência do inibidor B2 em relação à B1 em todas as condições de temperatura e concentração. Isotermas de Langmuir representaram bem o mecanismo de adsorção destes inibidores. Os valores da constante de adsorção (K_{ads}), a 25°C, foram altos para ambos os inibidores, sendo maior para B2 em relação à B1: $3,9 \times 10^4 L/mol$ para B1 e $4,9 \times 10^4 L/mol$ para B2, o que indicou melhor adsorção de B2 à superfície em relação à B1, e conseqüentemente, melhor inibição da corrosão. Por outro lado, ao aumentar a temperatura, os valores de K_{ads} diminuem, devido ao aumento da dessorção das moléculas de inibidor da superfície (JEEVA *et al.*, 2015; GOPIRAMAN *et al.*, 2012; AHAMAD, PRASAD e QURAIISHI, 2010; *apud* SHAHABI *et al.*, 2019).

Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}°), calculados para cada inibidor nas temperaturas analisadas, indicam que a adsorção dos inibidores à superfície do aço carbono é espontânea. Ademais, os valores absolutos de ΔG_{ads}° estão dentro da faixa de 20 e 40 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é químico e físico, sendo majoritariamente químico, pela proximidade dos valores à - 40 kJ/mol. Os valores de ΔG_{ads}° diminuem com o aumento da temperatura para ambos os inibidores (SİĞİRCİK, TÜKEN e ERBİL, 2015; KORSARI *et al.*, 2014; JAVADIAN, YOUSEFI e NESHATI, 2013 *apud* SHAHABI *et al.*, 2019).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nas superfícies expostas ao meio de HCl 1,0 M, na ausência e presença de 300 mg/L dos inibidores, por 24 h, revelaram alto grau de ataque, danos à superfície e subprodutos da corrosão depositados sobre os corpos de prova ensaiados sem a presença de inibidor. Entretanto, ao se adicionar os inibidores ao meio, a superfície permaneceu lisa e menos pites foram observados nas superfícies após os ensaios (Figura 19).

Elemike, Nwankwo e Onwudiwe (2019) produziram três bases de Schiff através de reação de condensação carbonílica a partir de aminas primárias aromáticas (anilina, p-toluidina e benzilamina) e do aldeído 4-hidroxibenzaldeído, Figura 20.

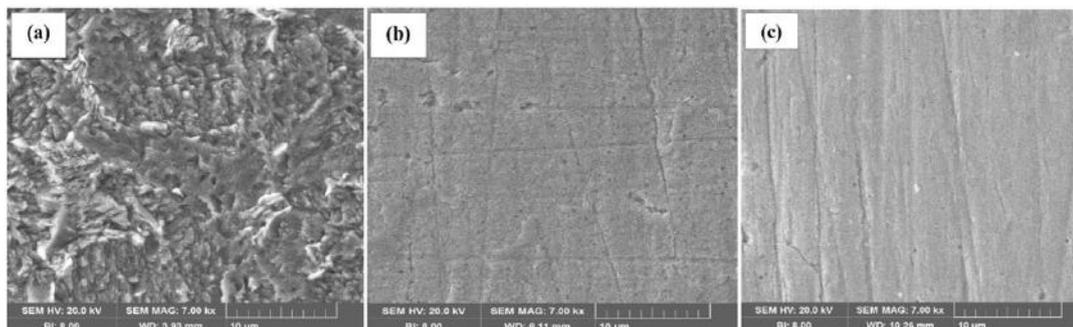


Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada nos corpos de prova após 24 h de ensaio em meio de HCl 1,0 M. Em (a), sem inibidor; em (b), com 300 mg/L de B1; e em (c), com 300 mg/L de B2.

Fonte: Adaptado de Shahabi *et al.*, 2019.

Os três inibidores produzidos foram avaliados por técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica, PDP; e estudo de impedância eletroquímica, EIS). As concentrações dos inibidores avaliadas foram de 20, 40, 80 e 100 mg/L, a 30°C. Os valores de eficiência máximos obtidos por PDP foram de 84%, 80% e 74%, para BMPOL, TMPOL e PMPOL, respectivamente, na concentração máxima avaliada (100 mg/L). Essa mesma tendência se repetiu para os resultados do EIS, com os valores de eficiência sendo, neste caso, de 88%, 75% e 74% (BMPOL>TMPOL>PMPOL).

A adsorção dos três inibidores foi mais bem representada pelo modelo de adsorção de Freundlich. Os valores de variação da energia livre de Gibbs calculados, $-47,5$ kJ/mol (PMPOL), $-46,6$ kJ/mol (BMPOL) e $-44,9$ kJ/mol (TMPOL), sugerem processo espontâneo de adsorção de caráter híbrido, marcado por fisiossorção e quimiossorção.

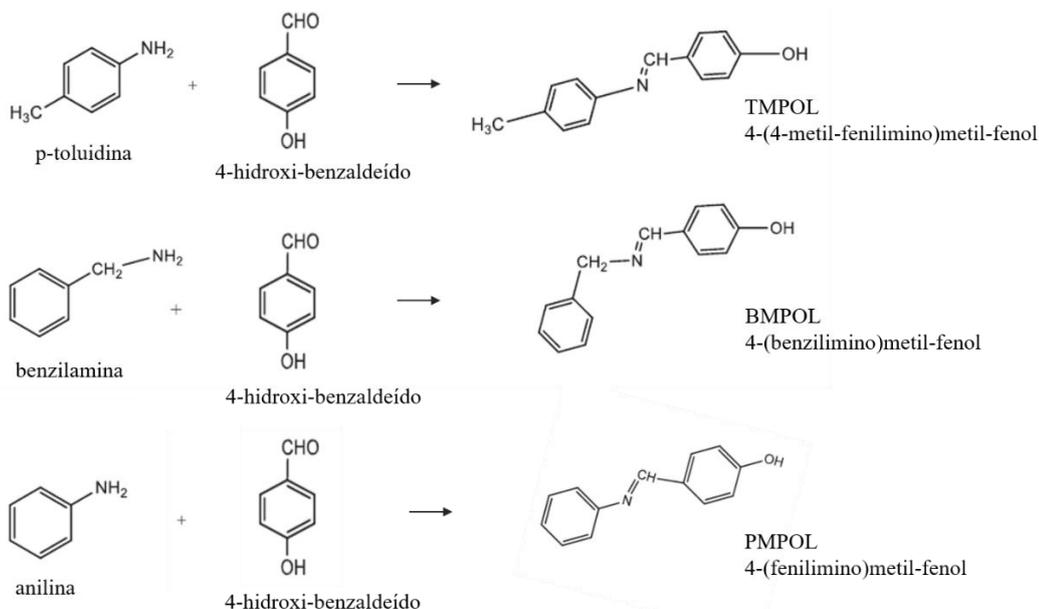


Figura 20: Reações de síntese das três bases de Schiff: TMPOL, BMPOL e PMPOL.

Fonte: Adaptado de Elemike, Nwankwo e Onwudiwe (2019).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada neste trabalho está sintetizada no diagrama de blocos esquematizado na Figura 21.

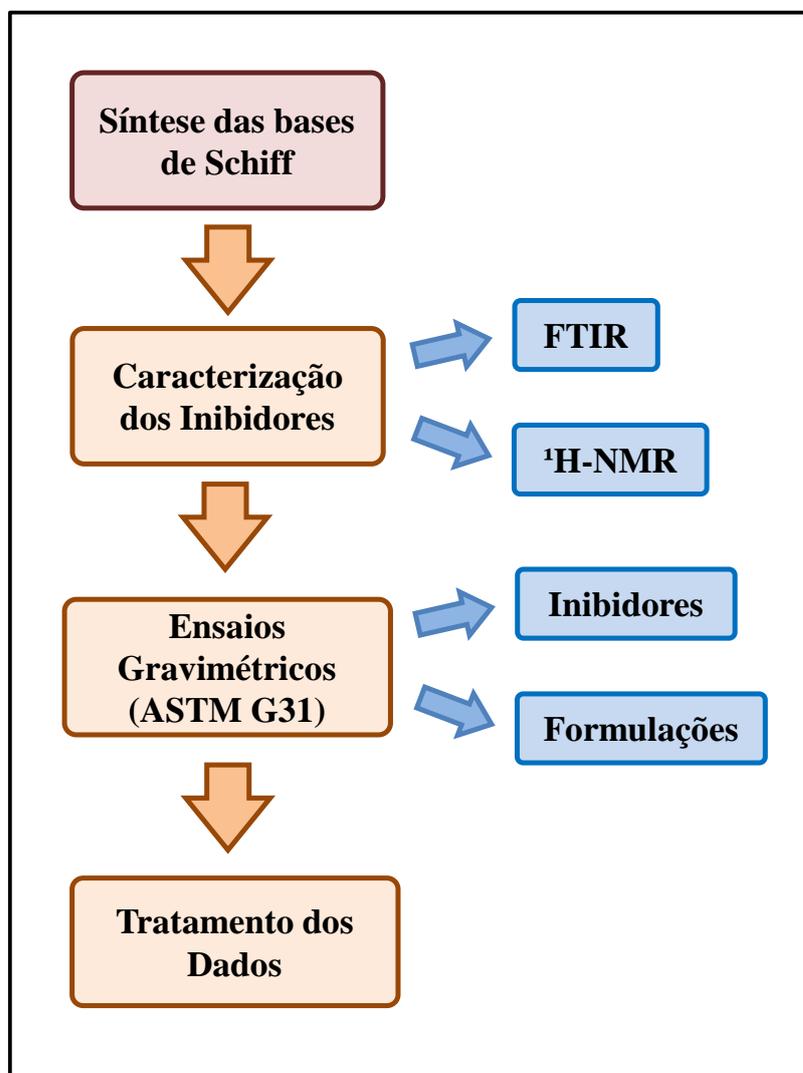


Figura 21: Diagrama de blocos das etapas da metodologia utilizada no trabalho (Elaboração própria).

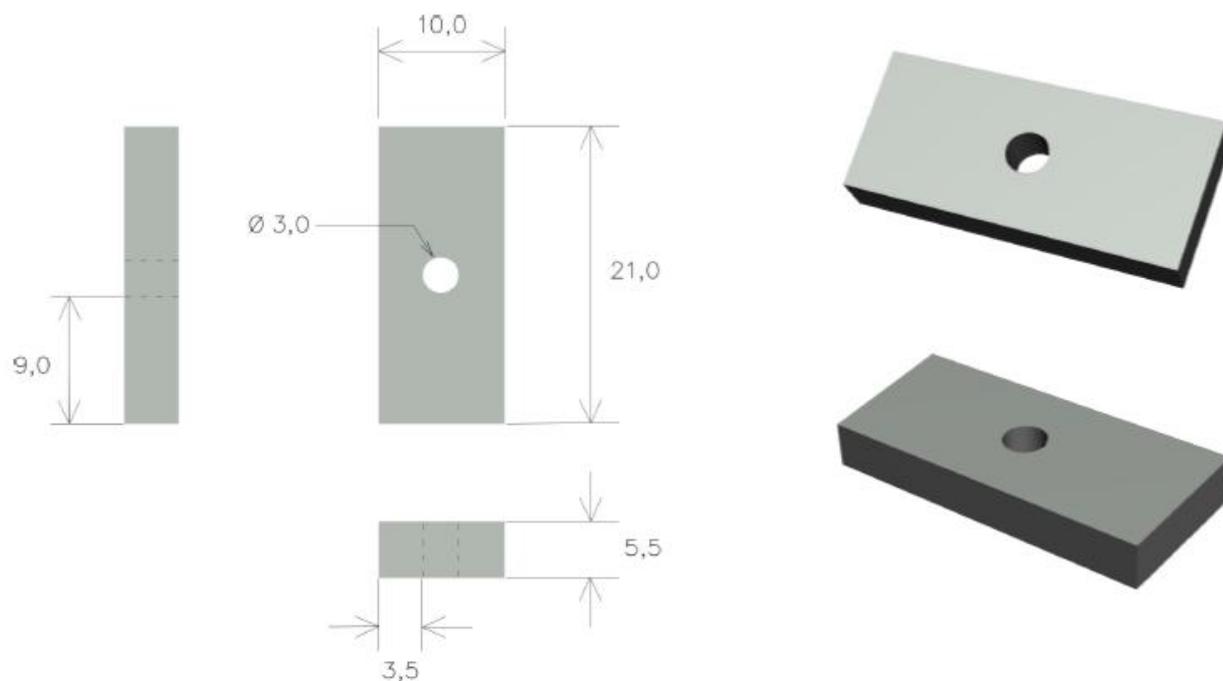
4.1. Materiais

Os corpos de prova (CPs) utilizados neste trabalho foram provenientes de um tubo de aço carbono API P-110 sem costura, cuja composição química está descrita na Tabela 4.

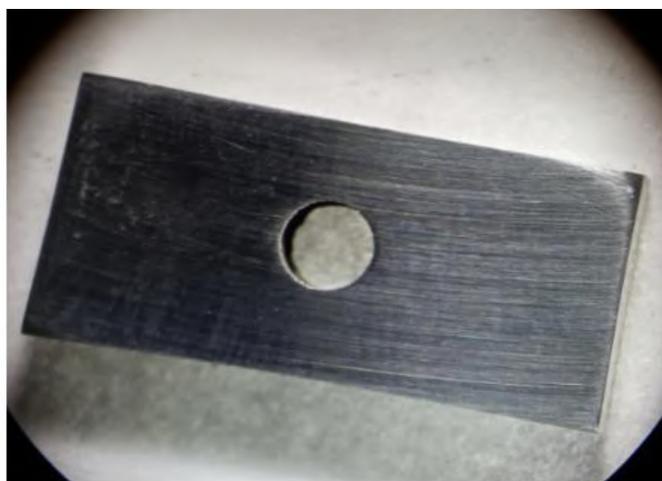
Tabela 4: Composição química do aço carbono API P-110 utilizado nos ensaios (Elaboração própria).

Elemento	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Mo
% em peso	98,082	0,280	1,220	0,280	0,016	0,002	0,010	0,110

Para os ensaios gravimétricos, foram utilizados corpos de prova de aço carbono API P-110 em formato retangular, com dimensões aproximadas de $10\text{ mm} \times 21\text{ mm} \times 5,5\text{ mm}$, e orifício central de 3 mm de diâmetro, conforme mostra a Figura 22.



(A)



(B)

Figura 22: Corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos. Em (A), desenho técnico ilustrando as vistas e o modelo tridimensional do CP, com as dimensões em milímetros. Em (B), um CP preparado para um ensaio observado no microscópio óptico (aumento de 45 vezes). Imagem própria.

Os corpos de prova de aço foram posicionados em suportes de teflon e inseridos em autoclaves cilíndricas para a execução dos ensaios, conforme Figuras 23 e Figura 24.



Figura 23: Corpos de prova posicionados nos suportes de teflon. Imagem própria.

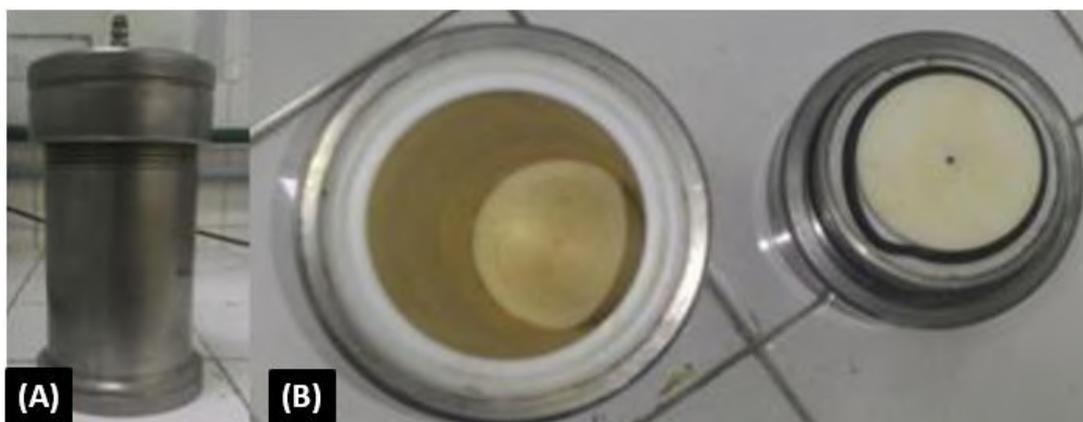


Figura 24: Autoclave utilizada nos ensaios gravimétricos. Em (A), visão lateral. Em (B), visão superior. Imagem própria.

As soluções ácidas foram preparadas em balões volumétricos de fundo chato de 250 mL, Figura 25. Também foram utilizados outros materiais auxiliares, tanto nesta etapa quanto na síntese dos inibidores, como pipetas volumétricas, pipetas Pasteur, pera de sucção, provetas de vidro, béqueres de vidro, placas de Petri, vidros de relógio, espátulas para pesagem dos inibidores sólidos, placa de aquecimento, balões de fundo redondo, condensador de refluxo, entre outros materiais. Os corpos de prova foram lixados antes dos ensaios com o auxílio de lixas d'água de granulometrias 220, 400 e 600 *mesh*⁹, respectivamente.

⁹*Mesh* (símbolo #) é uma classificação granulométrica americana do padrão *Tyler* (*W. S. TylerTM*), definida como número de aberturas por polegada linear de uma peneira. Assim, quanto maior o valor em *mesh*, menor o tamanho das partículas. Por exemplo, #220, #400 e #600 equivalem a partículas de diâmetros equivalentes 67, 37 e 16 μm . Os padrões de classificação de peneiras e tamanhos de partículas mais conhecidos são o *Tyler* e o *USSS* (*United States Sieve Series*), que são adotados pela norma ASTM (*American Society for Testing Materials*). No Brasil, a norma vigente é a ABNT NBR ISO 3310 – 1: 2010 (PEÇANHA, 2014).

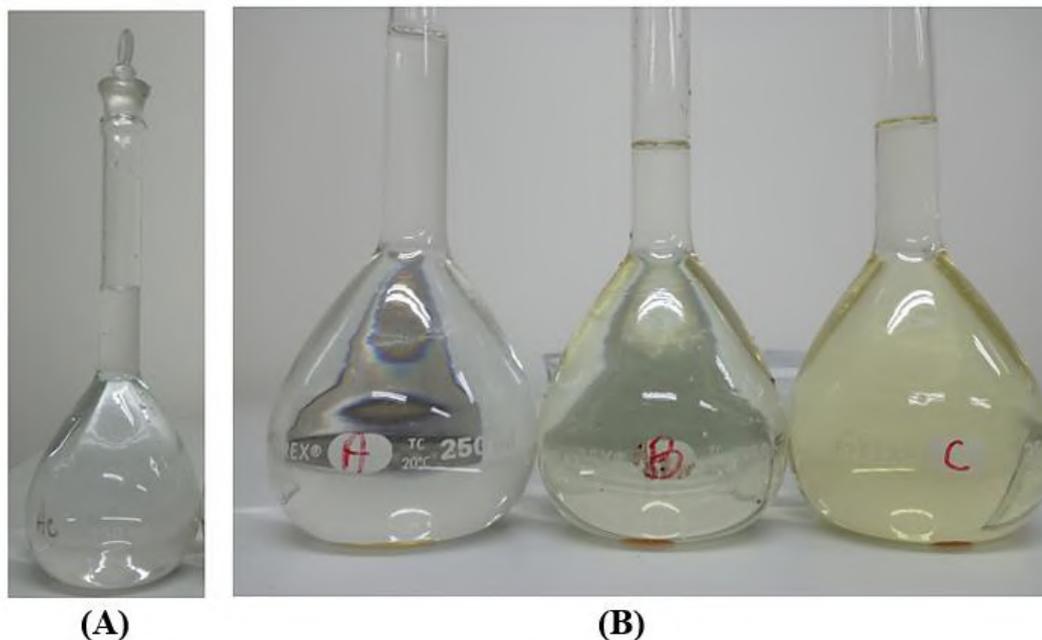


Figura 25: Balões de fundo chato de 250 mL utilizados na preparação das soluções. Em (A), solução ácida preparada sem inibidor (branco). Em (B), soluções com diferentes concentrações de inibidor, sendo A menos concentrada e C mais concentrada. (Imagem própria).

4.2. Síntese dos Inibidores

Quantidades equimolares das aminas precursoras, Tabela 5, e do aldeído 4-dimetilaminobenzaldeído (99%, Sigma-Aldrich) foram dissolvidas em etanol absoluto (99,8%, H₂O máx. 0,01%, VETEC), e em seguida misturadas com o catalisador, ácido acético glacial. A proporção volumétrica final de catalisador ácido e etanol foi de 1:5. A mistura foi aquecida e mantida sob refluxo durante 2 horas. Após o tempo reacional, a mistura resultante foi recristalizada 3 vezes com etanol anidro para purificação. Finalmente, os sólidos foram pesados e secos em estufa a 40°C até se obter peso constante.

A Figura 26 mostra a aparelhagem utilizada na síntese dos inibidores. A Figura 27 ilustra a reação global de síntese de cada uma das bases de Schiff, e a Tabela 6 exibe os balanços mássicos teóricos reacionais relativos às sínteses dos inibidores. Algumas propriedades físico-químicas dos reagentes e dos inibidores produzidos estão apresentadas no APÊNDICE A.



Figura 26. Aparelhagem utilizada nas sínteses dos inibidores. Imagem própria.

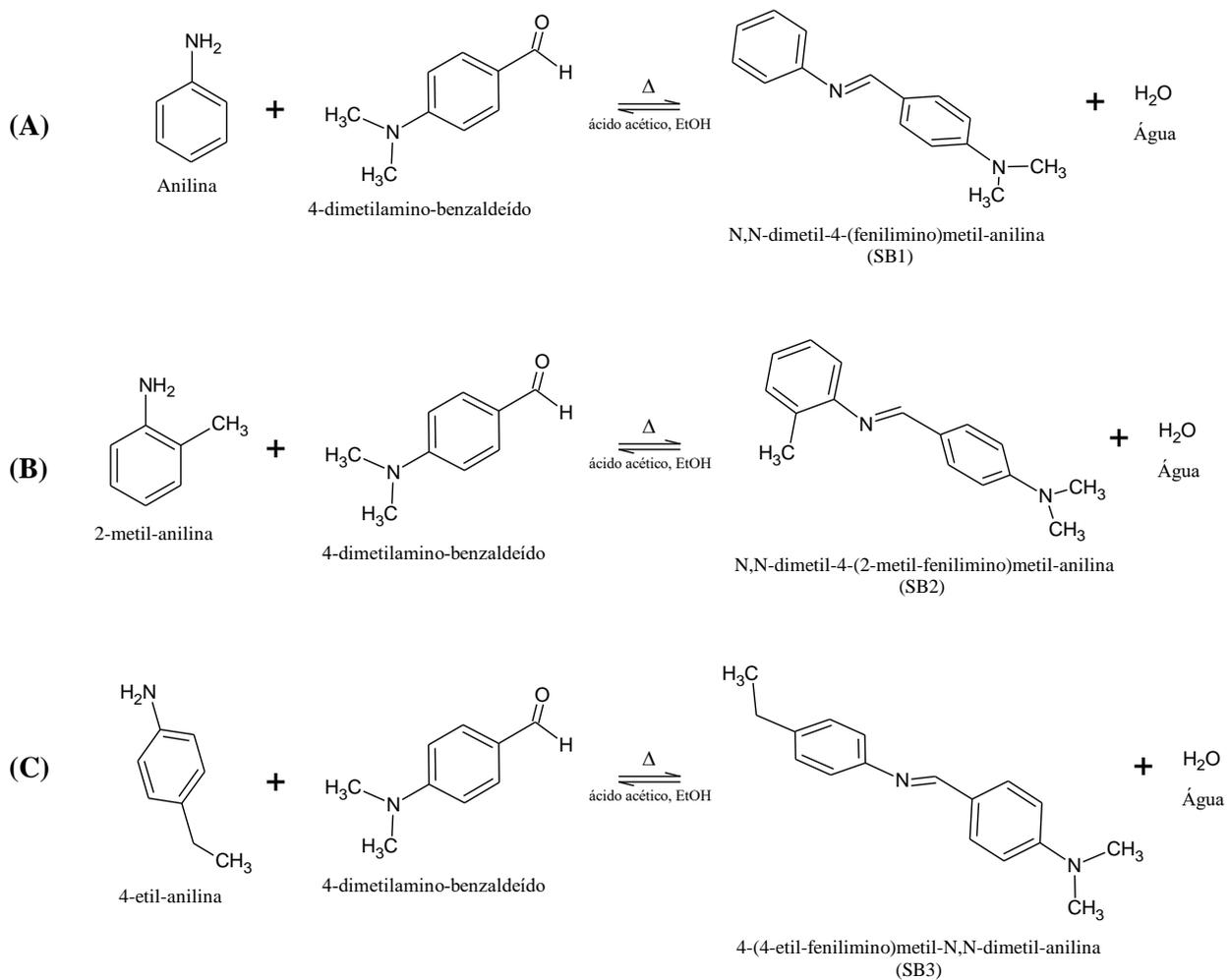


Figura 27. Reações globais de síntese das três bases de Schiff estudadas neste trabalho. (A), (B) e (C) representam as reações de síntese dos inibidores SB1, SB2 e SB3, respectivamente. Elaboração própria.

Tabela 5: Concentrações de síntese e massas molares dos compostos (Elaboração própria).

Inibidor	Aminas		
	Nome	Massa Molar (g/mol)	Concentração (mol/L)
SB1	Anilina	93,13	0,50
SB2	2-metil-anilina	107,15	
SB3	4-etil-anilina	121,18	
-	Aldeído		
	Nome	Massa Molar (g/mol)	Concentração (mol/L)
	4-dimetilamino-benzaldeído	149,19	0,50

Tabela 6: Balanços teóricos relativos às reações de síntese dos inibidores (Elaboração própria).

	anilina	+	4-dimetilamino-benzaldeído	=	SB1 (224,30 g/mol)	+	H ₂ O (18 g/mol)
início	3,72 g		5,97 g		0		0
	0,040 mol		0,040 mol		0		0
reação	-3,72 g		-5,97 g		+8,97 g		+0,72 g
	-0,04 mol		-0,04 mol		+0,04 mol		+0,04 mol
fim	0		0		8,97 g		0,72 g
	0		0		0,04 mol		0,04 mol
	2-metil-anilina	+	4-dimetilamino-benzaldeído	=	SB2 (238,33 g/mol)	+	H ₂ O (18 g/mol)
início	4,28 g		5,97 g		0		0
	0,040 mol		0,040 mol		0		0
reação	-4,28 g		-5,97 g		+9,53 g		+0,72 g
	-0,04 mol		-0,04 mol		+0,04 mol		+0,04 mol
fim	0		0		9,53 g		0,72 g
	0		0		0,04 mol		0,04 mol
	4-etil-anilina	+	4-dimetilamino-benzaldeído	=	SB3 (252,35 g/mol)	+	H ₂ O (18 g/mol)
início	4,85 g		5,97 g		0		0
	0,040 mol		0,040 mol		0		0
reação	-4,85 g		-5,97 g		+10,1 g		+0,72 g
	-0,04 mol		-0,04 mol		+0,04 mol		+0,04 mol
fim	0		0		10,1 g		0,72 g
	0		0		0,04 mol		0,04 mol

4.3. Caracterização dos inibidores

As bases de Schiff sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$). As amins utilizadas como precursoras também foram analisadas por FTIR para fins de comparação com os produtos.

4.3.1. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi realizada utilizando um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet is5 com transformada de Fourier, a 20°C. Foram coletados 20 scans no total, de 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$)

A análise de $^1\text{H-NMR}$ foi realizada no espectrômetro *Varian Mercury VX 300*. A temperatura da análise foi de 40 °C e foram utilizados cerca de 10 – 15 mg dos inibidores, solubilizados em 0,8 mL de clorofórmio deuterado (CIL 99,8% d). A frequência de observação do H foi de 299,99 MHz, e foram realizados 20 scans, com um intervalo entre pulsos (delay – dl) de 20 s. As informações foram obtidas com o software MestreNova versão 11.04, utilizando transformada de Fourier.

4.5. Ensaios gravimétricos

O meio corrosivo estudado foi solução aquosa de ácido clorídrico a 1,0 M. Os inibidores utilizados em cada condição foram inicialmente pesados, dissolvidos em 1 mL de clorofórmio (equivalente a 0,4% v/v do volume final da solução teste), e então misturados à solução ácida contida no balão volumétrico, sendo este aferido até 250 mL. As soluções preparadas foram imediatamente vertidas para as autoclaves de 300 mL com os corpos de prova nos suportes. As autoclaves foram fechadas e inseridas em estufas pré-aquecidas à temperatura da condição experimental a ser executada.

Os corpos de prova de aço carbono API P-110 foram inicialmente lixados até a granulometria de 600 *mesh* e foram medidas suas dimensões utilizando um paquímetro digital, para cálculo da área superficial. A massa inicial dos corpos de prova foi determinada com precisão de 0,1 mg e então, estes foram lavados com sapólio, água destilada, etanol 96% e em seguida foi feita limpeza ultrassônica. Após secagem com ar quente, os corpos de prova foram novamente pesados. Em cada ensaio indicado na Tabela 7, foram utilizados dois corpos de prova para análise da média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV)¹⁰. As concentrações extremas dos inibidores para os ensaios gravimétricos (100 e 600 mg/L) foram escolhidas com base na prospecção tecnológica de artigos científicos. Adotou-se como pontos extremos concentrações de maior ocorrência na literatura, e então foi calculado o ponto central.

Tabela 7: Condições experimentais dos ensaios gravimétricos utilizadas para cada inibidor* (Elaboração própria).

		Concentração do Inibidor (mg/L)			
		0 (branco)	100	350	600
Temperatura (°C)	30	×	×		×
	45	×	×	×	×
	60	×	×		×

*Cada “×” indicado na tabela corresponde a ensaios em duplicata naquela condição.

¹⁰ O desvio padrão e o coeficiente de variação são medidas de dispersão estatística utilizadas para variáveis quantitativas, ou seja, indicam o grau de espalhamento dos valores da amostra em torno da medida de centralidade utilizada (neste caso, a média amostral). A variância amostral é definida como a média do quadrado da distância de cada ponto até a média amostral, e apresenta a unidade da variável ao quadrado. Já o desvio padrão é a raiz quadrada positiva da variância, e apresenta mesma unidade da variável. O coeficiente de variação é uma normalização do desvio padrão em relação à média, sendo calculado pela razão entre o DP e a média amostrais, e pode ser apresentado de forma percentual (PINHEIRO *et al.*, 2015).

Após 24 horas de exposição ao fluido, os corpos de prova foram retirados das células, limpos, lavados com água destilada, secos e então pesados. Para a determinação da perda mássica, eles foram decapados com solução de Clark (1 L de HCl concentrado, 20 g de Sb_2O_3 e 50 g de SnCl_2), com tempo de imersão de 3 segundos para cada ponto obtido, para confecção das curvas de decapagem, conforme a ASTM G-31 (2012).

A partir das curvas de decapagem foram obtidas as perdas de massa uniforme dos corpos de prova, considerando média aritmética da duplicata de cada célula. A partir dos valores de perda de massa, foi calculada a taxa de corrosão (CR) conforme Equação 3:

$$CR \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = \frac{K \times (m_{\text{antes}} - m_{\text{depois}})}{\rho \times A \times t} \quad (3)$$

onde m_{antes} consiste na massa do CP antes do início do ensaio de corrosão, m_{depois} representa a massa após ensaio e os processos de limpeza e decapagem (ambas as massas em gramas); ρ e A representam, respectivamente, a densidade do corpo de prova ($7,86 \text{ g/cm}^3$) e a área superficial calculada a partir das medidas dimensionais de cada CP, em mm^2 ; t é o tempo do ensaio, em horas (neste trabalho, o tempo foi de 24 horas); e K é uma constante de conversão, a qual garante que a taxa de corrosão seja obtida em milímetros por ano (para CR em mm/ano , considerando as demais unidades já descidas, $K = 87600$).

Após análise das taxas de corrosão dos ensaios em branco (sem inibidor), a eficiência de inibição (ε , %) de cada inibidor em cada condição experimental foi obtida pela Equação 4:

$$\varepsilon (\%) = \frac{CR_{\text{branco}} - CR_{\text{inibido}}}{CR_{\text{branco}}} \times 100 \quad (4)$$

onde ε (%) é a eficiência percentual do inibidor, CR_{branco} é a taxa de corrosão sem o uso de inibidor na temperatura correspondente do ensaio e CR_{inibido} é a taxa de corrosão do sistema inibido¹¹ na mesma temperatura do branco.

De forma a minimizar os desvios e garantir repetibilidade dos resultados, foi adotado o limite de 15% para o coeficiente de variação (CV) da taxa de corrosão em cada ponto, de forma que caso houvesse algum ensaio cujo CV superasse tal valor, tal ensaio era repetido.

¹¹ Entende-se como sistema “inibido” aquele que conta com a presença de um inibidor de corrosão, seja qual for seu teor. Em contrapartida, “branco” trata de um dado ensaio realizado na ausência de qualquer inibidor de corrosão, a uma dada temperatura e concentração de ácido (aqui, o meio de HCl apresenta concentração constante de 1,0 M em todos os ensaios).

4.5.1. Avaliação de aditivos

Os emulsificantes comumente utilizados em formulações de inibidores de adsorção para altas temperaturas contém pelo menos um tensoativo do tipo aniônico, catiônico ou neutro. Há relatos de combinações de tensoativos, embora seja menos frequente (ALMEIDA, 2014).

Com o intuito de se avaliar o efeito sinérgico de aditivos junto aos inibidores durante os ensaios de corrosão, foram testadas algumas formulações contendo os inibidores SB1 e SB2 e dois tensoativos não iônicos: o Renex 65 (A1), Figura 28; e o Unitol L90 (A2), Figura 29; ambos da Oxiteno.

O aditivo A1, Renex 65 (HBL¹² 11,0), é um nonil fenol etoxilado (6,5 OE¹³), cuja parte hidrofóbica da molécula é proveniente do nonilfenol e a parte hidrofílica do óxido de etileno. O aditivo A2, Unitol L90 (HBL 13,4), é um álcool laurílico etoxilado (9 OE), cuja parte hidrofóbica da molécula é proveniente do álcool laurílico (dodecanol) e a parte hidrofílica do óxido de etileno.

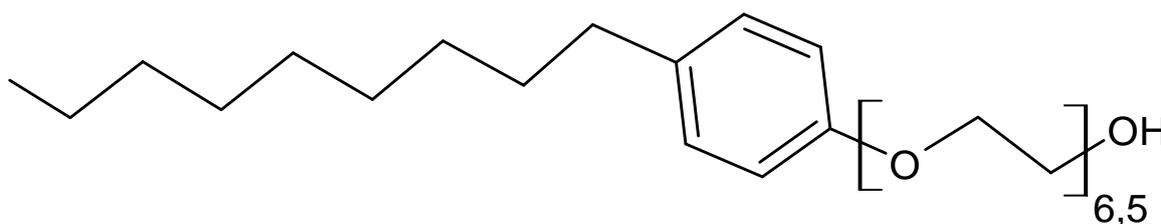


Figura 28. Estrutura molecular do tensoativo Renex 65. Elaboração própria.

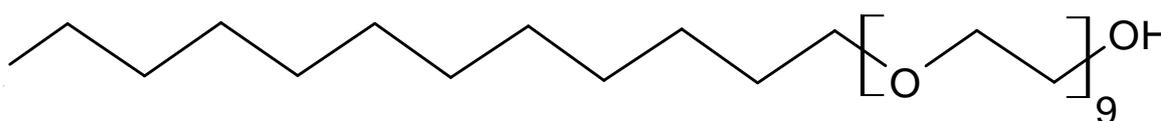


Figura 29. Estrutura molecular do tensoativo Unitol L90. Elaboração própria.

¹² HLB: Balanço hidrofílico-lipofílico. Descreve o balanço entre tamanho e força dos grupamentos hidrofílicos e lipofílicos de uma molécula emulsificante, e varia de 0 (mais hidrofóbico) a 20 (mais hidrofílico). A escala HBL, desenvolvida por Griffin (1949), consiste em valores arbitrários, empíricos, e é utilizada na seleção de tensoativos não iônicos, visando principalmente a estabilização de emulsões. Surfactantes solúveis em fase aquosa geram Emulsões tipo o/w, enquanto surfactantes solúveis em fase oleosa produzem emulsões tipo w/o (regra de Bancroft). Segundo a escala de Griffin, para formar uma emulsão w/o, o emulsificante precisa ter um HLB entre 3 e 6, enquanto para formar uma emulsão o/w, o emulsificante precisa ter HLB entre 8 e 18 (caso dos aditivos A1 e A2) (LINDMAN *et al.*, 2000 *apud* ALMEIDA, 2014).

¹³ OE: número de mol médio de óxido de etileno, indica o grau de etoxilação do composto.

Foram testadas formulações com os inibidores SB1 e SB2 baseando-se na concentração máxima testada para o inibidor isolado (600 mg/L), sendo o teor de aditivo o equivalente a 2,5% do teor total de compostos inibidores na formulação. Desta forma, foram utilizados 15 mg/L de aditivo e 585 mg/L do inibidor (SB1 ou SB2), de forma a avaliar o efeito sinérgico da mistura de inibidor + tensoativo. Os tensoativos também foram testados isoladamente para comparação. A Tabela 8 descreve todas as condições testadas com os aditivos.

Tabela 8: Condições dos ensaios gravimétricos com tensoativos (todos a 60°C, em meio HCl 1,0 M).

Condição	Concentração do inibidor (mg/L)	Concentração do tensoativo (mg/L)	Concentração total de compostos inibidores (mg/L)
A1	–	15	15
A2	–	15	15
SB1 + A1	585	15	600
SB1 + A2	585	15	600
SB2 + A1	585	15	600
SB2 + A2	585	15	600

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos Inibidores

Após as etapas de síntese em sistema de refluxo por 2 h e recristalização dos inibidores, estes foram secos até se obter peso constante. Rendimentos acima de 70% foram obtidos. A Figura 30 mostra o inibidor SB1 após a terceira recristalização, antes da sequência de secagens e pesagens final. Os três inibidores apresentaram coloração alaranjada, tanto sólidos quanto em solução.

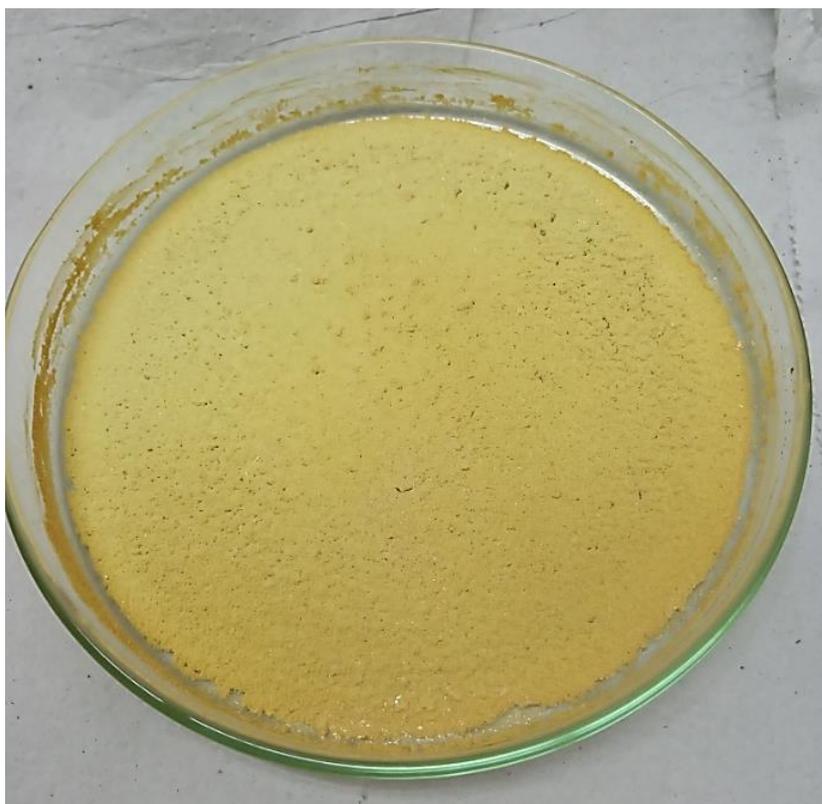


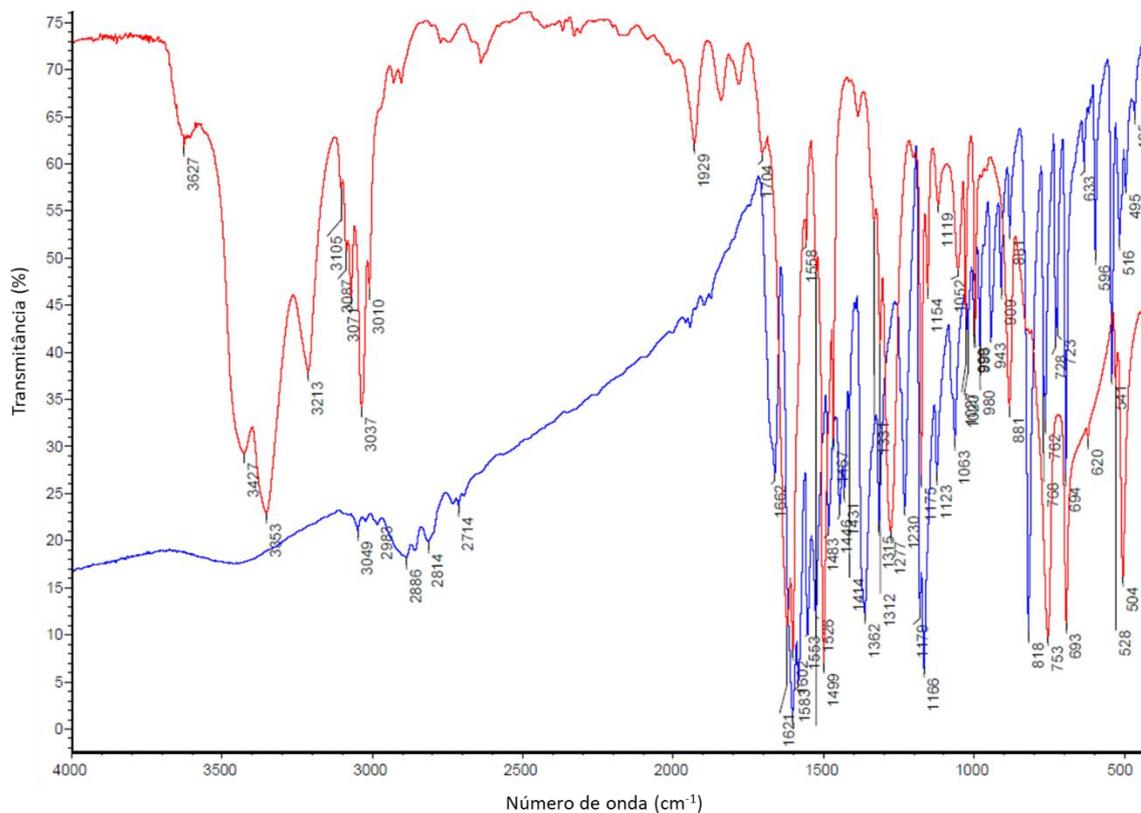
Figura 30: SB1 após terceira recristalização. Etapa anterior à secagem do inibidor até peso constante para sua posterior caracterização e uso (Imagem própria).

5.2. Caracterização dos Inibidores

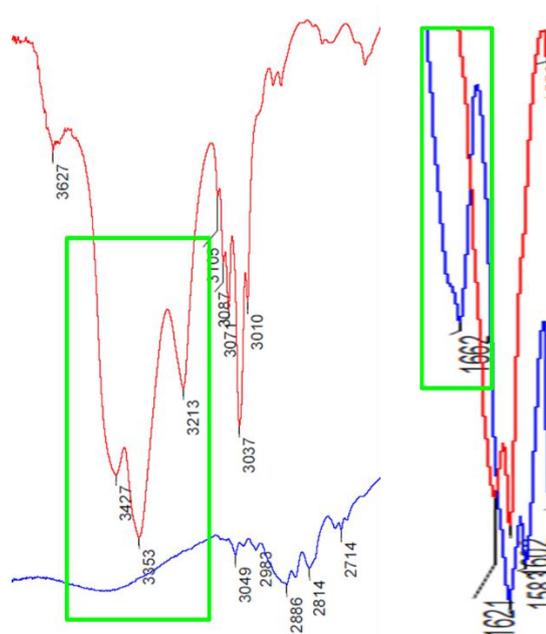
Os inibidores foram caracterizados por FTIR e ^1H RMN. Enquanto a espectroscopia de absorção no infravermelho revela os grupos funcionais presentes na molécula, o RMN fornece informações sobre o número de átomos de hidrogênio magneticamente distintos do isótopo estudado na molécula (^1H). A combinação das informações de FTIR e RMN é, na maior parte das vezes, suficiente para identificar a estrutura de uma molécula desconhecida (PAVIA *et al.*, 2008).

5.2.1. Espectroscopia de absorção vibracional no infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos estão apresentados nas Figuras 31, 32 e 33.

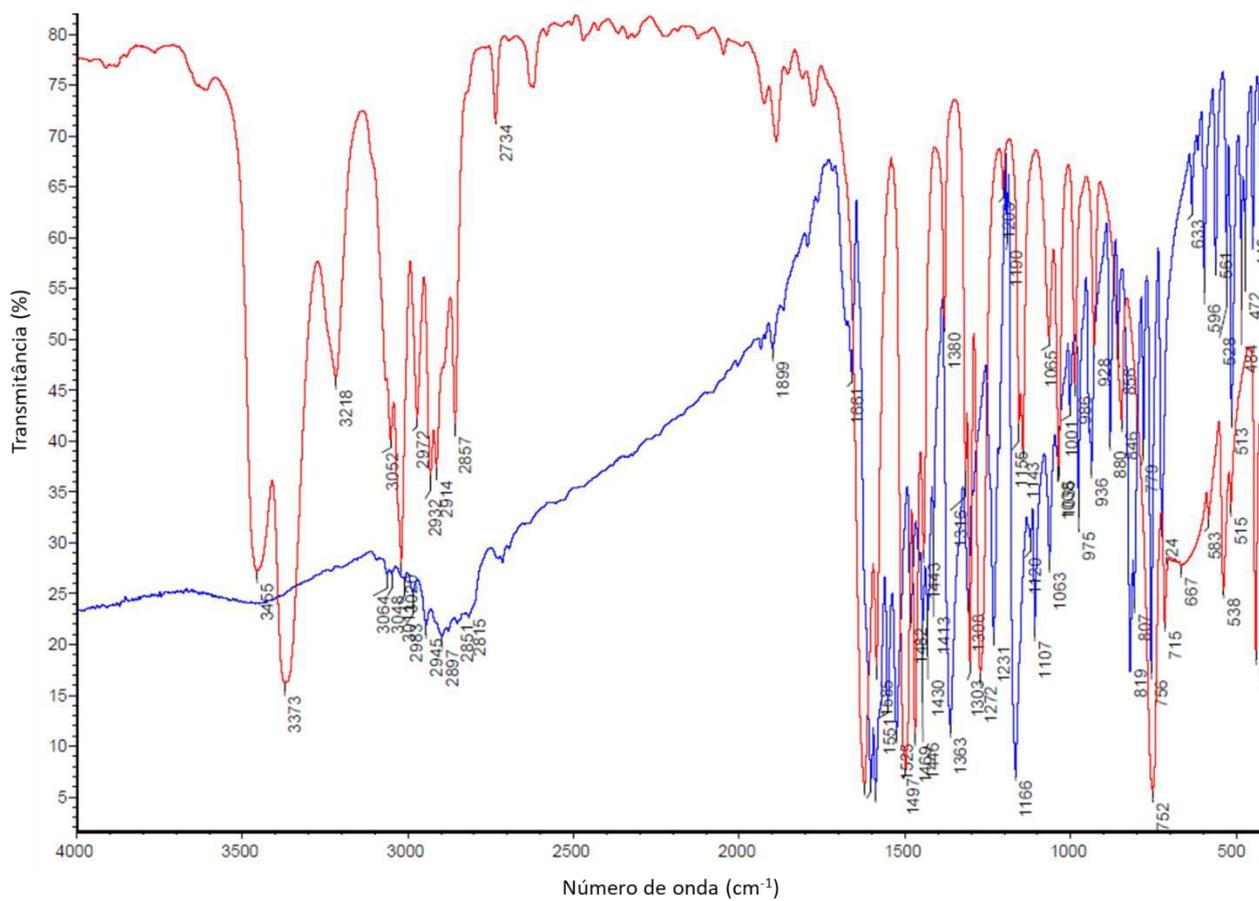


(A)

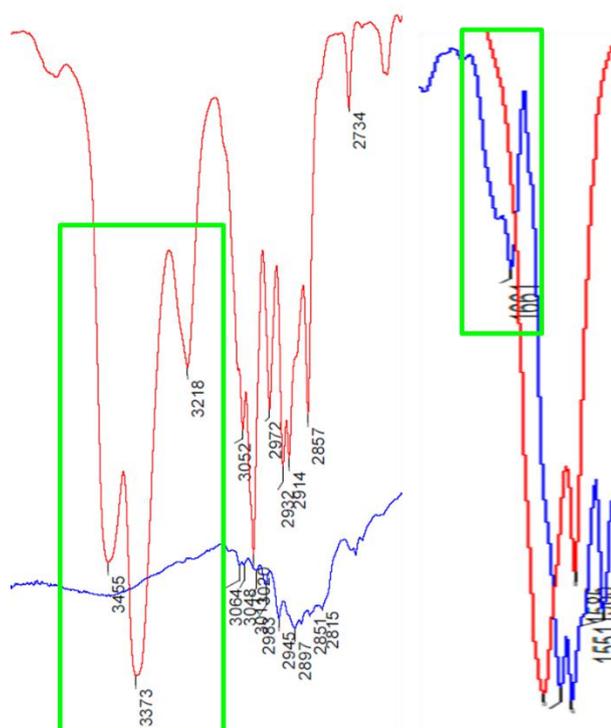


(B)

Figura 31: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB1; e vermelho, espectro da anilina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).

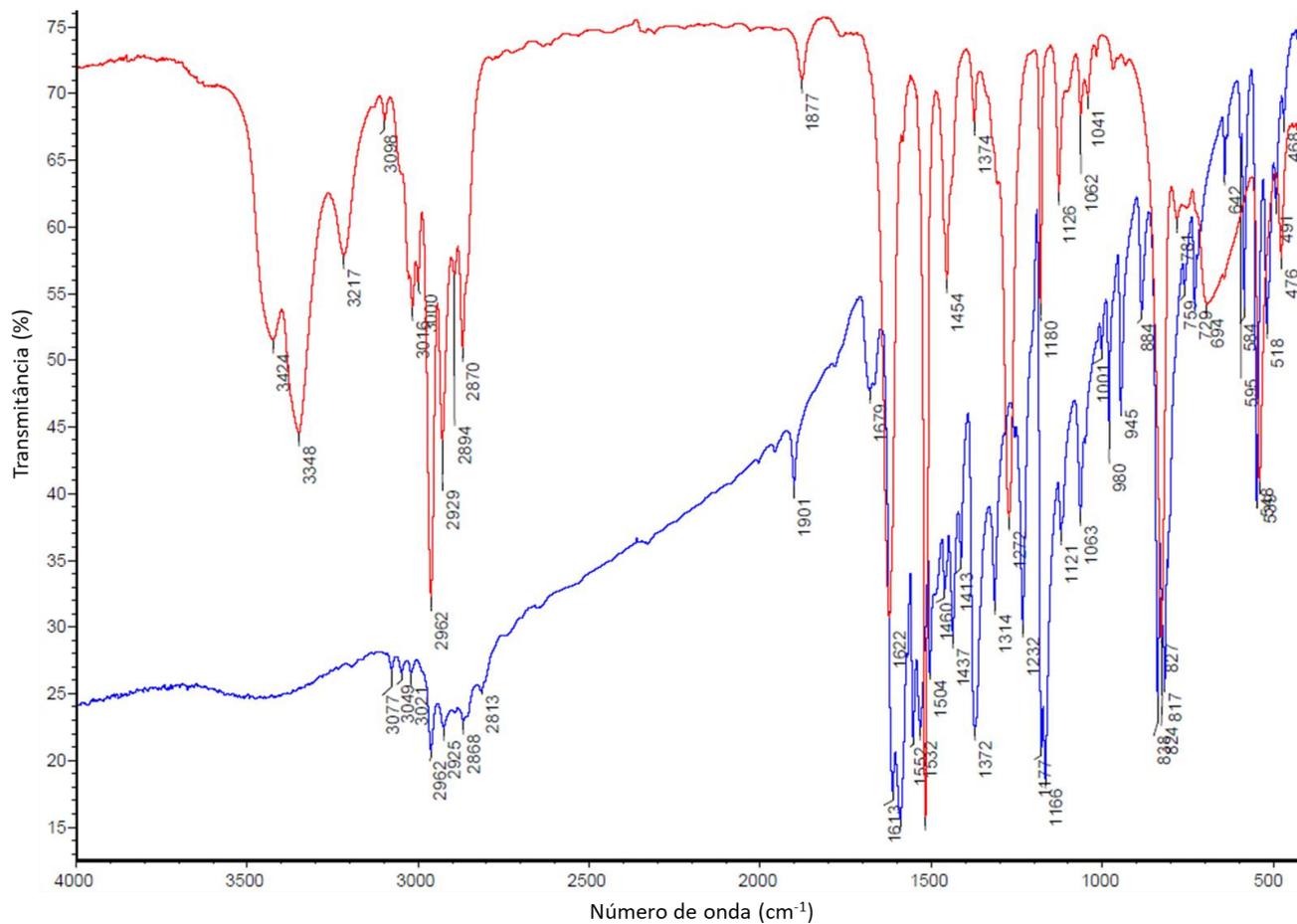


(A)

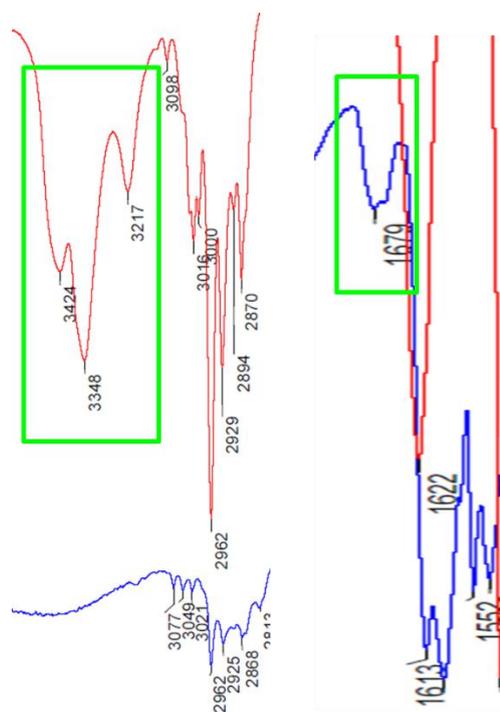


(B)

Figura 32: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB2; e vermelho, espectro da toluidina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).



(A)



(B)

Figura 33: Espectros FTIR (em azul, espectro do inibidor SB2; e vermelho, espectro da toluidina). Em (A), espectro completo. Em (B), regiões ressaltadas dos espectros relativas às absorções das ligações N-H (esquerda) e C=N (direita).

Segundo Pavia *et al.* (2018), amins primárias geram duas bandas de absorção do estiramento N–H entre 3300 e 3500 cm^{-1} e um ombro de baixa intensidade em torno de 3200 cm^{-1} . Os espectros de FTIR das amins apresentaram duas bandas características do estiramento da ligação N–H das amins em 3427 e 3353 cm^{-1} (anilina); 3445 e 3373 cm^{-1} (o-toluidina); e em 3424 e 3348 cm^{-1} (4-etil-anilina), com ombros em 3213 cm^{-1} (anilina), 3218 cm^{-1} (o-toluidina), e 3217 cm^{-1} (4-etil-anilina).

Os espectros de FTIR dos inibidores não estão mais presentes as bandas de absorção referentes aos grupos funcionais N–H das amins, indicando que elas foram consumidas na reação. Para a confirmação da formação do inibidor, observa-se a banda de absorção do estiramento da ligação C=N das iminas, que foram observadas em 1662 cm^{-1} (anilina), 1661 cm^{-1} (o-toluidina) e 1679 cm^{-1} (4-etil-anilina). Iminas geram uma banda de absorção de intensidade variável entre 1690 e 1640 cm^{-1} , que se encontra bem próxima da faixa de absorção da ligação C=C (PAVIA *et al.*, 2018).

5.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN)

Os espectros de ^1H -RMN estão apresentados nas Figuras 34, 35 e 36. A técnica de ^1H -RMN foi utilizada de forma a corroborar os resultados obtidos por FTIR.

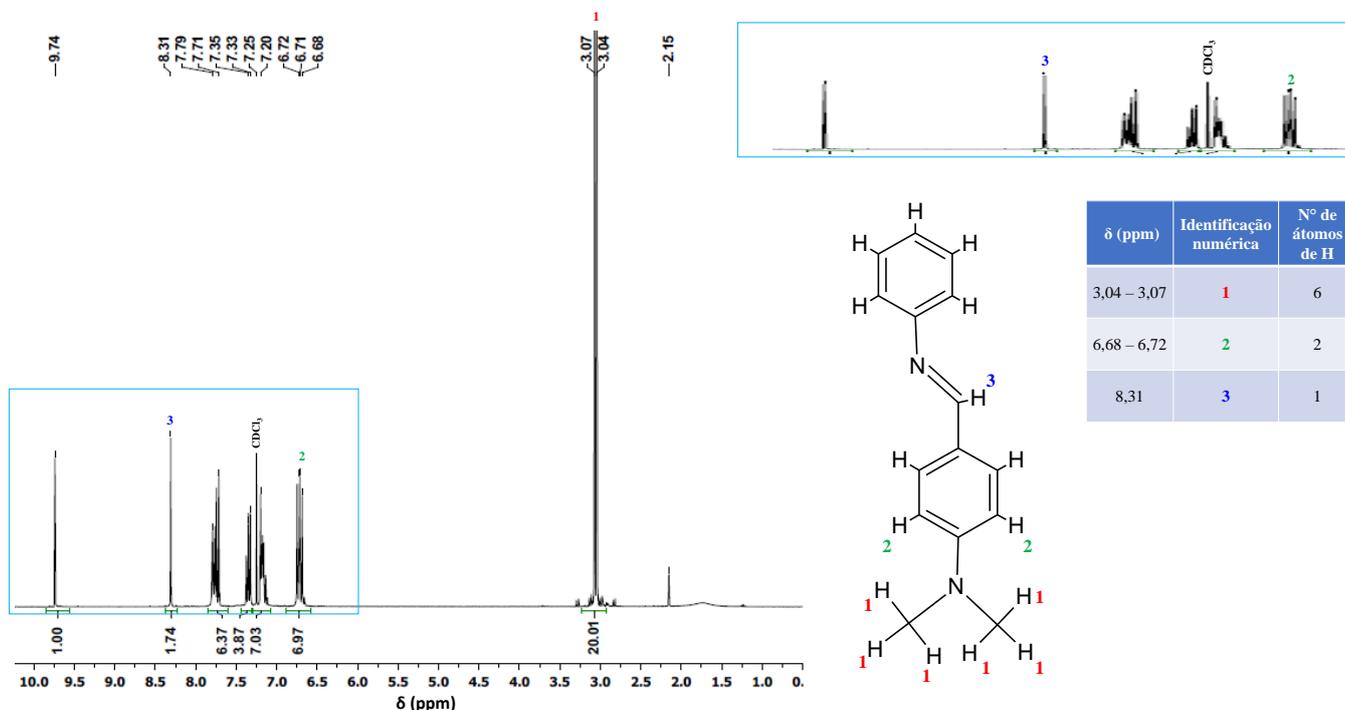


Figura 34: Espectro de ^1H RMN do inibidor SB1.

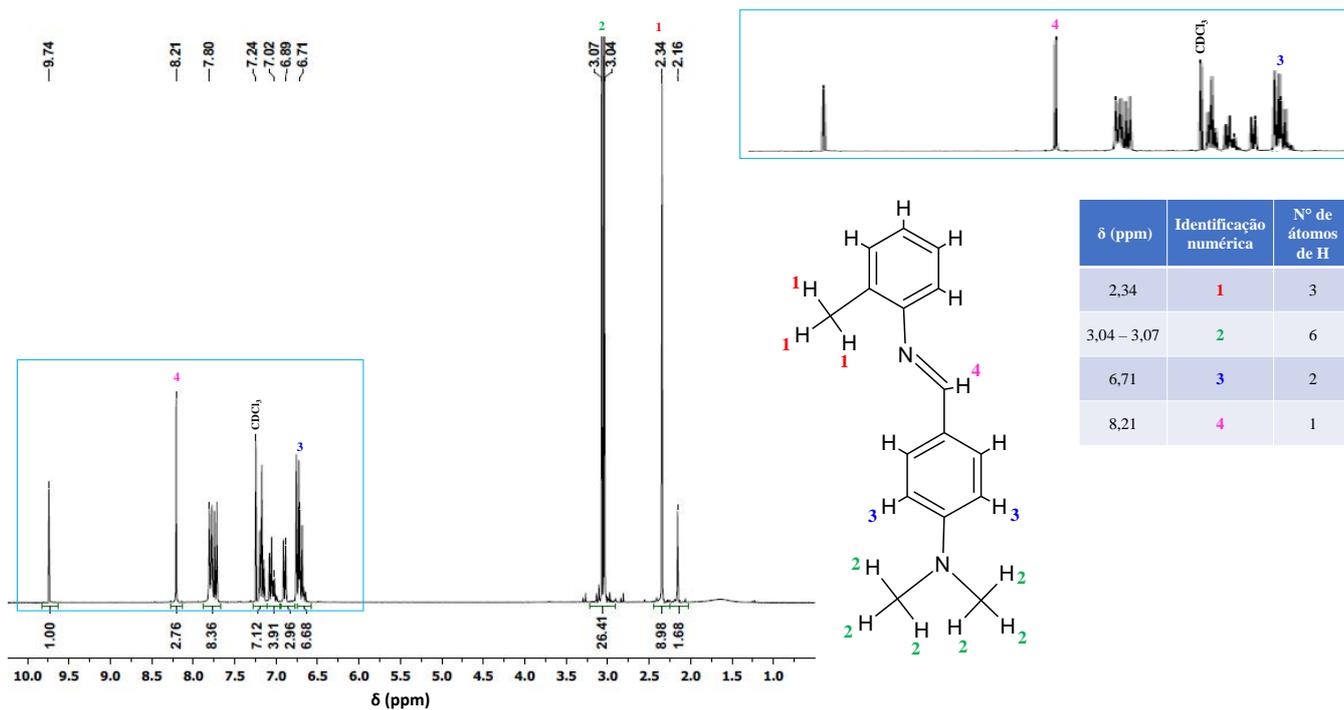


Figura 35: Espectro de ^1H RMN do inibidor SB2.

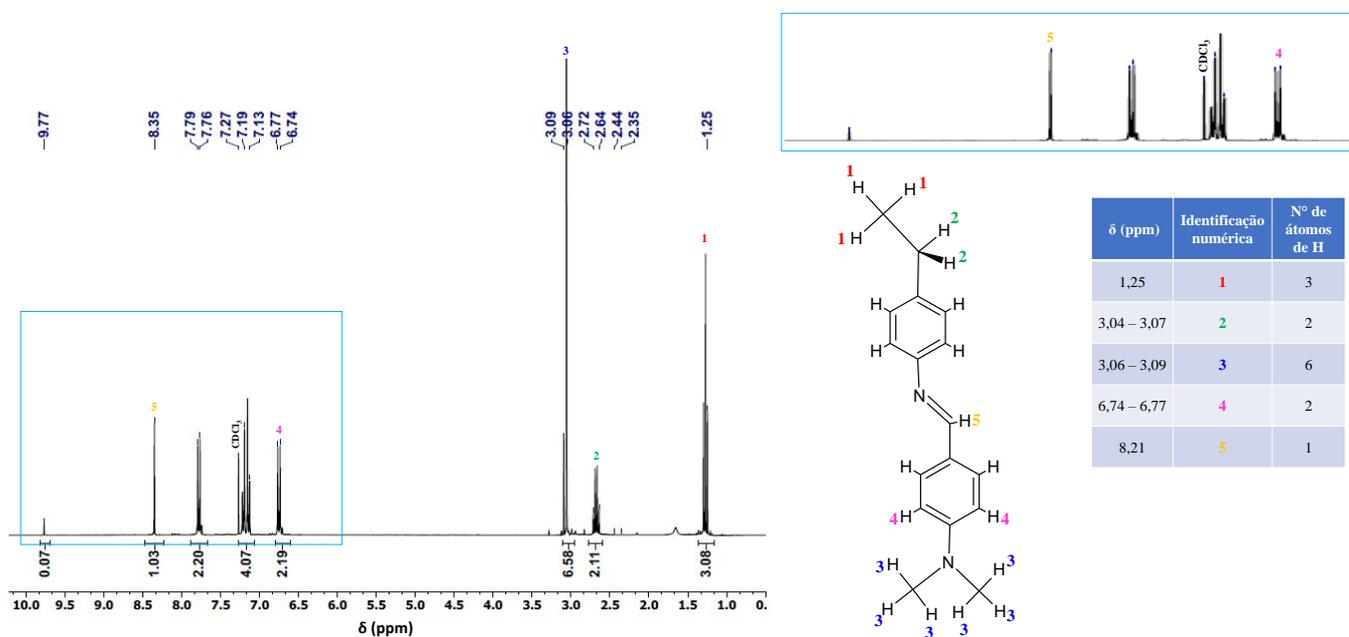


Figura 36: Espectro de ^1H RMN do inibidor SB3.

Os espectros de ^1H -RMN apresentaram intensos dupletos com deslocamentos químicos (δ) em 3,04 e 3,07 ppm para os inibidores SB1 e SB2, e 3,06 e 3,09 ppm para SB3, relativos aos hidrogênios dos grupamentos metila advindos do aldeído ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Picos entre 6,68 e 7,80 ppm em todos os espectros referem-se aos hidrogênios aromáticos, exceto pelo singleto referente ao deutério do solvente CDCl_3 em 7,25, 7,24 e 7,27 ppm para SB1, SB2 e SB3, respectivamente. Os picos em 8,31 ppm (SB1), 8,21 ppm (SB2) e 8,35 ppm (SB3) referem-se aos hidrogênios do grupamento imínico de cada inibidor ($\text{N}=\text{CH}$). Estes picos confirmam a formação dos inibidores a partir das reações de condensação (ELEMIKE *et al.*, 2017; ELEMIKE, NWANKWO e ONWUDIWE, 2019).

O pico em 2,34 ppm (SB2) refere-se aos hidrogênios do grupo metila da o-toluidina; adicionalmente, os picos em 1,25 ppm e entre 2,35 – 2,72 ppm (SB3) referem-se aos hidrogênios do grupo etila da 4-etil-anilina.

5.3. Ensaio gravimétricos

As taxas de corrosão (CR) e eficiências de inibição (ϵ) obtidas a partir dos ensaios gravimétricos estão apresentadas na Tabela 9. A Tabela 10 indica um comparativo dos dados obtidos com dados extraídos da literatura para bases de Schiff testadas como inibidores de corrosão para o mesmo material (aço carbono) e meio corrosivo (HCl 1,0 M).

A análise dos resultados revelou que todos os inibidores foram eficientes e reduziram significativamente a taxa de corrosão da liga. Ademais, os valores obtidos estão condizentes com dados observados em outros estudos da literatura. As Figuras 37 e 38 apresentam os gráficos das taxas de corrosão dos três inibidores, e a Figura 39, gráficos das eficiências.

Tabela 9: Resultados dos ensaios gravimétricos para as condições experimentais: a taxa de corrosão uniforme (CR, mm/ano), conforme Equação 1, e eficiência do inibidor (ϵ , %), conforme Equação 2, com seus respectivos desvios padrões amostrais (Elaboração própria).

Condição		Branco			SB1			SB2			SB3		
Concentração do inibidor (mg/L)		0	100	350	600	100	350	600	100	350	600		
CR (mm/ano)	30°C	7,37±0,53	1,14±0,06	-	1,12±0,11	1,22±0,16	-	0,76±0,03	1,87±0,18	-	0,94±0,05		
	45°C	25,90±1,37	5,53±0,15	3,95±0,29	2,00±0,19	5,03±0,63	3,90±0,48	3,25±0,52	7,42±0,36	5,11±0,22	3,36±0,26		
	60°C	73,89±1,67	15,28±1,14	-	8,65±0,15	16,15±0,95	-	11,03±0,31	25,87±1,29	-	11,70±0,33		
ϵ (%)	30°C	-	84,49±0,79	-	84,79±1,47	83,48±2,13	-	89,73±0,44	74,69±2,40	-	87,28±0,65		
	45°C	-	78,63±0,58	83,31±1,59	92,28±0,72	80,59±2,44	85,40±0,53	87,46±2,00	71,36±1,38	85,15±0,96	87,01±1,00		
	60°C	-	79,32±1,55	-	88,30±0,20	78,14±1,28	-	85,07±0,42	64,98±1,74	-	84,16±0,45		

Tabela 10: Comparativo das eficiências obtidas para os inibidores SB1 e SB2 e SB3 com outros trabalhos da literatura que também estudaram bases de Schiff como inibidores de corrosão em meio de HCl 1,0 M.

Condições		ϵ (%)		Referência
Temperatura ^A				
Inibidor e Concentração ^B	25 - 30°C	50 - 60°C		
SB1, 600 mg/L	84,79	88,30	Este trabalho.	
SB2, 600 mg/L	89,73	85,07		
SB3, 600 mg/L	87,28	84,16		
PASP/SB, 80 mg/L	88,97	84,86	Wang <i>et al.</i> , 2019	
DMAHB, 2360 mg/L	87,30	89,92	Badr <i>et al.</i> , 2018	
B2, 300 mg/L	96,50	85,90	Shahabi <i>et al.</i> , 2019	
BPT, 500 mg/L	81,40	94,20	Fernandes, <i>et al.</i> , 2019	
DBB, 223 mg/L	85,69	94,08	Bedair <i>et al.</i> , 2020	

^AForam consideradas faixas discretas de temperatura somente para fins de comparação, visto que nem todos os trabalhos utilizaram os mesmos valores de temperatura deste trabalho. Desta forma, quando o ensaio do artigo não foi realizado nas temperaturas de 30 e 60°C, a temperatura do ensaio está pelo menos dentro da faixa indicada.

^BConcentrações molares apresentadas nas literaturas foram convertidas para mg/L.

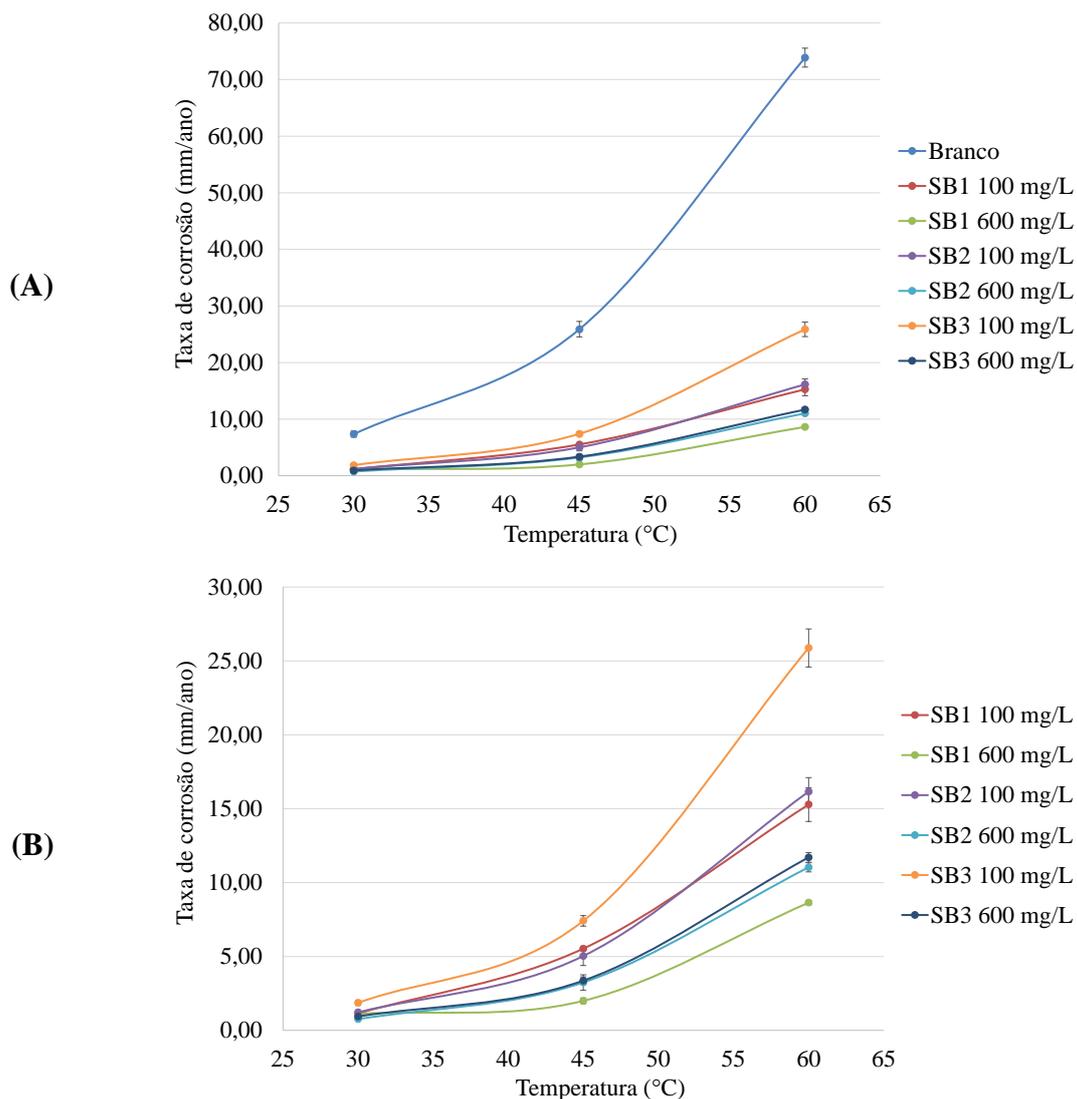


Figura 37: Taxas de corrosão obtidas nos ensaios gravimétricos. Em (A), resultados dos ensaios na ausência (branco) e presença dos inibidores SB1, SB2 e SB3 (100 e 600 mg/L) em função da temperatura (30°C – 60°C). Em (B), resultados dos ensaios sem incluir o branco. Elaboração própria.

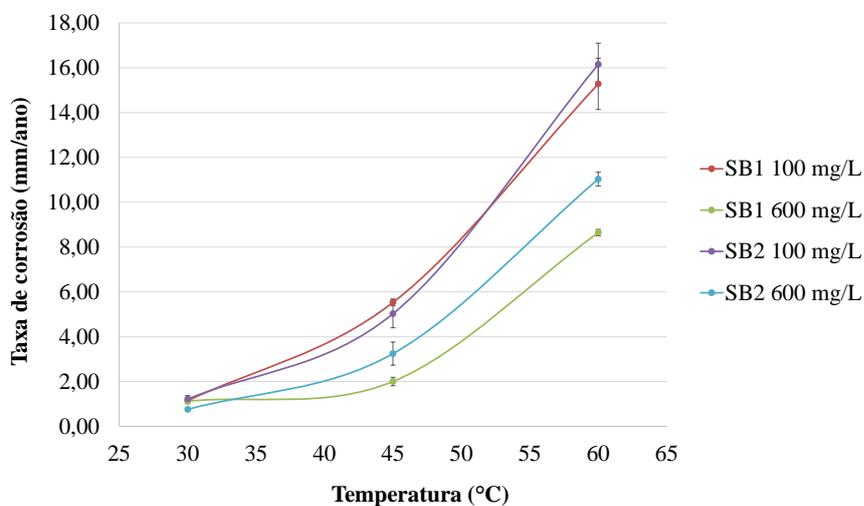


Figura 38: Comparação das taxas de corrosão obtidas para os inibidores SB1 e SB2 nos ensaios gravimétricos. Elaboração própria.

O limite admissível para a taxa de corrosão varia de acordo com a aplicação, material, condições de uso, meio corrosivo, e outros fatores. Usualmente a taxa de corrosão máxima admissível é definida na etapa de projeto, sendo definida com base no tempo de operação/vida útil previsto, e então dimensões de excesso são frequentemente adicionadas aos materiais (sobre-espessuras de tubulações, por exemplo), inclusive havendo regulação por normas específicas. Portanto, de acordo com fatores operacionais e tempo de operação previsto, tem-se a definição de uma taxa de corrosão máxima, específica de cada aplicação e projeto.

Nas operações de acidificação em poços de petróleo, o valor máximo admissível para a taxa de corrosão varia de acordo com os fatores operacionais, características do poço, e conhecimento prévio das operações. Um dos valores limite sugeridos na literatura situa-se em torno de 5,0 mm/ano, quando a corrosão for de morfologia exclusivamente uniforme (JOIA *et al.*, 2001). Vale ressaltar, entretanto, que no processo de acidificação, a concentração do ácido e a temperatura são mais elevados. Portanto, tal limite não se aplicaria a esses ensaios.

Os valores de eficiência obtidos nos ensaios variaram bastante, desde 64,98% (SB3, 100 mg/L, 60°C) a 92,28% (SB1, 600 mg/L, 45°C), com os valores mais baixos reportados para o inibidor SB3. Maiores eficiências e reduções nas taxas de corrosão foram observadas para SB1 e SB2. Para todos os inibidores, notou-se que quanto maior a temperatura, maiores as taxas de corrosão, tanto na presença quanto na ausência dos inibidores. Esta tendência nem sempre é observada para a eficiência para os sistemas inibidos. Conforme indica a Tabela 10, há inibidores cuja eficiência é aumentada com a temperatura, e outros que é reduzida. Só foi observado aumento da eficiência com aumento da temperatura neste trabalho para SB1, entre as temperaturas de 30°C e 45°C, seguido de redução entre 45°C e 60°C, conforme Figura 32. Isto pode ser explicado por um ganho de mobilidade do inibidor a 45°C, porém, a 60°C, a temperatura é suficientemente alta para que se aumente o grau de dessorção do inibidor da superfície do aço (SHAHABI *et al.*, 2019). Já para SB2 e SB3, a eficiência destes inibidores apresentou um decaimento com o aumento da temperatura. De uma maneira geral, as eficiências de SB1 e SB2 foram maiores que as de SB3, especialmente para a concentração mais baixa avaliada (100 mg/L).

Dadas as diferenças nas estruturas moleculares dos inibidores, um grupamento metila advindo da o-toluidina em SB2 (-CH₃) e um grupamento etila advindo da 4-etil-anilina em SB3 (-CH₂CH₃), espera-se que haja alguma redução nas mobilidades moleculares, uma leve ativação do anel aromático devido aos substituintes e intensificação de efeitos estéricos intermoleculares conforme aumenta-se a cadeia do substituinte.

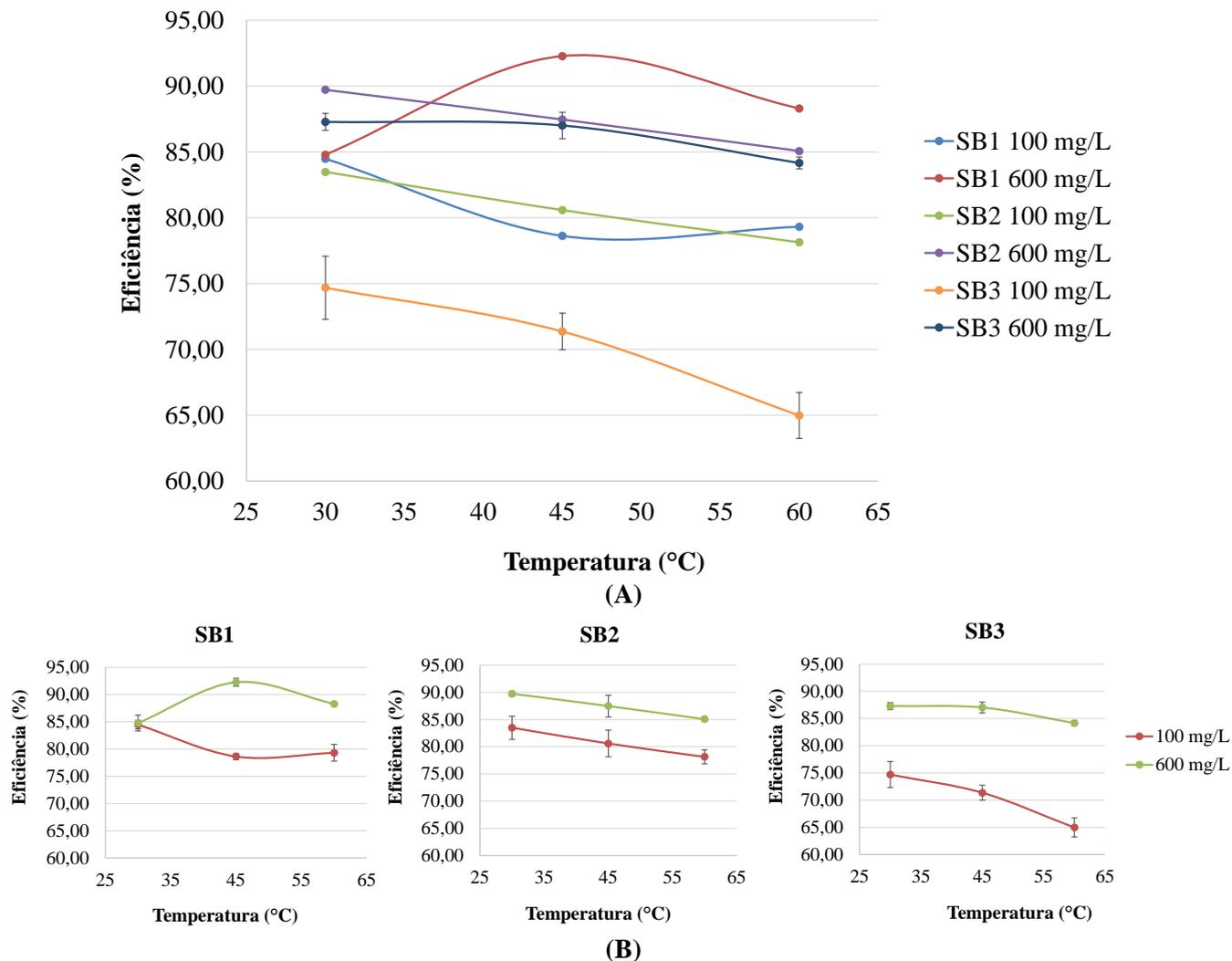


Figura 39: Eficiências dos inibidores SB1, SB2 e SB3 obtidas dos ensaios gravimétricos em função da temperatura e concentração. Em (A), todos os resultados apresentados no mesmo gráfico. Em (B), resultados de um inibidor por gráfico. Elaboração própria.

Trabanelli (1994) analisou a inserção de um grupo metila na piridina e o efeito inibidor dos compostos substituídos. Verificou-se que o efeito inibidor aumentou quando a densidade eletrônica era deslocada na direção do heteroátomo da cadeia, ou seja, quanto mais próximo o radical metila do heteroátomo, maior era a eficiência do composto. Trabanelli também estudou a influência do efeito estérico na ação de inibidores de corrosão para ligas ferrosas, e verificou que quanto menor o efeito estérico do composto (ou seja, menor a cadeia carbônica de um dado radical substituinte), maior sua eficiência como inibidor. Além disso, quando não houver diferença no impedimento estérico dos compostos, a eficiência dos compostos aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

As conclusões de Trabanelli (1994) acerca dos efeitos de cadeias carbônicas substituintes nos inibidores estão em convergência com os resultados obtidos para os inibidores SB1, SB2 e SB3. Na Figura 37, é possível observar que os efeitos de SB1 e SB2 na taxa de

corrosão foram bem parecidos a 100 mg/L nas três temperaturas, com as curvas CR(T) praticamente sobrepostas. Entretanto, notou-se que o aumento da concentração, ou seja, quando se aumentam os efeitos estéricos, SB1 apresentou melhor performance que SB2 para temperaturas mais elevadas. Ao incluir SB3 na comparação, verifica-se que a taxa de corrosão se eleva significativamente para este inibidor, graças ao seu maior radical p-substituinte. Ou seja, além do substituinte de SB3 estar mais longe do heteroátomo, ele é suficientemente maior para prejudicar a eficiência. Pode-se entender, então, que o limite de tamanho do radical carbônico que poderia ser adicionado ao anel aromático da SB1, sem que se prejudique a performance do inibidor, é 1 (-CH₃, metila), pois com 2 carbonos (-CH₂CH₃, etila), nota-se redução a eficiência do composto inibidor.

Conforme observa-se na Figura 37, o efeito do substituinte etila em SB3 nas taxas de corrosão reflete os dados de eficiência deste inibidor: diferente de SB1 e SB2, que apresentam eficiências mais altas, as eficiências de SB3 são menores em todas as comparações com mesmo teor de inibidor, para as três temperaturas testadas. Observa-se um aumento da eficiência de SB3 ao se aumentar sua concentração de 100 para 600 mg/L, porém, para valores que se equiparam às eficiências de SB1 e SB2 à 100 mg/L, indicando claramente a menor eficiência deste inibidor.

5.3.1. Avaliação de aditivos

Os resultados dos ensaios gravimétricos para as formulações de tensoativos testadas estão apresentados na Tabela 11 e Figura 40. Os dados obtidos para os inibidores isoladamente foram acrescentados para fins de comparação e avaliação do efeito conjunto inibidor + tensoativo. Os resultados mostram que a adição de aditivos na formulação do inibidor gerou efeito sinérgico e aumentou a eficiência dos inibidores, comparando-se a eles isoladamente. Apesar do Renex 65 (A1) ter apresentado uma eficiência inferior isoladamente comparando-se ao Unitol L95 (67,61% e 81,46%), na mistura tensoativo + inibidor o resultado foi invertido, e o Renex 65 proporcionou maiores eficiências, com ambos os inibidores.

Com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo (maior OE), aumenta-se a hidrofília da molécula (maior HLB), o que geralmente aumenta sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência. O Renex 65 apresenta, portanto, menor grau de etoxilação e menor HBL que o tensoativo Unitol L95. Por outro lado, o Renex 65 é aromático e o Unitol L95 é alifático. Ou seja, isoladamente, o maior efeito inibidor do Unitol provavelmente se deu devido a seu maior grau de etoxilação e hidrofília em comparação com o Renex 65.

Ao se analisar o efeito sinérgico dos tensoativos com os inibidores no meio, o fato do Renex ser aromático pode ter contribuído para a melhor eficiência, visto que interações intermoleculares mais intensas (ex. interações de Van der Waals e/ou dipolo-dipolo) podem ter ocorrido entre a molécula de Renex 65 e as moléculas dos inibidores quando comparando-se à interação do Unitol L95 com os inibidores.

Tabela 11: Condições dos ensaios gravimétricos com aditivos (todos a 60°C, em meio HCl 1,0 M).

Condição	Concentração do inibidor (mg/L)	Concentração do tensoativo (mg/L)	Concentração total de compostos inibidores (mg/L)	CR (mm/ano)	ϵ (%)
A1	–	15	15	23,93±1,33	67,61±1,79
A2	–	15	15	13,70±2,11	81,46±2,86
SB1	600	–	600	8,65±0,15	88,30±0,20
SB1 + A1	585	15	600	5,94±1,10	91,97±1,62
SB1 + A2	585	15	600	7,10±0,69	90,40±0,94
SB2	600	–	600	11,03±0,31	85,07±0,42
SB2 + A1	585	15	600	5,17±0,90	93,00±1,21
SB2 + A2	585	15	600	7,55±0,61	89,78±0,83

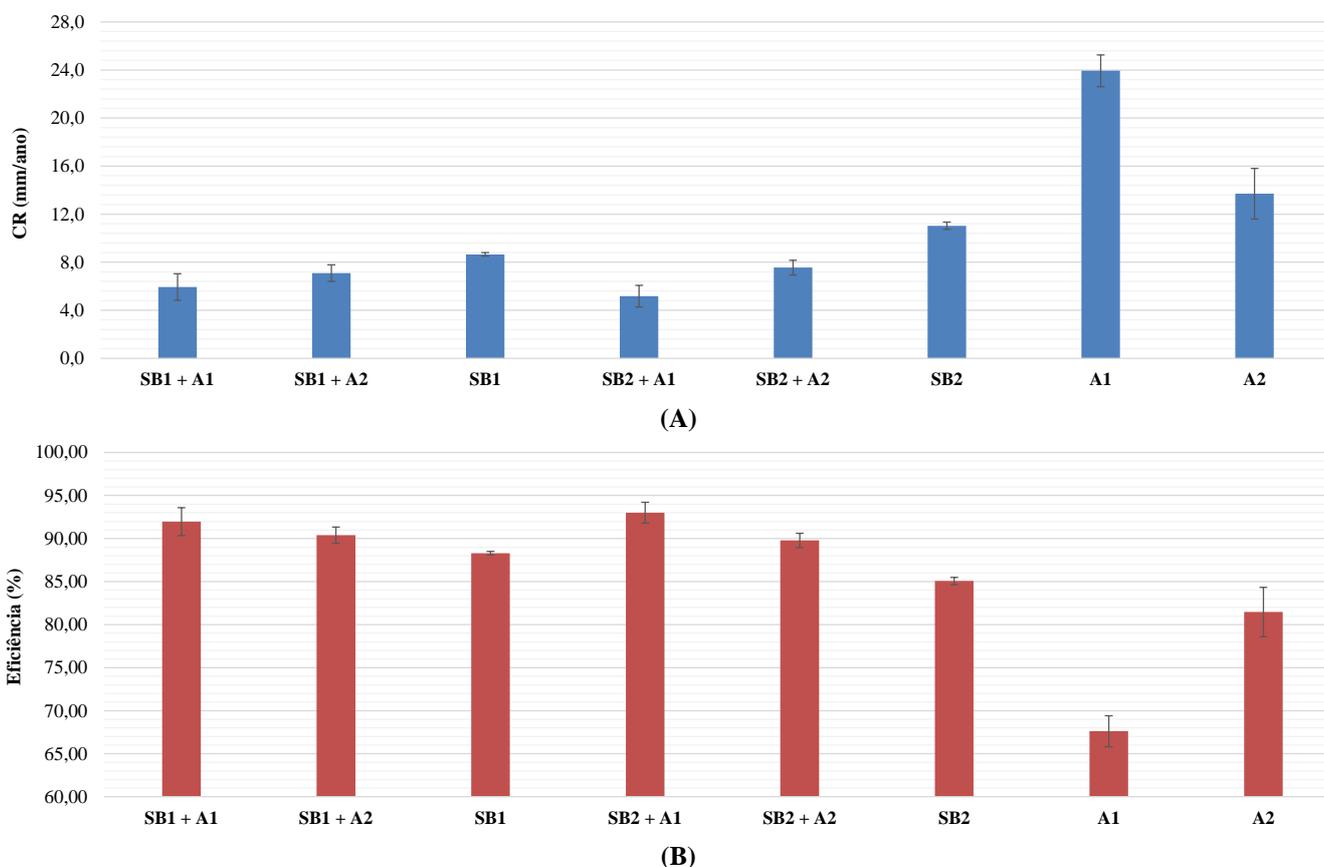


Figura 40: Resultados dos ensaios gravimétricos para as formulações com aditivos. Em (A), gráfico das taxas de corrosão. Em (B), gráfico das eficiências. Elaboração própria.

5.3.2. Modelo de Arrhenius

A equação de Arrhenius, Equação 5, relaciona a taxa de corrosão uniforme com a energia de ativação aparente de dissolução no aço carbono (E_a):

$$CR = A \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol·K), T é a temperatura absoluta e A é o fator pré-exponencial do modelo. A Equação 5 pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, conforme mostrado na Equação 6, de forma que se pode determinar $\ln(CR)$ como variável dependente e $\frac{1}{T}$ como variável independente, em um modelo linear. Os valores da energia de ativação aparente, E_a , e o fator pré-exponencial, A , podem ser obtidos da regressão:

$$\ln(CR) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (6)$$

As energias de ativação aparentes de dissolução no aço carbono (E_a) foram obtidas para cada inibidor a partir de ajustes lineares dos dados (Tabela 12). Todos os coeficientes de regressão quadráticos obtidos, R^2 , estão acima de 0,92, o que indica que o mecanismo de corrosão pode ser explicado pelo modelo cinético de Arrhenius com precisão.

Tabela 12: Energia de ativação aparente de dissolução no aço carbono dos inibidores (E_a , kJ/mol), para cada condição, e o coeficiente de regressão quadrático do ajuste do modelo linear (R^2) (Elaboração própria).

Condição	Branco	SB1		SB2		SB3	
Concentração do inibidor (mg/L)	0	100	600	100	600	100	600
E_a (kJ/mol)	64,514	72,784	56,725	72,368	74,982	73,557	70,577
R^2	0,9994	0,9906	0,9279	0,9992	0,9995	0,9999	0,9996

A adsorção dos inibidores pode ocorrer através de interações eletrostáticas entre espécies carregadas dos inibidores e a superfície metálica (fisiossorção) ou por interação química entre grupos funcionais do inibidor e os orbitais metálicos (quimiossorção). Valores de E_a menores para o sistema inibido em relação ao não inibido é um indicativo de mecanismo de quimiossorção, enquanto valores de E_a maiores para o sistema inibido é indicativo de fisiossorção. Além disso, o aumento da energia de ativação em maiores temperaturas pode estar associado à dessorção das moléculas de inibidor da superfície do metal (TAWFIQ, 2015; OLASEHINDE, S. *et al.*, 2012; YADAV *et al.*, 2015; *apud* GOWRARAJU *et al.*, 2017).

O gráfico da Figura 41 ilustra os valores de E_a obtidos para os sistemas inibidos e o sistema não inibido. Todos os valores da energia de ativação aparente nos ensaios dos inibidores a 100 mg/L foram maiores que o valor de E_a do branco, além de serem bem próximos entre si, o que indica que o mecanismo de adsorção pode ser caracterizado por fisiossorção a 100 mg/L.

Entretanto, ao se aumentar a concentração para 600 mg/L, o valor de E_a para SB1 torna-se inferior ao do branco, inferindo mecanismo de quimiossorção. Isto não ocorreu para SB2 e SB3, cujo valor de E_a se manteve acima do ensaio em branco. Ademais, o aumento de concentração aumentou levemente a energia de ativação para SB2 e diminuiu levemente a energia de ativação para SB3.

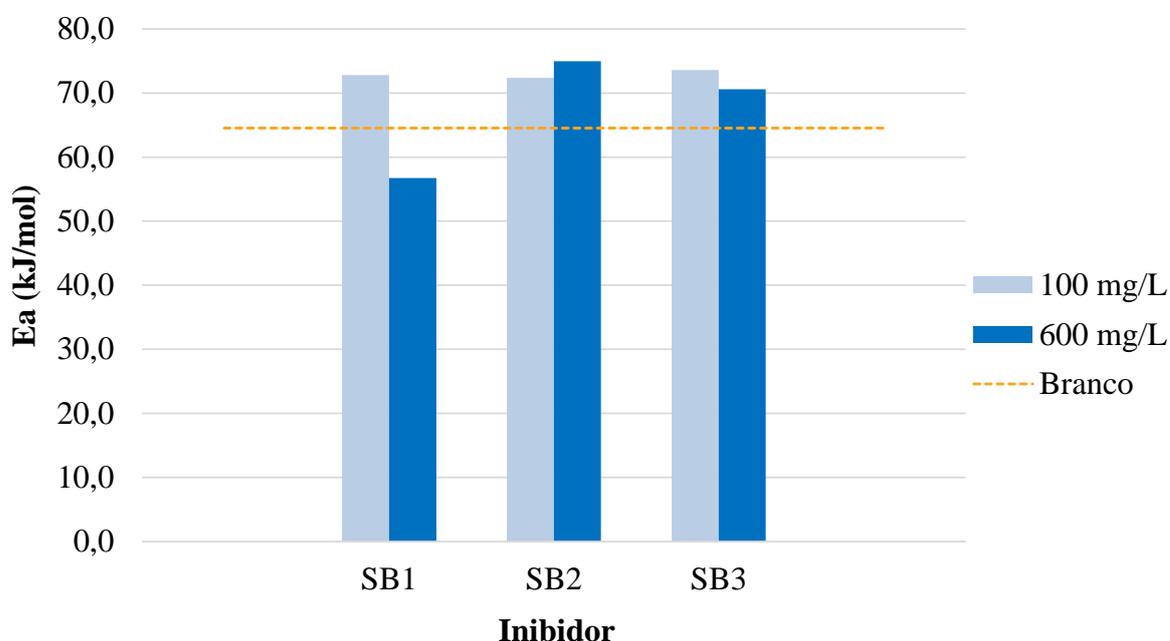


Figura 41: Energias de ativação obtidas a partir da equação de Arrhenius para a faixa de temperatura estudada (30 – 60°C), na ausência (branco) e presença dos inibidores (100 e 600 mg/L). Elaboração própria.

5.3.3. Modelos de Adsorção

Informações mais relevantes sobre a interação entre os inibidores e a superfície do metal podem ser obtidas de modelos de adsorção (GOWRARAJU *et al.*, 2017). O processo de adsorção de moléculas do inibidor à superfície do substrato metálico é uma reação de substituição, onde moléculas de água adsorvidas na superfície metálica são substituídas por moléculas do inibidor, Equação 7 (MURMU *et al.*, 2019).



Pequenas variações no grau de recobrimento da superfície (θ) pela molécula de inibidor afetam a eficiência de corrosão associada ao inibidor. Assim, a eficiência de corrosão é tratada como função de recobrimento da superfície pelas moléculas do inibidor, adotando-se θ como o valor da eficiência do inibidor (fração). A relação entre θ e a concentração do inibidor (C) é utilizada para produzir um modelo de adsorção isotérmico (MURMU *et al.*, 2019).

Desta forma, a fração de superfície protegida com os inibidores (θ) foi avaliada em função da concentração do inibidor de acordo com alguns modelos de adsorção isotérmicos. Os modelos testados foram os de Langmuir, Temkin, El-Awady, Freundlich e Frumkin (ver APÊNDICE B). O modelo de Langmuir linearizado está expresso na Equação 8 (ITUEN, JAMES e AKARANTA, 2017):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (8)$$

onde K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção, C é a concentração do inibidor e θ é a fração de cobertura da superfície pelo inibidor.

Da termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs associada à adsorção, ΔG_{ads}^o , está relacionada com a constante de equilíbrio da adsorção pela Equação 9:

$$\Delta G_{ads}^o = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (9)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol·K), T é a temperatura absoluta e o valor 55,5 (em mol/L) é a concentração aproximada da água em solução. A Figura 42 ilustra o gráfico das isotermas de Langmuir dos três inibidores. A Tabela 13 apresenta os valores de K_{ads} , energia livre de Gibbs de adsorção, ΔG_{ads}^o , e coeficientes de regressão quadráticos obtidos. O modelo de Langmuir melhor representou os resultados para todos os inibidores.

Segundo o modelo de adsorção de Langmuir, a adsorção das moléculas é caracterizada por recobrimento de uma monocamada de inibidor na superfície do material, com sítios de mesmo nível de energia e afinidade eletrônica, e as moléculas adsorvidas de forma adjacente estão supostamente livres de efeitos estéricos e interações laterais (SAHA e BANERJEE, 2018).

Maiores valores de K_{ads} indicam melhor interação entre o inibidor e a superfície metálica. Entretanto, baixos valores de K_{ads} indicam que as interações são fracas, e conseqüentemente, as espécies adsorvidas podem ser facilmente removidas por moléculas do solvente (GOWRARAJU *et al.*, 2017).

Os inibidores SB1 e SB3 apresentaram constantes de adsorção próximas, enquanto para SB2 a constante é quase o triplo do valor de K_{ads} de SB1. Isto pode indicar que a leve ativação do anel aromático de SB2 causada pelo substituinte metila pode ter favorecido a adsorção, sobrepondo aos efeitos negativos (efeitos estéricos e na mobilidade molecular). Já para SB3, o aumento em K_{ads} em relação a SB1 foi bem pequeno, indicando que, diferente do que ocorreu para SB2, os efeitos estéricos e maior distância do radical substituinte (etila) do heteroátomo em SB3 afetaram negativamente a cinética de adsorção deste inibidor.

Tabela 13: Valores das constantes de adsorção a 45°C (K_{ads} , em L/mg e L/mol), variação da energia livre de Gibbs relativa à adsorção (ΔG_{ads}^0 , kJ/mol), obtidas a partir das isotermas de Langmuir (a 45°C), e coeficientes de regressão quadráticos (R^2) dos ajustes dos modelos (Elaboração própria).

Inibidor		SB1	SB2	SB3
K_{ads} , a 45°C (318 K)	(L/mg)	0,03025	0,07516	0,03533
	(L/mol)	6786,3	17912,8	8914,4
ΔG_{ads}^0 (kJ/mol), a 45°C (318 K)		-33,945	-36,511	-34,666
R^2		0,9952	0,9999	0,9999

Valores negativos de ΔG_{ads}^0 indicam que a adsorção dos inibidores é espontânea e há uma forte interação entre as moléculas de inibidores e a superfície do aço. Usualmente, valores de ΔG_{ads}^0 em torno de -20 kJ/mol são consistentes com adsorção do tipo física, enquanto valores em torno de -40 kJ/mol ou menores são associados a quimiossorção, de modo que o compartilhamento ou transferência de elétrons do inibidor aos átomos metálicos da liga pode ocorrer (MUSA *et al.*, 2011).

Portanto, os valores de ΔG_{ads}^0 obtidos mostram que a adsorção de todos os inibidores foi espontânea e caracterizada por um mecanismo híbrido de fisiossorção e quimiossorção, dados os valores de ΔG_{ads}^0 entre -20 e -40 kJ/mol.

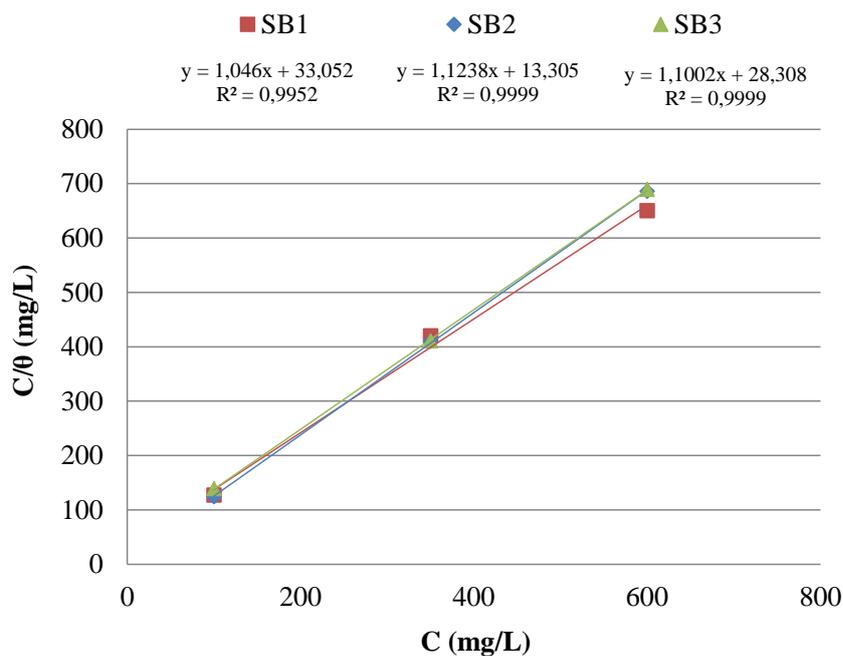


Figura 42: Isotermas de adsorção de Langmuir dos inibidores, a 45°C. Elaboração própria.

A Figura 43 mostra micrografias ópticas das superfícies dos corpos de prova antes e após os ensaios com 600 mg/L dos inibidores a 60°C. É notável a mudança do aspecto das superfícies em todas as condições, especialmente para SB3, inibidor de pior desempenho.

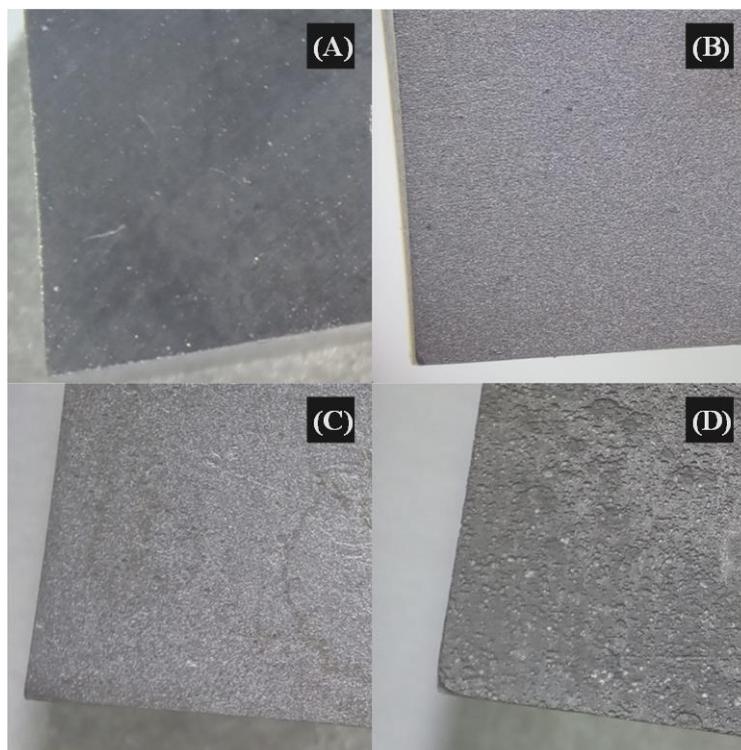


Figura 43: Micrografias ópticas dos corpos de prova (aumento de 45x): em (A), corpo de prova lixado; em (B), (C) e (D), corpos de prova após ensaios gravimétricos a 60°C com 600 mg/L dos inibidores SB1, SB2 e SB3, respectivamente.

Imagem própria.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A seleção de compostos orgânicos de estrutura e características estratégicas visando aplicação como inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido foi realizada com base no estudo de prospecção tecnológica de artigos científicos publicados nos últimos quatro anos (2017 – 2020). A partir desta pesquisa, foi analisado o estado da arte atual e a tendência de estudos e pesquisas acerca deste tema.

Dos 60 artigos analisados no estudo de prospecção, verificou-se um aumento significativo no número de publicações entre os anos de 2018 e 2019, tendo sido esse o maior crescimento no período estudado. No contexto geográfico, a China exibe o maior número de publicações acerca do tema, com 16,7% dos artigos publicados, seguido de Índia (15,0%) e Arábia Saudita (11,7%). Quanto à estrutura química dos inibidores estudados, verificou-se que 86,67% são aromáticos e 47,01% são nitrogenados, oxigenados e aromáticos simultaneamente. O alto índice de uso de inibidores de corrosão aromáticos e com heteroátomos está associado ao aumento da densidade eletrônica dos compostos inibidores, responsável pela adsorção ao metal.

Quanto à temperatura dos ensaios, 48,65% deles foram realizados entre 20 e 35°C, 32,43% entre 35 e 50°C, e 17,57% entre 50 e 65%. Somente 1,35% dos artigos testaram temperaturas acima dos 65°C. Desta forma, no presente estudo foram exploradas as temperaturas de 30, 45 e 60°C, de acordo com observação da literatura. Finalmente, no quesito concentração de inibidor, 63,27% dos artigos avaliaram concentrações abaixo de 200 mg/L, 26,37% entre 200 e 600 mg/L e 11,36% acima de 600 mg/L. Desta forma, foram testadas neste trabalho as concentrações de 100, 350 e 600 mg/L nos ensaios.

Os inibidores SB1, SB2 e SB3, sintetizados por reações de condensação carbonílica das aminas aromáticas primárias (anilina, o-toluidina e 4-etil-anilina) com o 4-dimetilamino-benzaldeído, tiveram rendimentos reacionais acima de 70%. Tais substâncias foram caracterizadas por ¹H-RMN e FTIR. As análises confirmaram a formação das três bases de Schiff.

Os ensaios gravimétricos revelaram que os inibidores foram eficientes e reduziram significativamente a taxa de corrosão uniforme do aço carbono API P110. Os dados obtidos estão condizentes com outros inibidores de corrosão tipo bases de Schiff estudados na literatura. As eficiências variaram de 64,98% (SB3, 100 mg/L, 60°C) a 92,28% (SB1, 600 mg/L, 45°C), com os valores mais baixos reportados para o inibidor SB3. Maiores eficiências e reduções nas taxas de corrosão foram observadas para SB1 e SB2.

A tendência observada para os inibidores SB2 e SB3 foi de redução da eficiência com o aumento da temperatura do ensaio. Entretanto, observou-se aumento da eficiência com aumento da temperatura para SB1, entre 30 e 45°C, seguido de redução entre 45 e 60°C, o que pode ser explicado por um ganho de mobilidade do inibidor à 45°C, porém, à 60°C, a temperatura é suficientemente alta para que se aumente o grau de dessorção do inibidor da superfície do aço.

Os efeitos de SB1 e SB2 na taxa de corrosão foram bem parecidos a 100 mg/L nas três temperaturas. Entretanto, o aumento da concentração, e conseqüente aumento de efeitos estéricos, fez com que SB1 apresentasse melhor performance que SB2 para temperaturas mais elevadas. Ao incluir SB3 na comparação, verifica-se que a taxa de corrosão se eleva significativamente para este inibidor, graças ao seu maior radical p-substituinte. Ou seja, além do substituinte etila de SB3 estar mais longe do heteroátomo, ele é suficientemente maior (em termos de tamanho de cadeia) para se prejudicar a eficiência.

O uso de tensoativos como aditivos na formulação inibidora testados a 60°C gerou efeito sinérgico e potencializou a eficiência dos inibidores, comparando-se a seus efeitos isolados. O Renex 65, tensoativo de menor grau de etoxilação e menor HBL, teve performance levemente melhor que o Unitol L95, causando maior aumento de eficiência com ambos os inibidores: de 88,3% para 91,97%, no caso de SB1 e de 85,07% para 93,00% para SB2. Isto pode ter ocorrido pelo fato de o Renex apresentar um anel aromático em sua estrutura, ao passo que o Unitol é alifático. Desta forma, interações intermoleculares mais intensas como ligações de Van der Waals e/ou dipolo-dipolo podem ter ocorrido entre a molécula de Renex 65 e a molécula do inibidor quando comparando-se à interação do Unitol L95 com o inibidor.

Os valores das energias de ativação aparente de dissolução no aço carbono (E_a) obtidas da equação de Arrhenius nos ensaios dos inibidores a 100 mg/L foram maiores que o valor de E_a do branco, além de serem bem próximos entre si, o que indica que o mecanismo de adsorção é majoritariamente caracterizado pela fisiossorção a 100 mg/L. Entretanto, ao se aumentar a concentração para 600 mg/L, o valor de E_a para SB1 torna-se inferior ao do branco, inferindo mecanismo de quimiossorção neste caso.

Com o intuito de prever o mecanismo e parâmetros relativos à adsorção, a fração de superfície protegida com os inibidores (θ) foi avaliada de acordo com alguns modelos de adsorção isotérmicos. O modelo de Langmuir melhor representou os resultados para todos os inibidores, sendo este modelo caracterizado pelo recobrimento de uma monocamada de inibidor

na superfície do material, com sítios de mesmo nível de energia e afinidade eletrônica, e as moléculas adsorvidas estão supostamente livres de efeitos estéricos e interações laterais.

Os inibidores SB1 e SB3 apresentaram constantes de adsorção próximas, enquanto para SB2 a constante foi quase o triplo do valor da constante para SB1. Isto indica que a ativação do anel aromático de SB2 causada pelo substituinte metila próximo ao heteroátomo favoreceu a adsorção. Já para SB3, o aumento em K_{ads} em relação a SB1 foi bem pequeno, indicando que, diferente do que ocorreu para SB2, os efeitos estéricos causados pelo radical e a maior distância do radical substituinte (etila) do heteroátomo neste inibidor prejudicaram sua cinética de adsorção.

De uma forma geral, é notável que a escolha de um inibidor ideal entre as três bases de Schiff produzidas irá ficar em torno da seleção entre SB1 e SB2, que apresentaram performances bem similares e superiores à SB3. Para concentrações de inibidor mais altas (600 mg/L), e temperaturas mais altas (acima de 45°C), SB1 apresentou a melhor performance entre os dois inibidores. A baixas temperaturas, o comportamento de ambos os inibidores foi bem semelhante. Assim, a depender das condições de aplicação e exigências de taxas de corrosão máximas, pode-se priorizar um inibidor em relação ao outro (como por exemplo, priorizar o uso de SB1 para temperaturas mais altas), bem como uso ou não de aditivos (como usar um tensoativo para aumento da eficiência).

7. SUGESTÕES

Para continuação deste trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões:

- i. Preparação de novas formulações, com outros aditivos (por exemplo, intensificadores, como sais de amônio quaternários e iodetos, e também outros surfactantes) e estudo de efeitos sinérgicos;
- ii. Avaliação dos inibidores em meio ácido mais concentrado;
- iii. Utilizar técnicas de Microscopia Confocal (CLSM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) para uma melhor avaliação da superfície e do mecanismo de corrosão;
- iv. Realizar ensaios eletroquímicos para uma melhor avaliação do desempenho das bases de Schiff sintetizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, L. H. *et al.* Metal based pharmacologically active agents: synthesis, structural characterization, molecular modeling, CT-DNA binding studies and in vitro antimicrobial screening of iron(II) bromosalicylidene amino acid chelates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 117, Janeiro 2014. 366 - 378.

ABDEL-RAHMAN, L. H. *et al.* Some new nano-sized Fe(II), Cd(II) and Zn(II) Schiff base complexes as precursor for metal oxides: sonochemical synthesis, characterization, DNA interaction, in vitro antimicrobial and anticancer activities. **Bioorganic Chemistry**, 69, Dezembro 2016. 140 - 152.

ABDEL-RAHMAN, L. H. *et al.* Three novel Ni(II), VO(II) and Cr(III) mononuclear complexes encompassing potentially tridentate imine ligand: synthesis, structural characterization, DNA interaction, antimicrobial evaluation and anticancer activity. **Applied Organometallic Chemistry**, 31, 16 Fevereiro 2017.

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A. Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: experimental and theoretical study. **Corrosion Science**, 52, 2010. 3033 - 3041.

ALMEIDA, M. L. D. **ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO NA PRESENÇA DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO**. COPPE (UFRJ). Rio de Janeiro, p. 10-11. 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, API. Specification for Casing and Tubing. **API Specification 5CT / ISO 11960**, 2005.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, API, 2019. Disponível em: <<http://www.api.org/about>>. Acesso em: 20 Novembro 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. **TM0169 ASTM G31-12A-2012-SG**, 2012. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?NACEASTMG31>>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. **ASTM G1-03**, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. **ASTM G46 - 94**, 2018.

ARJOMANDI, J. *et al.* Inhibition of corrosion of aluminum in alkaline solution by a novel azo schiff base: experiment and theory. **Journal of Alloys and Compounds**, 746, 25 Maio 2018. 185 - 193.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook - Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. [S.l.]: ASM International, v. 1, 2009.

BADR, E. A.; BEDAIR, M. A.; SHABAN, S. M. Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods. **Materials Chemistry and Physics**, 219, 2018. 444-460. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.041>>.

BEDAIR, M. A. *et al.* Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods. **Journal of Molecular Liquids**, 317, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114015>>.

BENABID, S. *et al.* Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in 1 M HCl. **Measurement**, 99, 2017. 53-63.

BLAIR JR., C. M.; GROVES, W.; GROSS, W. F. **Processes for preventing corrosion and corrosion inhibitors**. US Patent 2466517, Abril 1949.

BRUNATTO, S. F. Introdução ao Estudo dos Aços, 1 Outubro 2016. Disponível em: <<http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM052/Prof.Silvio/INTRODU%C3%87%C3%83O%20AO%20ESTUDO%20DOS%20A%C3%87OS-Parte%204.pdf>>.

CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008. 4 - 477 p.

CARDOSO, S. P. *et al.* Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, 28, 30 Junho 2005. 756 - 760. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=3168&nomeArquivo=Vol28No5_756_03-AR04106.pdf>.

CARDOSO, V. D. S. Biocorrosão na indústria petroleira. **Instituto de Microbiologia Paulo de Góes**, 2012. Disponível em: <<http://www.microbiologia.ufrj.br/portal/index.php/pt/destaques/novidades-sobre-a-micro/132-biocorrosao-na-industria-petroleira-micromundo>>.

CHEN, Z. *et al.* Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, 65, Dezembro 2012. 214 - 222. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.019>>.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª. ed. São Paulo: ABM, 2005.

COELHO, D. S. **ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM MEIOS ÁCIDOS – FORMULAÇÃO PARA MISTURAS DE ÁCIDOS ACÉTICO, FÓRMICO E FLUORÍDRICO**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 2005.

DAOUD, D. *et al.* Corrosion inhibition of mildsteel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study. **Corrosion Science**, 94, Maio 2015. 21 - 37. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>>.

ELEMIKE, E. E. *et al.* Synthesis, crystal structures, quantum chemical studies and corrosion inhibition potentials of 4-(((4-ethylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((naphthalen-2-ylimino)

methyl) phenol Schiff bases. **Journal of Molecular Structure**, 1147, 5 Novembro 2017. 252 - 265. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.104>>.

ELEMIKE, E. E.; NWANKWO, H. U.; ONWUDIWE, D. C. Synthesis and comparative study on the anti-corrosion potentials of some Schiff base compounds bearing similar backbone. **Journal of Molecular Liquids**, 276, 2019. 233 - 242. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.161>>.

ELEMIKE, E. E.; NWANKWO, H. U.; ONWUDIWE, D. C. Synthesis and comparative study on the anti-corrosion potentials of some Schiff base compounds bearing similar backbone. **Journal of Molecular Liquids**, 276, 2019. 233 - 242. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.161>>.

FARAHATI, R. *et al.* Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies. **Progress in Organic Coatings**, 132, Julho 2019. 417 - 428. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.005>>.

FATOR BRASIL. Brasil perde 4% do PIB com corrosão, diz estudo. **Portal Fator Brasil**, Dezembro 2016. Disponível em: <https://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281#>.

FELIPE, L. **Avaliação de Integridade e Extensão de vida das Caldeiras na Tractebel Energia**. Tractebel Energia. Rio de Janeiro. 2015.

FERNANDES, C. M. *et al.* Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. **Corrosion Science**, 149, 2019. 185-194. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.019>>.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, 86, 2014. 17-41.

FURTADO, L. B. **Desenvolvimento de inibidores verdes a base de alquilfenóis para aplicação em fluidos de acidificação para poços de petróleo**. EPQB - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, p. 144 f. 2017. (F992d).

GASKELL, D. R.; LAUGHLIN, D. E. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 6^a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOPIRAMAN, M. *et al.* Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N - (phenylcarbamothioyl) benzamide on mild steel in acidic medium. **Progress in organic coatings**, 73, n. 1, Janeiro 2012. 104 - 111. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.006>>.

GOWRARAJU, N. D. *et al.* Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface. **Journal of Molecular Liquids**, 232, Abril 2017. 9 - 19. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.054>>.

GUIMARÃES, *et al.* Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 2020. 7104-7122.

HEYDARI, *et al.* Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, 254, 2018. 177 - 187.

HEYDARI, H. *et al.* Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1M HCl solution. **Journal of Molecular Liquids** , 254, Março 2018. 177 - 187.

HILL, D. G.; JONES, A. An engineered approach to corrosion control during matrix acidizing of HTHP sour carbonate reservoir. **Corrosion**, 2003.

HILL, D. G.; ROMIJN, H. Reduction of risk to the marine environment from oilfield chemicals: environmentally improved acid corrosion inhibition for well stimulation. **Corrosion**, 00342, 2000.

HORSUP, D. I. *et al.* The fate of oilfield corrosion inhibitors in multiphase systems. **Corrosion**, 66, 2010. 036001-036001-036014. Disponível em: <[http://refhub.elsevier.com/S0010-938X\(14\)00215-7/h0195](http://refhub.elsevier.com/S0010-938X(14)00215-7/h0195)>.

ITUEN, E. B.; JAMES, A. O.; AKARANTA, O. Fluvoxamine-based corrosion inhibitors for J55 steel in aggressive oil and gas well treatment fluids. **Egyptian Journal of Petroleum**, 26, n. 3, Setembro 2017. 745 - 756. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.002>>.

JAVADIAN, S.; YOUSEFI, A.; NESHATI, J. Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl. **Applied Surface Science**, 285 Part B, 15 Novembro 2013. 674 - 681. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.109>>.

JEEVA, M. *et al.* Interactions and inhibition effect of urea-derived Mannich bases on a mild steel surface in HCl. **Journal of Phys. Chem. C**, 119, n. 38, 6 Setembro 2015. 22025 - 22043. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05788>>.

JÓIA, C. J. B. M. *et al.* **Performance of corrosion inhibitors for acidizing jobs in horizontal wells completed with CRA laboratory tests**. [S.l.]: NACE International, v. 57, 2001.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2^a. ed. [S.l.]: Prentice-Hall, Inc, 1996.

KHAN, G. *et al.* Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by. **Journal of Colloid and Interface Science**, 502, 2017. 134-145.

KINA, A. Y. **Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011. (79 f).

KOCH, G. H. *et al.* Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. **Supplement to Materials Performance**, Julho 2002.

KOWSARI, E. *et al.* Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion. **Applied Surface Science**, 289, 15 Janeiro 2014. 478 - 486. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.017>>.

LIANG, C. *et al.* Synthesis of 2-aminofluorene bis-Schiff base and corrosion inhibition performance for carbon steel in HCl. **Journal of Molecular Liquids**, 277, 1 Março 2019. 330 - 340. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.095>>.

LINDMAN, B. *et al.* **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2nd Edition. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons LTD, 2000.

MAJNOUNI, M. D.; JAFFER, A. E. Chemical Cleaning of an Industrial Boiler - An Overview. **The Analyst - the voice of the water treatment industry**, v. xi, 2004. ISSN 4.

MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 8^a. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2012. 973 - 989 p.

MESSALI, M. *et al.* A new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: experimental and computer simulations studies. **Journal of Molecular Structure**, 1168, 15 Setembro 2018. 39 - 48. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.018>>.

MEYER, G. R. **Corrosion inhibition compositions**. US Patent 6303079 B1, 2001.

MISTRY, B. M.; KIM, D. H.; JAUHARI, S. Analysis of adsorption properties and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by synthesized quinoline Schiff base derivatives. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 69 (6), Janeiro 2016. 1297 - 1309. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1007%2Fs12666-015-0690-x>>.

MOBIN, M.; RIZVI, M. Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl Carbohydrate Polymers. **Carbohydrate Polymers**, 136, 20 Janeiro 2016. 384 - 393. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.027>>.

MOKHTAR, B. *et al.* Mild steel corrosion inhibition by Parsley (*Petroselinum Sativum*) extract in acidic media. **Egyptian Journal of Petroleum**, 28 (2), Junho 2019. 155 -159. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.01.001>>.

MURMU, M. *et al.* Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, 146, 2019. 134 - 151. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>>.

MURMU, M. *et al.* Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, 146, 2019. 134-151.

MUSA, A. Y. *et al.* Molecular dynamics and quantum chemical calculation studies on 4,4-dimethyl-3-thiosemicarbazide as corrosion inhibitor in 2.5 M H₂SO₄. **Materials Chemistry and Physics**,

129, n. 1-2, 15 Setembro 2011. 660 - 665. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.010>>.

NACE. Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. **NACE Standard RP0775-2005**, 7 Abril 2005.

NASCIMENTO, D. C. **DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES ORGÂNICAS PARA FLUIDOS DE ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**. EPQB / UFRJ. Rio de Janeiro. 2018.

NATHAN, C. C. **Corrosion Inhibitors**. Houston: NACE, 1974. 28 - 42 p.

NEGM, N. A.; YOUSEF, M. A.; TAWFIK, S. M. Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media. **Recent Patents on Corrosion Science**, 3 (1), 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.2174/2210683911303010007>>.

NETO, A. D. R. D. F. **AVALIAÇÃO DE REJEITOS DE PAULLINIA CUPANA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO APLICANDO TÉCNICA GRAVIMÉTRICA E DE RUÍDO ELETROQUÍMICO**. UFAM. Manaus, AM. 2017.

OLASEHINDE, E. F. *et al.* Corrosion inhibition behaviour for mild steel by extracts of *Musa sapientum* peels in HCl solution: kinetics and thermodynamics study. **Journal of Applied Chemistry**, 2, 2012. 615 - 623.

OUICI, H. . E. A. *et al.* Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 803, 15 Outubro 2017. 125 - 134. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.018>>.

OUICI, H. *et al.* Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 803, 2017. 125-134. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.018>>.

ÖZDEMİR, Ö. *et al.* Synthesis of monosodium salts of N-(5-nitro-salicylidene)-D-amino acid Schiff bases and their iron (III) complexes: spectral and physical characterizations, antioxidant activities. **Journal of Coordination Chemistry**, 68 (14), Julho 2015. 2565 - 2585.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus S.A., 2000.

PAPAVINASAM, S. **Corrosion Inhibitors**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 1089 - 11053 p.

PARSAEE, Z. *et al.* A novel high performance nano chemosensor for copper (II) ion based on an ultrasound-assisted synthesized diphenylamine-based Schiff base: design, fabrication and density functional theory calculations. **Ultrason. Sonochem.**, 41, Março 2018. 337 - 349. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.054>>.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. [S.l.]: Cengage Learning, 2008.

PEÇANHA, R. P. **Sistemas Particulados - Operações unitárias envolvendo partículas e fluidos**. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier Editora Ltda., 2014. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/sistemas-particulados/pecanha/978-85-352-7721-0>>.

PINHEIRO, J. I. D. *et al.* **Estatística básica: a Arte de Trabalhar com Dados**. [S.l.]: GEN LTC, v. 2ª Edição, 2015. Disponível em: <<http://www.im.ufrj.br/flavia/mad342/mad342a1.pdf>>.

QURAIISHI, M. A.; RAWAT, J. Inhibition of mild steel corrosion by some macrocyclic compounds in hot and concentrated hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, 73, n. Issues 2-3, 15 Janeiro 2002. 118 - 122. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00374-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00374-1)>.

RAMACHANDRAN, S. *et al.* Self assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines. **Langmuir**, 12, 25 Dezembro 1996. 6419 - 6428. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la960646y>>.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4 th edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2008. ISBN 9780471732792 (Print ISBN); 9780470277270 (Online ISBN).

ROCCHINI, G. The evaluation of the corrosion inhibitor performance in hot HCl solutions by the impedance technique. **The Evaluation of the Corrosion Inhibitor Performance in Hot HCl Solutions**, Via Valera 31, 20020 Arese, Italy, 20, 2002.

ROPITAL, F. Current and future corrosion challenges for a reliable and sustainable development of the chemical, refinery, and petrochemical industries. **Mater. Corros.**, 60, 2009. 495–500.

SAHA, S. K.; BANERJEE, P. Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Materials Chemistry Frontiers**, 2, 5 Julho 2018. 1674 - 1691. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8QM00162F>>.

SAJI, V. S.; UMOREN, S. A. **Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2020.

SCHIMITT, G. Inhibition in Acid Media. **Corrosion Inhibitors (UK)**, 1994.

SHAHABI, S. *et al.* Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, 285, 1 Julho 2019. 626 – 639. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.137>>.

SİĞİRCİK, G.; TÜKEN, T.; ERBİL, M. Inhibition efficiency of aminobenzonitrile compounds on steel surface. **Applied Surface Science**, 324, 1 Janeiro 2015. 232 - 239. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.206>>.

SIMÕES, J. F. C. **Estudo de bases de Schiff para a complexação e detecção de metais pesados**. Universidade de Coimbra. [S.l.]. 2011.

SINGH, D. K. *et al.* Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, 250, Janeiro 2018. 88 - 99. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.132>>.

SOLOMON, M. M. *et al.* Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, 551, 2019. 47 - 60. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.004>>.

SUHASARIA, *et al.* Bis-benzothiazoles as efficient corrosion inhibitors for mild steel in aqueous HCl: Molecular structure-reactivity correlation study. **Journal of Molecular Liquids**, 313, 2020. 113537.

TAWFIQ, S. M. Alginate surfactant derivatives as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment. **RSC Advances**, 5, 2015. 104535 - 104550.

TEZCAN, F. *et al.* A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies. **Journal of Molecular Liquids**, 269, 1 Novembro 2018. 398 - 406. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.025>>.

TRABANELLI, G. Inhibitors for Chemical Cleaning Treatments. **Corrosion Inhibitors (UK)**, N° 6, 1994.

UNIVERSITY OF TENNESSEE, DEPT. OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. Iron-Carbon Phase Diagram (a review). **MSE 300 Materials Laboratory Procedures**. Disponível em: <<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/52/FeC.pdf>>.

WAFTS, M. M. Imidazoline hydrolysis in alkaline and acidic media-a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCs)**, 67, Issue 12, 1 Dezembro 1990. 993 - 995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02541864>>.

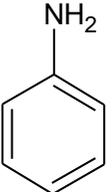
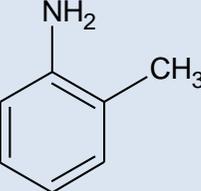
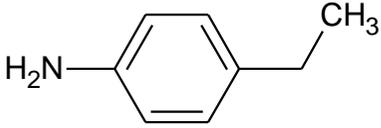
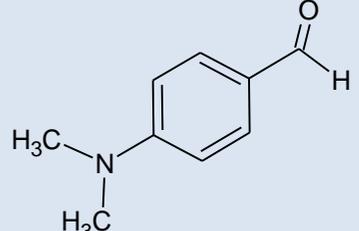
WANG, C. *et al.* Enhanced corrosion inhibition performance of novel modified polyaspartic acid on carbon steel in HCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 771, 2019. 736 - 746.

YADAV, M. *et al.* Application of new isocotinamides as corrosion inhibitor on mild steel in acid medium: Electrochemical SEM, EDX, AFM, & DFT investigations. **Journal of Molecular Liquids**, 212, 2015. 686 - 698.

ZHANG, Q. H. *et al.* Effective inhibition on the corrosion of X65 carbon steel in the oilfield produced water by two Schiff bases. **Journal of Molecular Liquids**, 285, 1 Julho 2019. 223 - 236. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.072>>.

ZHANG, W. *et al.* Tetrahydroacridines as corrosion inhibitor for X80 steel corrosion in simulated acidic oilfield water. **Journal of Molecular Liquids**, 293, 1 Novembro 2019. 111478. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111478>>.

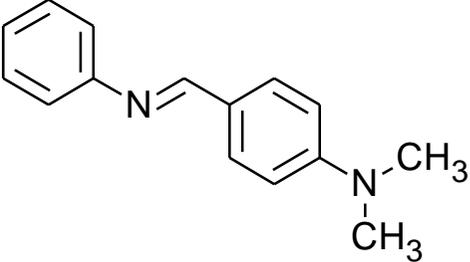
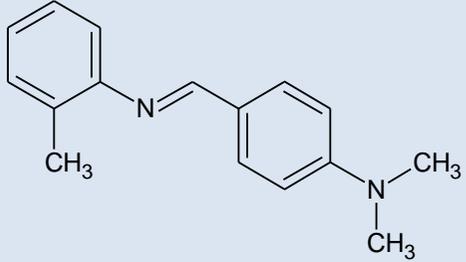
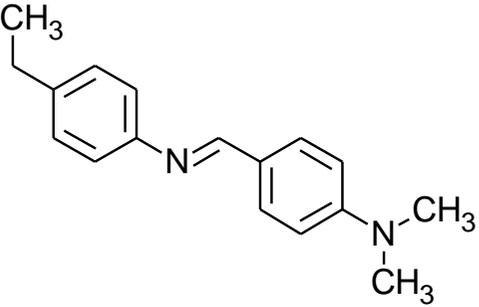
APÊNDICE A – TABELA DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS

Nome do Composto	Estrutura Molecular ^(A)	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Volume Molar (cm ³)	Índice de Refração	Tensão Superficial (dyn/cm)	Massa Específica a 25°C (g/cm ³)
Anilina (Aminobenzeno)		C ₆ H ₇ N (C ₆ H ₅ NH ₂)	93,12648 ^(A) 93,13 ^(B)	91,7±3,0 ^(A)	1,579±0,02 ^(A) 1,586 ^(B)	41,7±3,0 ^(A)	1,015±0,06 ^(A) 1,022 ^(B)
o-Toluidina (2-metil-1-aminobenzeno)		C ₇ H ₉ N (C ₇ H ₇ NH ₂)	107,15306 ^(A) 107,15 ^(B)	107,9±3,0 ^(A)	1,567±0,02 ^(A) 1,572 ^(B)	39,5±3,0 ^(A)	0,992±0,06 ^(A) 1,008 ^(B)
p-etil-anilina (4-etil-1-aminobenzeno)		C ₈ H ₁₁ N (C ₈ H ₉ NH ₂)	121,17964 ^(A) 121,18 ^(B)	124,5±3,0 ^(A)	1,556±0,02 ^(A) 1,554 ^(B)	38,2±3,0 ^(A)	0,973±0,06 ^(A) 0,975 ^(B)
4-(dimetil-amino)-benzaldeído		C ₉ H ₁₁ NO	149,18974 ^(A) 149,19 ^(B)	139,0±3,0 ^(A)	1,595±0,02 ^(A)	42,1±3,0 ^(A)	1,072±0,06 ^(A)

(A) Dado gerado no software *ACD/ChemSketch* versão 11.02.

(B) Dado extraído do catálogo de produtos químicos da *Sigma-Aldrich*: <<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/chemical-synthesis-catalog.html>>.

Acessado em: 22 de Julho de 2020.

Nome do Composto	Estrutura Molecular ^(A)	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Volume Molar (cm ³)	Índice de Refração	Tensão Superficial (dyn/cm)	Massa Específica a 25°C (g/cm ³)
N,N-dimetil-4-(fenilimino)metil-anilina (SB1)		C ₁₅ H ₁₆ N ₂	224,30094 ^(A)	230,8±7,0 ^(A)	1,547±0,05 ^(A)	35,3±7,0 ^(A)	0,97±0,1 ^(A)
N,N-dimetil-4-(2-metil-fenilimino)metil-anilina (SB2)		C ₁₆ H ₁₈ N ₂	238,32752 ^(A)	246,0±7,0 ^(A)	1,543±0,05 ^(A)	33,9±7,0 ^(A)	0,96±0,1 ^(A)
4-(4-etilfenilimino)metil-N,N-dimetil-anilina (SB3)		C ₁₇ H ₂₀ N ₂	252,3541 ^(A)	262,1±7,0 ^(A)	1,539±0,05 ^(A)	33,8±7,0 ^(A)	0,96±0,1 ^(A)

APÊNDICE B – MODELOS DE ADSORÇÃO ISOTÉRMICOS (45°C)

Modelo	Equação do modelo	Inibidor	Reta de regressão (C em mg/L) $y = a x + b$		R ²	Gráfico
			a	b		
Langmuir	$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$	SB1	1,046	33,052	0,9952	
		SB2	1,1238	13,305	0,9999	
		SB3	1,1002	28,3077	0,9999	

Modelo	Equação do modelo	Inibidor	Reta de regressão (C em mg/L) $y = a x + b$		R ²	Gráfico
			a	b		
Temkin	$\theta = \ln(K_{ads}) + \ln(C)$	SB1	0,0693	0,4577	0,8443	<p>Gráfico de regressão linear para o modelo Temkin. O eixo horizontal é $\ln C$ (de 4,0 a 7,0) e o eixo vertical é θ (de 0,70 a 0,95). Três linhas de regressão são mostradas: SB1 (quadrado vermelho), SB2 (losango azul) e SB3 (triângulo verde).</p>
		SB2	0,03838	0,62915	0,9999	
		SB3	0,0894	0,3106	0,9658	

Modelo	Equação do modelo	Inibidor	Reta de regressão (C em mg/L) $y = a x + b$		R ²	Gráfico
			a	b		
El-Awady	$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln(K_{ads}) + \ln(C)$	SB1	0,5846	-1,488	0,7721	
		SB2	0,2869	0,0984	0,9981	
		SB3	0,5622	-1,6337	0,9782	

Modelo	Equação do modelo	Inibidor	Reta de regressão (C em mg/L) $y = a x + b$		R ²	Gráfico
			a	b		
Freundlich	$\ln(\theta) = \ln(K_{ads}) + \ln(C)$	SB1	0,0817	-0,6271	0,8589	
		SB2	0,0458	-0,4266	0,9999	
		SB3	0,1132	-0,8474	0,9622	

Modelo	Equação do modelo	Inibidor	Reta de regressão (C em mg/L) $y = a x + b$		R ²	Gráfico
			a	b		
Frumkin	$\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln(K_{ads}) + \theta$	SB1	-3,3987	-0,9427	0,2405	<p>Gráfico de regressão linear para o modelo de Frumkin. O eixo horizontal é θ (0,7 a 0,95) e o eixo vertical é $\ln [\theta/(1-\theta)*C]$ (-2,8 a -4,6). Três séries de dados são mostradas: SB1 (quadrados vermelhos), SB2 (losangos azuis) e SB3 (triângulos verdes). Cada série possui uma linha de regressão linear correspondente.</p>
		SB2	-18,58	11,788	0,9997	
		SB3	-4,5603	-0,3874	0,8655	

APÊNDICE C – LISTA DE ARTIGOS UTILIZADOS NA PROSPECÇÃO

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Synthesis, characterization and corrosion studies of Schiff bases derived from pyrrole-2-carbaldehyde	A. Charles, K. Sivaraj, S. Thanikaikarasan	2020	Materials Today: Proceedings	Índia	https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.741	Sintético não polimérico	500 - 2000 mg/L	0,5	50 - 60	10%	99,55	2000 mg/L, 55°C
A comparative study of the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by 1-[(5-mercapto-1H-1,2,4-triazole-3-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol (HL) and its manganese complex	A.S. Fouda, M.A. El-morsi, M. Gaber, M. Fakeeh	2020	Chemical Data Collections	Egito	https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100479	Sintético não polimérico	0,006 - 0,018 mM	-	25	1,0 M	90,10	0,018 mM, 25°C
Bis-benzothiazoles as efficient corrosion inhibitors for mild steel in aqueous HCl: Molecular structure-reactivity correlation study	Aditya Suhasaria, Manilal Murmu, Sanjoy Satpati, Priyabrata Banerjee, Dipankar Sukul	2020	Journal of Molecular Liquids	Índia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113537	Sintético não polimérico	0,06 - 1,0 mM	6	20 - 50	1,0 M	97,50	1,0 mM, 40°C, 6 h
(S)-6-Phenyl-2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-b]thiazole hydrochloride as corrosion inhibitor of steel in acidic solution: Gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical simulation	Ahmed A. Fadhil, Anees A. Khadom, Hongfang Liua, Chaoyang Fu, Junlei Wang, Noor A. Fadhil, Hameed B.Mahood	2019	Journal of Molecular Liquids	China	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.015	Produto comercial	20 - 100 mg/L	24	30 - 60	0,5 M	98,13	100 mg/L, 30°C

¹⁵ Tempo referente aos ensaios gravimétricos. Se o artigo não avaliou a corrosão por perda de massa, o tempo de ensaio estará ausente nesta tabela. Nestes casos, os artigos avaliaram a corrosão por meio de ensaios eletroquímicos.

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Electrochemical and theoretical investigation for some pyrazolone derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 0.5 M hydrochloric acid	Ahmed M. El Defrawy, M. Abdallah, Jabir H. Al-Fahemi	2019	Journal of Molecular Liquids	Egito	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110994	Sintético não polimérico	100 - 500 mg/L	-	30	0,5 M	93,42	500 mg/L, 30°C
Biopolymer dextrin and poly (vinyl acetate) based graft copolymer as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, surface morphological and theoretical studies	Amrita Biswas, Dipankar Das, Hassane Lgaz, Sagar Pal, Udayabhanu G. Nair	2019	Journal of Molecular Liquids	Índia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.095	Polimérico	25 - 150 mg/L	-	25	15%	98,39	150 mg/L, 25°C
Facile size and chemistry-controlled synthesis of mussel-inspired biopolymers based on Polydopamine Nanospheres: Application as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel against aqueous acidic solution	Aylin Habibiyan, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Mahdavian, Mojtaba Kasaeian	2020	Journal of Molecular Liquids	Irã	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111974	Polimérico	5 mg/L	-	25	1,0 M	99,00	5 mg/L, 25°C, 24 h
Enhanced corrosion inhibition performance of novel modified polyaspartic acid on carbon steel in HCl solution	Cai Wang, Jianxin Chen, Jian Han, Chongbin Wang, Baisong Hu	2019	Journal of Alloys and Compounds	China	https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.031	Polimérico	10 - 80 mg/L	6	30	1,0 M	90,39	80 mg/L, 30°C
Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses	Caio Machado Fernandes, Leonardo X. Alvarez, Nazir Escarpini dos Santos, Adriana C. Maldonado Barrios, Eduardo Ariel Ponzio	2019	Corrosion Science	Brasil	https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.019	Sintético não polimérico	0,04 - 2,13 mM	5	25 - 55	1,0 M	94,20	2,13 mM, 55°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Use of a theoretical prediction method and quantum chemical calculations for the design, synthesis and experimental evaluation of three green corrosion inhibitors for mild steel	Caio Machado Fernandes, Vitoria G.S.S. Pina, Leonardo X. Alvarez, Ana Carolina F. de Albuquerque, Fernando M. dos Santos Júnior, Adriana M. Barrios, Javier A.C. Velasco, Eduardo A. Ponzio	2020	Colloids and Surfaces A	Brasil	https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124857	Sintético não polimérico	25 - 500 mg/L (0,1 - 2,31 mM)	5	30 - 55	1,0 M	97,50	500 mg/L, 30°C
Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in HCl 1,0 M: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies	Dharmendra Kumar Singh, Eno E. Ebenso, Mantu Kumar Singh, Debasis Behera, G. Udayabhanu, Rohith P. John	2018	Journal of Molecular Liquids	Índia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.132	Sintético não polimérico	0,25 - 4,0 mM	3	30	1,0 M	96,60	4,0 mM, 30°C
Chitosan-cinnamaldehyde Schiff base: A bioinspired macromolecule as corrosion inhibitor for oil and gas industry	Dheeraj Singh Chauhan, M.A. Jafar Mazumder, M.A. Quraishi, K.R. Ansari	2020	International Journal of Biological Macromolecules	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.200	Sintético não polimérico	50 - (600 mg/L + 10 mM KI)	6	35 e 65	15%	92,45	400 mg/L + 10 mM KI, 6 h
Microwave-assisted synthesis of a new Piperonal-Chitosan Schiff base as a bio-inspired corrosion inhibitor for oil-well acidizing	Dheeraj Singh Chauhan, M.A. Jafar Mazumder, M.A. Quraishi, K.R. Ansari, R.K. Suleiman	2020	International Journal of Biological Macromolecules	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.195	Polimérico	100 - 800 mg/L	6	25 - 65	15%	92,35	800 mg/L + 10 mM KI
Synthesis, crystal structure, electrochemical and anti-corrosion studies of Schiff base derived from o-toluidine and o-chlorobenzaldehyde	Elias E. Elemike, Damian C. Onwudiwe, Henry U. Nwankwo, Eric C. Hosten	2017	Journal of Molecular Structure	África do Sul	http://dx.doi.org/10.1016/j.moltruc.2017.01.085	Sintético não polimérico	20 - 90 mg/L	-	30	1,0 M	90,00	90 mg/L, 30°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Synthesis and comparative study on the anti-corrosion potentials of some Schiff base compounds bearing similar backbone	Elias E. Elemike, Henry U. Nwankwo, Damian C. Onwudiwe	2019	Journal of Molecular Liquids	África do Sul	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.161	Sintético não polimérico	20 - 100 mg/L	-	30	1,0 M	88,00	100 mg/L, 30°C
Synthesis, structures, spectral properties and DFT quantum chemical calculations of (E)-4-(((4-propylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((2-tolylimino)methyl)phenol; their corrosion inhibition studies of mild steel in aqueous HCl	Elias E. Elemike, Henry U. Nwankwo, Damian C. Onwudiwe, Eric C. Hosten	2017	Journal of Molecular Structure	África do Sul	http://dx.doi.org/10.1016/j.moltruc.2017.03.071	Sintético não polimérico	5 - 100 mg/L	-	25	1,0 M	96,00	100 mg/L, 25°C
Synthesis, crystal structures, quantum chemical studies and corrosion inhibition potentials of 4-(((4-ethylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((naphthalen-2-ylimino)methyl)phenol Schiff bases	Elias E. Elemike, Henry U. Nwankwo, Damian C. Onwudiwe, Eric C. Hosten	2017	Journal of Molecular Structure	África do Sul	http://dx.doi.org/10.1016/j.moltruc.2017.06.104	Sintético não polimérico	40 - 1000 mg/L	-	25	1,0 M	94,00	1000 mg/L, 25°C
Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods	Emad A. Badr, M.A. Bedair, Samy M. Shaban	2018	Materials Chemistry and Physics	Egito	https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.041	Surfactante	0,5 µM - 5 mM	24	25 - 70	1,0 M	94,92	5 mM, 70°C
A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies	Fatih Tezcan, Gurbet Yerlikaya, Asad Mahmood, Gülfeza Kardaş	2018	Journal of Molecular Liquids	Turquia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.025	Sintético não polimérico	0,5 - 10,0 mM	-	25 - 55	1,0 M	96,80	10,0 mM, 25°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Eco-friendly corrosion inhibitors based on Cashew nut shell liquid (CNSL) for acidizing fluids	Furtado, Luana B., Nascimento, R.C., Seidl, Peter R., Guimarães, Maria José O.C., Costa, Leonardo M., Rocha, J.C., Ponciano, J.A.C	2019	Journal of Molecular Liquids	Brasil	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.083	Extrato/Natural	2% v/v	24	25 - 80	15%	99,47	2% v/v, 80°C
Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution	Ghulamullah Khan, Wan Jeffrey Basirun, Salim Newaz Kazi, Pervaiz Ahmed, Ladan Magaji, Syed Muzamil Ahmed, Ghulam Mustafa Khan, Muhammad Abdur Rehman, Ahmad Badarudin Bin Mohamad Badry	2017	Journal of Colloid and Interface Science	Malásia	http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.061	Sintético não polimérico	0,05 - 1,0 mM	6	30 - 60	1,0 M	92,00	1,0 mM, 30°C
Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media	Gökmen Sığırcık, Deniz Yıldırım, Tunç Tüken	2017	Corrosion Science	Turquia	http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.003	Sintético não polimérico	0,5 - 10 mM	-	20 - 50	0,5 M	97,00	10 mM, 50°C
Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies	H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss	2017	Journal of Electroanalytical Chemistry	Argélia	http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.018	Sintético não polimérico	0,25 - 2,0 mM	1	20 - 50	1,0 M	92,03	2,0 mM, 30°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Experimental and theoretical studies of benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid media	H.H. Zhang, Y. Chen	2019	Journal of Molecular Structure	China	https://doi.org/10.1016/j.moltruc.2018.09.048	Sintético não polimérico	0,05 - 0,30 mM	8	25	1,0 M	96,40	0,3 mM, 25°C
2-aminobenzimidazole derivative with surface activity as corrosion inhibitor of carbon steel in HCl: Experimental and theoretical study	Hailin Zhu, Xiaojie Chen, Xiaofen Li, Jingbao Wang, Zhiyong Hu, Xuemei Ma	2020	Journal of Molecular Liquids	China	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111720	Sintético não polimérico	0,05 - 5,0 mM	48	20 - 50	1,0 M	97,62	5,0 mM, 20°C
Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations	Hana Ferkous, Souad Djellali, Rachid Sahraoui, Yacine Benguerba, Hamza Behloul, Alaaddin Çukurovali	2020	Journal of Molecular Liquids	Argélia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957	Sintético não polimérico	25 - 300 mg/L	24 - 672	-	1,0 M	97,80	200 mg/L
Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods	Hany M. Abd El-Lateef, Ahmed M. Abu-Dief, Mounir A.A. Mohamed	2017	Journal of Molecular Structure	Egito	http://dx.doi.org/10.1016/j.moltruc.2016.10.078	Sintético não polimérico	0,01 - 1,0 mM	-	45 - 60	15%	97,50	1 mM, 60°C
An efficient synthesis of electrospun TiO₂-nanofibers/Schiff base phenylalanine composite and its inhibition behavior for C-steel corrosion in acidic chloride environments	Hany M. Abd El-Lateefa, Ibrahim M.A. Mohamed, Ji-Hua Zhu, Mai M. Khalaf	2020	Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.002	Polimérico	25 - 300 mg/L	-	30	1,0 M	97,90	300 mg/L, 30 °C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium	Hassane Lgaz, Rachid Salghi, Shehdeh Jodeh, Belkheir Hammouti	2017	Journal of Molecular Liquids	Marrocos	http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.039	Droga farmacêutica	0,05 - 1,0 mM	12	25	1,0 M	97,46	1 mM, 25°C
Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in HCl 1,0 M solution	Hossein Heydari, Milad Talebian, Zohreh Salarvand, Keyvan Raeissi, Maryam Bagheri, Mohammad Ali Golozar	2018	Journal of Molecular Liquids	Irã	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.112	Sintético não polimérico	10 - 50 mg/L	16	25	1,0 M	97,80	50 mg/L, 25°C, 16 h
Bis(2-aminoethyl)amine-modified graphene oxide nanoemulsion for carbon steel protection in 15% HCl: Effect of temperature and synergism with iodide ions	K.R. Ansari, Dheeraj Singh Chauhan, M.A. Quraishi, Tawfik A. Saleh	2020	Journal of Colloid and Interface Science	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.125	Sintético não polimérico	5 - 100 mg/L (+ 1 ou 5 mM KI)	24	25 - 60	15%	96,84	50 mg/L + 5 mM KI
Experimental and theoretical investigations of 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in HCl 1,0 M	Li Zhou, Yan-Li Lv, Yong-Xu Hu, Jin-Hui Zhao, Xin Xia, Xiao Li	2018	Journal of Molecular Liquids	China	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.129	Sintético não polimérico	0,2 - 1,0 mM	4	20 - 60	1,0 M	94,90	1 mM, 30°C
Synthesis of 2-aminofluorene bis-Schiff base and corrosion inhibition performance for carbon steel in HCl	Liang, Chuxin ; Liu, Zheng ; Liang, Qiuqun ; Han, Guo-Cheng ; Han, Jiaying ; Zhang, Shufen ; Feng, Xiao-Zhen	2019	Journal of Molecular Liquids	China	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.095	Sintético não polimérico	0,05 - 1,0 mM	5	25 - 65	1,0 M	98,20	1,0 mM, 65°C
The polarographic and corrosion inhibition performance of some Schiff base compounds derived from 2-amino-3-hydroxypyridine in aqueous media	M. Abdallah, M. Alfakeer, H.M. Altass, Ahmed M. Alharbi, Isamil Althagafi, N.F. Hasan, E.M. Mabrouk	2019	Egyptian Journal of Petroleum	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.09.002	Sintético não polimérico	0,01 - 1,0 mM	-	25	1,0 M	89,50	1,0 mM, 25°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
A new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: Experimental and computer simulations studies	M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, Ill-Min Chung	2018	Journal of Molecular Structure	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.moltruc.2018.05.018	Sintético não polimérico	0,05 - 1,0 mM	6	30	1,0 M	94,20	1,0 mM, 30°C
Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium	M.A. Bedair, M.M.B. El-Sabbah, A.S. Fouda, H.M. Elaryian	2017	Corrosion Science	Egito	http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.016	Surfactante	0,05 - 0,75 mM	-	25	1,0 M	94,11	0,75 mM, 25°C
Understanding the adsorption of newly Benzylideneaniline derivatives as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental, DFT and molecular dynamic simulation studies	M.E. Belghiti, S. Bouazama, S. Echihi, A. Mahsoune, A. Elmelouky, A. Dafali, K.M. Emran, B. Hammouti, M. Tabyaoui	2020	Arabian Journal of Chemistry	Marrocos	https://doi.org/10.1016/j.arabj.2017.12.003	Sintético não polimérico	0,001 - 1,0 mM	-	30	1,0 M	89,72	1,0 mM, 30°C
Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study	Manilal Murmu, Sourav Kr. Saha, Naresh Chandra Murmu, Priyabrata Banerjee	2019	Corrosion Science	Índia	https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002	Sintético não polimérico	0,5 - 5 mM	6	25	1,0 M	93,00	5 mM, 25°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Corrosion inhibition property of azomethine functionalized triazole derivatives in 1 mol L⁻¹ HCl medium for mild steel: Experimental and theoretical exploration	Manilal Murmu, Sourav Kr. Saha, Prabhas Bhaumick, Naresh Chandra Murmu, Harish Hirani, Priyabrata Banerjee	2020	Journal of Molecular Liquids	Índia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113508	Sintético não polimérico	0,1 - 5 mM	-	27	1,0 M	93,00	5 mM, 27°C
Inhibition performances of spirocyclopropane derivatives for mild steel protection in HCl	Maryam Chafiq, Abdelkarim Chaouiki, Hassane Lgaz, Rachid Salghi, K. Vijaya Bhaskar, Riadh Marzouki, K. Subrahmanya Bhat, Ismat H. Ali, Mohammad I. Khan, Ill-Min Chung	2020	Materials Chemistry and Physics	Marrocos	https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122582	Sintético não polimérico	0,05 - 1,0 mM	72	30 - 60	1,0 M	98,00	1,0 mM, 30°C
Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium	Moses M. Solomon, Saviour A. Umoren, Mumtaz A. Quraishi, Mohammad Salman	2019	Journal of Colloid and Interface Science	Arábia Saudita	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.004	Sintético não polimérico	50 - 400 mg/L	6	25	15%	96,51	300 mg/L, 25°C
Evaluation of some amino benzoic acid and 4-aminoantipyrine derived Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Synthesis, experimental and computational studies	Nnamdi C. Okey, Nnamdi L. Obasi, Paul M. Ejikeme, Derek T. Ndinteh, Ponnadurai Ramasami, El-Sayed M. Sherif, Ekemini D. Akpan, Eno E. Ebenso	2020	Journal of Molecular Liquids	Nigéria	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113773	Sintético não polimérico	0,10 - 1,0 mM	-	30	1,0 M	97,02	1 mM, 30°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
XPS and DFT investigations of corrosion inhibition of substituted benzylidene Schiff bases on mild steel in hydrochloric acid	Nor Zakiah Nor Hashim, El Hassane Anouar, Karimah Kassim, Hamizah Mohd Zaki, Abdulrahman I. Alharthi, Zaidi Embong	2019	Applied Surface Science	Malásia	https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.149	Sintético não polimérico	0,5 - 2,0 mM	-	25	1,0 M	96,40	2,0 mM, 25°C
Physicochemical studies on the inhibitive properties of a 1,2,4-triazole Schiff's base, HMTD, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid	P. Rugmini Ammal, M. Prajila, Abraham Joseph	2018	Egyptian Journal of Petroleum	Índia	http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.002	Sintético não polimérico	50 - 300 mg/L	24 - 72	30 - 45	0,5 M	95,50	300 mg/L, 30°C
Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using three different 1,2,4-triazole Schiff's bases: A comparative study of electrochemical, theoretical and spectroscopic results	Prajila M., Abraham Joseph	2017	Journal of Molecular Liquids	Índia	http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.136	Sintético não polimérico	100 - 400 mg/L	24	25 - 40	0,5 - 1,5 M	97,19	400 mg/L, 0,5 M HCl, 25°C
Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution	Q.H. Zhang, B.S. Hou, Y.Y. Lia, G.Y. Zhu, H.F. Liu, G.A. Zhang	2020	Corrosion Science	China	https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108346	Polimérico	10 - 200 mg/L	-	25	1,0 M	98,97	150 mg/L, 25°C
1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies	Qi Ma, Sijun Qi, Xiaohong He, Yongming Tang, Gang Lu	2017	Corrosion Science	China	http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025	Sintético não polimérico	0,2 - 1,0 mM	8	25	1,0 M	99,00	1 mM, 25°C

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media	Qihui Wang, Bochuan Tan, Hebin Bao, Yuting Xie, Yixuan Mou, Pengcheng Li, Dabiao Chen, Yanwei Shi, Xueming Li, Wenjing Yang	2019	Bioelectrochemistry	China	https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.03.001	Extrato/Natural	25 - 200 mg/L	-	25 - 45	1,0 M	95,80	200 mg/L, 25°C
Electrochemical Investigation of Eco-friendly Chitosan Schiff base for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium	R. Menaka, R.Geethanjali, S. Subhashini	2018	Materials Today: Proceedings	Índia	https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.022	Polimérico	100 - 1500 mg/L	-	30 - 70	1,0 M	88,35	1500 mg/L, 50°C
Carboxamide derivatives as new corrosion inhibitors for mild steel protection in hydrochloric acid solution	Roghayeh Sadeghi Erami, Mehdi Amirnasr, Soraia Meghdadi, Milad Talebian, Hossein Farrokhpour, Keyvan Raeissi	2019	Corrosion Science	Irã	https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.019	Sintético não polimérico	0,075 - 0,4 mM (25 - 100 mg/L)	-	25	1,0 M	94,34	0,3 mM (100 mg/L), 25°C
Study of new amphiphiles based on ferrocene containing thioureas as efficient corrosion inhibitors: Gravimetric, electrochemical, SEM and DFT studies	Saira Fatima, Renu Sharma, Faiza Asghar, Ajar Kamal, Amin Badshah, Heinz-Bernhard Kraatz	2019	Journal of Industrial and Engineering Chemistry	Paquistão	https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.003	Sintético não polimérico	0,01 - 1,0 mM	6	25 - 60	1,0 M	98,30	1,0 mM, 60°C
Synthesis and comparison of two chromone based Schiff bases containing methoxy and acetamido substitutes as highly sustainable corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid	Samaneh Nabatipour, Somayeh Mohammadi, Asadollah Mohammadi	2020	Journal of Molecular Structure	Irã	https://doi.org/10.1016/j.moltruc.2020.128367	Sintético não polimérico	0,5 - 2,0 mM	24	20 - 60	15%	98,50	1,0 mM, 24 h

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution	Shirin Shahabi, Sarmin Hamidi, Jahan B. Ghasemi, Parviz Norouzi, Alireza Shakeri	2019	Journal of Molecular Liquids	Irã	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.137	Sintético não polimérico	50 - 300 mg/L	6	25 - 55	1,0 M	96,50	300 mg/L, 25°C
Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in HCl 1,0 M	Sonia Benabid, Tahar Douadi, Saïfi Issaadi, Christophe Penverne, Salah Chafaa	2017	Measurement	Argélia	http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2016.12.022	Sintético não polimérico	0,005 - 0,075 mM	24	25	1,0 M	90,61	0,075 mM, 25°C
Experimental studies on inhibition of mild steel corrosion by novel synthesized inhibitor complemented with quantum chemical calculations	Taghried A. Salman, Khalida F. Al-Azawi, Iman Mahdi Mohammed, Shaimaa B. Al-Baghdadi, Ahmed A. Al-Amiery, Tayser Sumer Gaaz, Abdul Amir H. Kadhum	2018	Results in Physics	Iraque	https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.019	Sintético não polimérico	50 - 500 mg/L	5	30 - 60	1,0 M	91,40	500 mg/L, 30°C
Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution	Tayane A.S. Guimarães, Jéssica N. da Cunha, Gustavo A. de Oliveira, Talis U. da Silva, Sanair M. de Oliveira, Joyce R. de Araújo, Sérgio de P. Machado, Eliane D'Elia, Michelle J.C. Rezende	2020	Journal of Materials Research and Technology	Brasil	https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.019	Sintético não polimérico	0,05 - 5,0 mM	2 - 24	35 - 65	1,0 M	96,50	5,0 mM

Título	Autores (ordem alfabética)	Ano	Periódico	País	Link	Categoria do(s) inibidor(es)	Teor do(s) Inibidor(es)	Tempo (h) ¹⁵	Temperatura (°C)	Teor de HCl	Eficiência máxima obtida (%)	Condições para eficiência máxima
Corrosion inhibition performance of spermidine on mild steel in acid media	Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison, Raji Atchudan, Arivalagan Pugazhendhi, Yong Rok Lee, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman	2018	Journal of Molecular Liquids	República da Coreia	https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.087	Produto comercial	25 - 250 mg/L	-	25	1,0 M	90,50	250 mg/L, 25°C
The comparison of imidazolium Gemini surfactant [C14-4-C14im]Br₂ and its corresponding monomer as corrosion inhibitors for A3 carbon steel in hydrochloric acid solutions: Experimental and quantum chemical studies	Ting Zhou, Jing Yuan, Zhiqing Zhang, Xia Xin, Guiying Xu	2019	Colloids and Surfaces A	China	https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.004	Surfactante	1 - 100 µM	4	25 - 65	0,1 M	96,58	0,01 mM, 65°C
Adsorption and corrosion inhibition performance of some environmental friendly organic inhibitors for mild steel in HCl solution via experimental and theoretical study	Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Ribouh	2020	Colloids and Surfaces A	Argélia	https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124610	Sintético não polimérico	0,01 - 0,5 mM	-	25 - 40	1,0 M	97,29	0,5 mM, 25°C
Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl 1,0 M solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation	Zahra Sanaei, Mohammad Ramezanzadeh, Ghasem Bahlakeh, Bahram Ramezanzadeh	2019	Journal of Industrial and Engineering Chemistry	Irã	https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013	Extrato/Natural	200 - 800 mg/L	-	-	1,0 M	85,70	600 mg/L

