



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

**BEATRIZ HENRIQUE DA ROCHA**

**ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO DERIVADOS DO ÁCIDO  
MALEICO E ÁCIDO SUCCÍNICO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM  
HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**

RIO DE JANEIRO

2024

**BEATRIZ HENRIQUE DA ROCHA**

**ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO DERIVADOS DO ÁCIDO  
MALEICO E ÁCIDO SUCCÍNICO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM  
HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao  
Corpo Docente do Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(IQ/UFRJ), como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de bacharel em  
Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane D'Elia

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelle Jakeline  
Cunha Rezende

Colaboradora: Dr.<sup>a</sup> Jéssica Nogueira da Cunha

RIO DE JANEIRO  
2024

**ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (IQWX01) DO CURSO DE QUÍMICA - ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, REALIZADA NO DIA 08 DE AGOSTO DE 2024.**

Às 14 horas e 0 minutos do dia 08 de agosto de 2024, compareceu a Candidata BEATRIZ HENRIQUE DA ROCHA, DRE 118022091, para a apresentação de seu Projeto de Curso intitulado: "Estudo de inibidores de corrosão derivados do ácido maleico e ácido succínico para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>". A banca examinadora foi composta pelos professores: Eliane D'Elia (DQI/IQ-UFRJ), Orientadora da Candidata, Michelle Jakeline Cunha Rezende (DQO/IQ-UFRJ), Coorientadora da Candidata, Maiara Oliveira Salles (DQA/IQ-UFRJ), Examinadora da Candidata, e Álvaro Augusto Oliveira Magalhães (PETROBRAS), Examinador da Candidata, que se reuniram, de forma presencial, na sala 633 do Instituto de Química. Feita a apresentação da banca e da candidata, a exposição do projeto pela estudante foi iniciada às 14 horas e 0 minutos, que realizou sua apresentação oral em 30 minutos. Em seguida a banca examinadora arguiu a candidata por 60 minutos. Após o término da arguição, a banca se reuniu em separado do público e da candidata e, em deliberação, considerou a candidata aprovada. As correções sugeridas pela banca serão providenciadas, e a professora Orientadora ficará responsável pela entrega na Secretaria Acadêmica de Graduação de um CD (CD ou pendrive), contendo o arquivo em formato pdf do documento final corrigido.

Para constar, eu, Eliane D'Elia, Professora Orientadora, lavrei a presente ata, que segue assinada por mim, pelos membros da banca examinadora, e pela candidata.

Rio de Janeiro, 08 de agosto de 2024

Eliane D'Elia (Orientadora) Eliane D'Elia

Michelle Jakeline Cunha Rezende (Coorientadora) Michelle Jakeline Cunha Rezende

Maiara Oliveira Salles (Avaliadora) Maiara Oliveira Salles

Álvaro Augusto Oliveira Magalhães (Avaliador) Álvaro Augusto Oliveira Magalhães

Beatriz Henrique da Rocha (Candidata) Beatriz Henrique da Rocha

Da Rocha, Beatriz Henrique

ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO DERIVADOS DO ÁCIDO MALEICO E ÁCIDO SUCCÍNICO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM HCl 1 mol L<sup>-1</sup> / Beatriz Henrique da Rocha – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2024

81 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2024.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane D'Elia / Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelle Jakeline Cunha Rezende / Colaboradora: Dr.<sup>a</sup> Jéssica Nogueira da Cunha

1. Inibidores Verdes 2. Corrosão 3. Aço Carbono 1020 4. Trabalho de Conclusão de Curso  
(Graduação - IQ/UFRJ)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, cuja sabedoria e força me sustentaram durante toda a jornada da graduação. Sua orientação foi fundamental, especialmente neste último período, para que eu pudesse concluir mais esta fase da minha vida.

Aos meus pais, Vicente e Simone, minha eterna gratidão por sempre me incentivarem a estudar e por todo apoio nos momentos de preocupação, ansiedade e vontade de desistir. Sem a compreensão e o amor de vocês, não teria chegado até aqui.

Ao meu fiel companheiro, meu cachorro Scooby, que chegou em minha vida no primeiro ano de faculdade, meu agradecimento pelo companheirismo constante, amor incondicional e por trazer alegria aos meus dias.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane D'Elia, meu sincero agradecimento por me apresentar ao Programa Químico de Petróleo (PRH20.1-ANP) e por me encorajar a realizar o Projeto de Conclusão de Curso nessa temática. Sou profundamente grata pela oportunidade, por todo apoio e pelo aprendizado inestimável ao longo destes dois anos no LABEE-IQ/UFRJ.

À minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelle Rezende, expresso minha imensa gratidão por ter me acolhido em um projeto de iniciação científica paralelo a este, proporcionando um valioso ensinamento e incentivo ao longo desses dois projetos. Sua disponibilidade e atenção foram essenciais para o meu desenvolvimento em Síntese Orgânica.

À minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Jéssica Nogueira, minha gratidão eterna por toda a colaboração e conhecimento compartilhado. Não há palavras que possam expressar o quanto sou grata pelo aprendizado teórico e prático, incluindo a rotina e os cuidados em um laboratório. Aprendi muito com você ao longo destes dois anos. Obrigada por sua ajuda com os ensaios, por sua constante disponibilidade e atenção. Seus conselhos e orientação são de inestimável valor.

Aos queridos amigos do LABEE-IQ/UFRJ, Rayani, Gustavo, Victor e Íris, agradeço por todos os conselhos valiosos, pelo suporte nos momentos que precisei e pelos momentos de descontração no dia a dia do laboratório.

Aos meus amigos João Matheus, Lorraine, João Victor, Arthur e Ariel, agradeço profundamente por todo incentivo, conselho e companhia ao longo desses anos de graduação. Sou imensamente grata por ter conhecido cada um de vocês na UFRJ. Aos demais colegas de curso, que de alguma forma contribuíram para minha formação como Química, meu muito obrigada.

Às minhas amigas, Giuliana, Juliana e Rayane, agradeço por todo o apoio e incentivo ao longo desta caminhada. Vocês foram essenciais nesta jornada.

Aos meus novos amigos da igreja, Beatriz, Larissa, Brendow, Tiago, Gabriel e Ângela, que conheci recentemente, mas que prontamente se dispuseram a orar pela conclusão do meu TCC, agradeço o acolhimento, as palavras de conforto e as orações sinceras.

Aos meus familiares, especialmente meu tio Gilberto, minha tia Josefa e meu primo Lohan, sou profundamente grata por todas as palavras de incentivo e apoio. Também agradeço aos meus amigos, Nilda, Garcia e Geroiza, por todo o acolhimento, por abrirem meus olhos para o mundo dos concursos e por me incentivarem constantemente.

À minha psicóloga, Roberta, agradeço por todo incentivo, por todas as palavras de conforto, por estar me ajudando a controlar minhas emoções neste momento difícil. Você contribuiu imensamente nesta jornada nos últimos dois meses.

Ao INMETRO, agradeço a realização das análises de MEV e XPS.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH20.1 - ANP), agradeço por todo aprendizado ao longo destes dois anos e pelo apoio financeiro.

Muito obrigada a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para minha formação pessoal e profissional.

*“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade.”*

*(Marie Curie)*

## RESUMO

DA ROCHA, Beatriz Henrique. **ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO DERIVADOS DO ÁCIDO MALEICO E ÁCIDO SUCCÍNICO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**. Orientação: Eliane D'Elia, Michelle Jakeline Cunha Rezende e Jéssica Nogueira da Cunha. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Este estudo investigou o potencial de duas moléculas de aminoamida, sintetizadas a partir do ácido maleico ou ácido succínico e propano-1,3-diamina, como inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis para aço carbono 1020 em solução de HCl. A motivação foi desenvolver um inibidor sustentável e ecologicamente correto para combater a corrosão em meios industriais agressivos, como na indústria de petróleo e gás. A eficiência de inibição da corrosão foi avaliada por ensaios gravimétricos de perda de massa e ensaios eletroquímicos, utilizando medidas de Potencial de Circuito Aberto ( $E_{CA}$ ), e técnicas, como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica. Análises de superfície do aço carbono foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS). Os compostos sintetizados mostraram-se promissores, com eficiências de inibição de até 92% para o derivado do ácido maleico e 89% para o derivado do ácido succínico após 2 horas de imersão na concentração de inibidor de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Os espectros de XPS, o aumento de energia de ativação aparente ( $E_a$ ) com adição do inibidor e a energia livre de Gibbs de adsorção indicam que a adsorção dos inibidores na superfície do metal é de caráter físico para os dois inibidores estudados. Este trabalho destaca que a síntese orgânica dos inibidores proporcionou substâncias eficazes na prevenção da corrosão, oferecendo uma alternativa viável e sustentável derivada de biomassa.

**Palavras-chave:** aço carbono 1020; derivado de ácido maleico; derivado de ácido succínico; inibidor de corrosão verde; HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Classificações da corrosão quanto à morfologia.....	21
<b>Figura 2.</b> Classificação dos inibidores de corrosão. ....	28
<b>Figura 3.</b> Estruturas do ácido maleico e ácido succínico, respectivamente.....	30
<b>Figura 4.</b> Esquema reacional da produção de ácido maleico a partir de biomassa lignocelulósica. ....	32
<b>Figura 5.</b> Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo...38	
<b>Figura 6.</b> Diagrama de Bode: impedância ( $\log  Z $ ) em função do logaritmo da frequência angular. ....	39
<b>Figura 7.</b> Diagrama de Bode: ângulo de fase ( $\phi$ ) em função do logaritmo da frequência angular. ....	40
<b>Figura 8.</b> Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ).....	41
<b>Figura 9.</b> Representação da curva de polarização e de seu potencial de corrosão. ....	43
<b>Figura 10.</b> Politriz metalográfica utilizada para lixar as placas de aço carbono 1020. ....	49
<b>Figura 11.</b> Aparato experimental dos ensaios de perda de massa. ....	51
<b>Figura 12.</b> Esquema do aparato experimental dos ensaios de perda de massa com variação da temperatura. Fonte: (Adaptado de (DA CUNHA, 2023)). ....	52
<b>Figura 13.</b> Aparato experimental com banho termostático utilizado nos ensaios de perda de massa para avaliar o efeito da temperatura.....	53
<b>Figura 14.</b> Aparato experimental dos ensaios eletroquímicos com destaque na célula eletroquímica. ....	54
<b>Figura 15.</b> Gráficos de Arrhenius: (A) Inibidor (1) ( $\log W_{\text{corr}}$ vs. $1/T$ ); (B) Inibidor (2) ( $\log W_{\text{corr}}$ vs. $1/T$ ); (C) Inibidor (1) ( $\ln W_{\text{corr}}/T$ vs. $1/T$ ); (D) Inibidor (2) ( $\ln W_{\text{corr}}/T$ vs. $1/T$ ) para aço carbono em HCl a $1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	61
<b>Figura 16.</b> Gráficos do potencial de circuito aberto do aço carbono 1020 em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) sem inibidor e (b) na presença de diferentes concentrações de inibidor (1) e (c) inibidor (2).....	63
<b>Figura 17.</b> Gráficos de Nyquist para o aço carbono 1020 em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença: do inibidor (1) (a) e as respectivas regiões dos arcos faradaicos: branco (b), $5 \times 10^{-5}$ (c), $1 \times 10^{-4}$ (d), $5 \times 10^{-4}$ (e) e $1 \times 10^{-3}$ (f) $\text{mol L}^{-1}$ ; e do inibidor (2) (g) e as respectivas regiões dos arcos faradaicos: branco (h), $5 \times 10^{-5}$ (i), $1 \times 10^{-4}$ (j), $5 \times 10^{-4}$ (k) e $1 \times 10^{-3}$ (l) $\text{mol L}^{-1}$ . ....	65
<b>Figura 18.</b> Diagramas de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de inibidores: (A) (1) e (B) (2). ....	68
<b>Figura 19.</b> Curvas de polarização obtidas para o aço carbono 1020 em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores: (A) (1) e (B) (2).....	69
<b>Figura 20.</b> Isoterma de adsorção de Langmuir para os inibidores (1) e (2) no aço carbono 1020 em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	70
<b>Figura 21.</b> Análise visual (A) e Microscopia Eletrônica de Varredura (2000x) (B) da superfície do aço carbono 1020 imerso em solução de HCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de inibidor (1) e (2). ....	73
<b>Figura 22.</b> Espectros de XPS (A) e espectros de XPS de alta resolução para as linhas de fotoelétrons ao nível do núcleo de C 1s (B) e N 1s (C).....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Métodos de controle da corrosão. ....	25
<b>Tabela 2.</b> Composição química (% m/m) do aço carbono 1020. ....	48
<b>Tabela 3.</b> Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de 5x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de precursores de síntese em temperatura ambiente após 2 h de imersão. ....	58
<b>Tabela 4.</b> Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do inibidor (1), em diferentes concentrações (5x10 <sup>-5</sup> , 1x10 <sup>-4</sup> , 5x10 <sup>-4</sup> e 1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ) e tempos de imersão (2 e 24 h). ....	58
<b>Tabela 5.</b> Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do inibidor (2), em diferentes concentrações (5x10 <sup>-5</sup> , 1x10 <sup>-4</sup> , 5x10 <sup>-4</sup> e 1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ) e tempos de imersão (2 e 24 h). ....	59
<b>Tabela 6.</b> Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de 1x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> dos inibidores (1) e (2), em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) e 2 h de imersão. ....	60
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de ativação termodinâmica e seus respectivos valores na ausência e presença dos inibidores (1) e (2). ....	62
<b>Tabela 8.</b> Valores de R <sub>CT</sub> obtidos a partir de gráficos de Nyquist para aço carbono 1020 em HCl 1 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença dos inibidores (1) e (2). ....	67
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir para a adsorção dos inibidores (1) e (2) na superfície do aço carbono em solução de HCl a 1 mol L <sup>-1</sup> a 25 °C. ....	71

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**AC** – Corrente alternada, do inglês *Alternating Current*

**AM** – Ácido Maleico

**AS** – Ácido Succínico

**AISI** – Instituto Americano do Ferro e do Aço, do inglês *American Iron and Steel Institute*

**ASTM** – Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês *American Society of Testing and Materials*

**C<sub>DC</sub>** – Capacitância da dupla camada elétrica

**E** – Potencial do eletrodo

**E<sub>a</sub>** – Energia de ativação aparente

**E<sub>CA</sub>** – Potencial de circuito aberto (V)

**E<sub>corr</sub>** – Potencial de corrosão (V)

**ECS** – Eletrodo de calomelano saturado

**E<sub>e</sub>** – Potencial de equilíbrio

**EI** – Eficiência de inibição (%)

**EIE** – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**FT-ICR MS** - Espectrometria de Massa de Ressonância de Íons Ciclotron com Transformada de Fourier

**I** – Corrente elétrica

**i** – Densidade de corrente

**i<sub>corr</sub>** – Densidade de corrente de corrosão

**INMETRO** – Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**ISO** – Organização Internacional para padronização, do inglês *International Organization for Standardization*

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**K<sub>ads</sub>** – Constante de equilíbrio de adsorção

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MM** – Maleato de dimetila

**MS** – Succinato de dimetila

**NACE Internacional** – Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão, do inglês *National Association of Corrosion Engineers*

**PIB** – Produto Interno Bruto

**R<sub>e</sub>** – Resistência do eletrólito

**RMN** – Ressonância Magnética Nuclear

**R<sub>p</sub>** – Resistência de polarização

**R<sub>TC</sub>** – Resistência à transferência de carga

**SAE** – Sociedade de Engenheiros Automotivos, do inglês *Society of Automotive Engineers*

**W<sub>corr</sub>** – Taxa de corrosão (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

**XPS** – Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

**Z** – Impedância

**η** – Sobretensão

**ω** – Frequência angular

**φ** – Ângulo de fase

**ΔG<sub>ads</sub><sup>o</sup>** - Energia livre de Gibbs de adsorção

**ΔH\*** - Entalpia de ativação

**ΔS\*** - Entropia de ativação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1 AÇO CARBONO .....	16
2.2 CORROSÃO: DEFINIÇÃO .....	17
2.3 CORROSÃO E SEUS DESAFIOS .....	18
<b>2.3.1 Impactos da corrosão na economia.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.2 Desafios na indústria de petróleo e gás.....</b>	<b>18</b>
2.4 FORMAS DE CORROSÃO .....	19
<b>2.4.1 Quanto ao mecanismo.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4.2 Quanto à morfologia .....</b>	<b>20</b>
<b>2.4.3 Quanto à fenomenologia .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4.4 Quanto ao meio corrosivo.....</b>	<b>23</b>
2.4.4.1 Meio Ácido.....	24
2.5 MÉTODOS PARA CONTROLE DA CORROSÃO .....	25
2.6 INIBIDORES DE CORROSÃO: CONTEXTUALIZAÇÃO E DEFINIÇÃO .....	26
<b>2.6.1 Classificação dos inibidores de corrosão .....</b>	<b>27</b>
2.7 ÁCIDO MALEICO, ÁCIDO SUCCÍNICO E SEUS DERIVADOS COMO INIBIDORES VERDES .....	30
2.8 MÉTODOS DE APLICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO .....	33
<b>3 ENSAIOS DE CORROSÃO .....</b>	<b>35</b>
3.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS .....	35
3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	36
<b>3.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2 Polarização potenciodinâmica.....</b>	<b>40</b>
<b>4 OBJETIVOS .....</b>	<b>44</b>
4.1 OBJETIVO GERAL .....	44
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	44
<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
5.1 PREPARO DOS MATERIAIS .....	45
<b>5.1.1 Síntese e caracterização das moléculas inibidoras .....</b>	<b>45</b>
5.1.1.1 Caracterização dos derivados de ácido maleico e ácido succínico.....	45
5.1.1.2 Síntese do N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -bis(3-aminopropil)-2-((3-aminopropil)amino)succinamida (1) .....	46
5.1.1.3 Síntese do N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -bis(3-aminopropil)succinamida (2) .....	47
<b>5.1.2 Preparo dos corpos de prova.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.3 Preparo do meio corrosivo.....</b>	<b>49</b>

5.1.4 Preparo das soluções dos inibidores .....	49
5.2 ENSAIOS DE CORROSÃO .....	50
5.2.1 Ensaios gravimétricos .....	50
5.2.1.1 Ensaios de perda de massa com variação da concentração e do tempo de imersão .....	50
5.2.1.2 Ensaios de perda de massa com variação da temperatura .....	52
5.2.2 Ensaios eletroquímicos.....	54
5.2.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	55
5.2.3 Análises de Superfície .....	56
5.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	56
5.2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) .....	56
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
6.1 MEDIDAS DE PERDA DE MASSA .....	57
6.1.1 Efeito da concentração do inibidor e do tempo de imersão na perda de massa .....	57
6.1.2 Influência da temperatura na perda de massa .....	59
6.2 MEDIDAS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	62
6.2.1 Potencial de Circuito Aberto .....	62
6.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	64
6.2.3 Curva de polarização potenciodinâmica .....	68
6.2.4 Isotermas de Adsorção.....	70
6.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE .....	72
6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Visual .....	72
6.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) .....	73
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que causa grandes prejuízos aos materiais, incluindo metais, cerâmicas e polímeros, afetando seu desempenho e diminuindo sua vida útil. Os danos econômicos resultantes da corrosão são significativos, com estimativas apontando para custos globais de aproximadamente 2,5 trilhões de dólares, representando cerca de 3,4% do PIB mundial (CHAUBEY, QURASHI, *et al.*, 2020).

Na indústria de petróleo e gás, o uso de soluções ácidas, como o ácido clorídrico, é essencial em diversos processos, como a limpeza de caldeiras, a decapagem de materiais metálicos, a desincrustação, a acidificação de poços de petróleo e a limpeza química. O aço carbono é amplamente utilizado nesta indústria devido à sua boa resistência mecânica, excelente soldabilidade e baixo custo (XHANARI, WANG, *et al.*, 2021). No entanto, sua vulnerabilidade à corrosão pode acarretar grandes prejuízos econômicos e comprometer a segurança nas instalações industriais (KOCH, VARNEY, *et al.*, 2016).

Dentre as várias estratégias para prevenir a corrosão, os inibidores de corrosão se destacam como uma solução eficaz tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. A procura por inibidores verdes tem crescido, uma vez que estes são produzidos a partir de fontes renováveis, são biodegradáveis, de baixo custo e amplamente disponíveis (VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017). O desenvolvimento de um inibidor sustentável e ecologicamente correto permanece um objeto crucial e desafiador para o controle da corrosão.

A literatura científica reporta uma grande variedade de inibidores de corrosão verdes, com destaque para os extratos naturais (ALIMOHAMMADI, GHADERI, *et al.*, 2023, CORDEIRO, BELATI, *et al.*, 2018, DU, DENG, *et al.*, 2022, FAIZ, ZAHARI, *et al.*, 2020, LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020, MOBIN, BASIK, *et al.*, 2019, SANTANA, DA CUNHA, *et al.*, 2020). Contudo, a aplicação industrial desses inibidores enfrenta algumas limitações, tais como: (I) a dificuldade com a identificação dos constituintes ativos; (II) a disponibilidade e coleta das matérias-primas; (III) a rápida degradação dos extratos não liofilizados (LUO, ZHANG, *et al.*, 2024). Uma alternativa promissora para superar essas limitações é o uso de derivados de biomassa como precursores para síntese de novos inibidores de corrosão verdes, empregando poucas etapas e seguindo os princípios da química verde.

Os precursores utilizados neste estudo, o ácido maleico e o ácido succínico, são compatíveis com a proposta de sustentabilidade ambiental, pois podem ser obtidos a partir de biomassa e açúcares (BUYUKOZTEKIN, BUYUKKILECI, 2024, ESCANCIANO, LADERO, *et al.*, 2024, JEONG, LEE, 2021, LI, GAO, *et al.*, 2018, MOLINO, CASELLA, *et al.*, 2020, THIYAGARAJAN, FRANCIOLUS, *et al.*, 2020, WANG, Yu Gao, HAN, *et al.*, 2023). Os compostos sintetizados a partir desses ácidos são aminoamidas, cujas estruturas contendo átomos de nitrogênio e pares de elétrons  $\pi$  são essenciais para uma alta eficiência de inibição (ZHANG, HOU, *et al.*, 2021).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades anticorrosivas dos derivados de ácido maleico e ácido succínico para o aço carbono 1020 exposto a uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A eficiência dos compostos foi analisada através de ensaios de perda de massa e métodos eletroquímicos, além de caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇO CARBONO

O aço carbono é amplamente utilizado nas indústrias de construção, plantas petroquímicas e refinarias de petróleo devido à sua combinação de propriedades mecânicas adequadas e custo relativamente baixo (LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020). Esse material é composto principalmente de ferro e carbono, sendo que o carbono pode variar de 0,05% a 2,0% da composição total. Outros elementos, como manganês, silício e fósforo, também podem estar presentes em pequenas quantidades, ajustando as propriedades mecânicas do aço (BOSSARDI, 2007).

O aumento do teor de carbono é uma das técnicas utilizada para melhorar as características mecânicas dos aços. Este aço deve apresentar alta resistência mecânica, tenacidade e ductilidade, características essenciais para suportar grandes forças e resistir ao atrito, desgaste e corrosão (SANTOS, 2018).

Os aços carbono são classificados com base no teor de carbono presente na liga, utilizando um sistema padronizado de quatro dígitos, conforme definido pelo Instituto Americano do Ferro e do Aço (AISI) e pela Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE). Os dois últimos algarismos indicam o teor de carbono, enquanto os dois primeiros indicam o tipo do elemento de liga adicionado ao ferro e ao carbono. Os aços carbono comuns, com um mínimo de outros elementos de liga, possuem a classificação 10XX. Por exemplo, o aço carbono 1020 apresenta um teor entre 0,18 e 0,23% de carbono em sua liga (SANTOS, 2018, SOUZA, 2017).

Devido ao custo elevado de ligas altamente resistentes à corrosão, os aços carbono continuam sendo a escolha mais viável na indústria de petróleo e gás para aplicações como tubulações, linhas de fluxo e dutos de transmissão. Aproximadamente 90% dos materiais metálicos utilizados em campos petrolíferos são de aço carbono, e é pouco provável que essa realidade mude no futuro próximo (XHANARI, WANG, *et al.*, 2021).

## 2.2 CORROSÃO: DEFINIÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo de degradação de materiais, geralmente metálicos, resultante da interação química ou eletroquímica com o ambiente. Esse fenômeno pode ser intensificado por esforços mecânicos e leva a mudanças indesejadas, como desgaste, alterações químicas ou modificações estruturais, comprometendo a durabilidade e o desempenho do material (GENTIL, 2011).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a corrosão é definida como:

Uma reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com seu ambiente, que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do material no meio. Muitas vezes, mas não necessariamente, a corrosão resulta em efeitos prejudiciais ao uso do material considerado [...] (HEUSLER, LANDOLT, *et al.*, 1989, p. 20, tradução nossa).

Conforme ressaltado por Heusler (1989), o processo corrosivo pode ter impactos negativos ou positivos, dependendo do contexto. A formação de óxidos resultante da oxidação de um filme metálico, por exemplo, por ser benéfica se o óxido for utilizado como dielétrico. No entanto, pode ser prejudicial se o metal estiver sendo utilizado como resistor (SANTANA, 2018).

Os processos de corrosão são reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que ocorrem principalmente na superfície de contato entre o metal e o meio corrosivo. Considerando o mecanismo eletroquímico, onde as reações de oxirredução envolvem a transferência de elétrons, a corrosão pode ser entendida como a oxidação dos metais. Nesse processo, o metal atua como um redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância oxidante presente no meio corrosivo. Metais, exceto alguns como o ouro, são encontrados na natureza como compostos, como óxidos e sulfetos metálicos. Portanto, eles tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases do ambiente, resultando em fenômenos como a ferrugem do ferro ou o escurecimento da prata (GENTIL, 2011).

As definições anteriores fornecem uma ideia de como o processo corrosivo é um fenômeno problemático na vida moderna por estar relacionado a materiais de ampla natureza, comprometendo setores econômicos diversos, como: telecomunicações (torres de transmissão de sinais de rádio, TV, etc.), construção civil, petroquímica (oleodutos, gasodutos, compartimento de armazenamento de combustíveis), odontologia e medicina (próteses), entre outros (SANTANA, 2018).

## 2.3 CORROSÃO E SEUS DESAFIOS

### 2.3.1 Impactos da corrosão na economia

A corrosão na maioria das vezes está relacionada a problemas significativos na indústria. Esse fenômeno frequentemente resulta em altos custos financeiros para os setores industriais, tornando-se um desafio crucial que exige atenção contínua e investimentos consideráveis.

A corrosão de materiais metálicos é um problema extremamente sério e global, afetando diversas indústrias, em gasodutos, oleodutos, caldeiras, reatores, sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica, no transporte de água e em aeronaves e automóveis. Estima-se que as perdas industriais devido à corrosão alcancem trilhões de dólares anualmente. De acordo com um estudo da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão (NACE Internacional), os custos associados à corrosão são de aproximadamente US\$ 2,5 trilhões, representando cerca de 3,4% do produto interno mundial. Esse fenômeno resulta em paralisações de fábricas, manutenção cara e perdas de recursos, além de demandar investimentos significativos em projetos de proteção. A corrosão não apenas compromete a integridade das infraestruturas e maquinários, mas também pode afetar normas de segurança e retardar o avanço tecnológico (CHAUBEY, QURASHI, *et al.*, 2020, DU, DENG, *et al.*, 2022, FAIZ, ZAHARI, *et al.*, 2020).

Os efeitos diretos da corrosão incluem os custos relacionados à substituição ou manutenção de maquinário afetado. Já os efeitos indiretos podem abranger a contaminação de produtos devido à corrosão de equipamentos, a diminuição da eficiência na linha de produção e o aumento do consumo energético para bombear cargas, uma vez que os equipamentos podem apresentar incrustações. Esses problemas representam desafios significativos para a indústria (SANTANA, 2018).

### 2.3.2 Desafios na indústria de petróleo e gás

A corrosão ácida representa um desafio significativo tanto para oleodutos de transporte de petróleo quanto para unidade de processamento em refinarias. Nos oleodutos, a presença de oxigênio, íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) são fatores críticos que contribuem para a corrosão interna. Este problema é exacerbado pelo uso de ácido clorídrico (HCl) no tratamento de remoção de incrustações, devido ao seu custo acessível e capacidade de dissolver produtos de corrosão, embora isso acarrete um risco considerável para a integridade do oleoduto (PALANISAMY, KANNAN, *et al.*, 2018). Em refinarias, a corrosão

ácida é particularmente prevalente nas unidades de destilação aérea, que são severamente impactadas devido ao ambiente operacional agressivo. A crescente demanda por petróleo bruto altamente ácido para maximizar lucros agrava ainda mais o problema, exigindo medidas rigorosas de controle de corrosão para proteger as instalações e evitar perdas de produtos (AL-MOUBARAKI, BASSEY, 2021).

Em conjunto com esses desafios de corrosão, as complexidades relacionadas às altas temperaturas, pressões e tensões encontradas na perfuração e produção de petróleo exigem atenção especial dos engenheiros especializados em corrosão. Dado que é praticamente impossível prevenir completamente a corrosão, o controle da taxa de corrosão emergiu como a solução mais viável economicamente. Cada vez mais, pesquisadores estão focados na avaliação dos custos associados à prevenção da corrosão e prolongação da vida útil dos equipamentos (SILVA, 2007).

Para mitigar esses problemas, são utilizados diversos métodos, como seleção cuidadosa de materiais, aplicação de revestimentos internos e externos, e técnicas de proteção catódica e anódica. Os inibidores de corrosão têm se destacado como eficazes nessa mitigação, pois sua adição, que vai de compostos inorgânicos a orgânicos e naturais, reduz a taxa de corrosão através da formação de uma película protetora na superfície dos metais, isolando-os do ambiente corrosivo (XHANARI, WANG, *et al.*, 2021). Entretanto, antes de abordar esses aspectos, é necessário compreender as diversas formas pelas quais o fenômeno corrosivo pode se manifestar, conforme será explorado no próximo tópico.

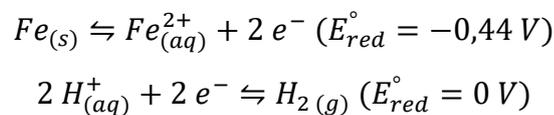
## 2.4 FORMAS DE CORROSÃO

A corrosão pode se manifestar de diversas maneiras, e compreender essas variações é crucial para o estudo dos processos corrosivos. Os tipos de corrosão podem ser classificados quanto ao mecanismo de ataque, morfologia, fenomenologia, meio corrosivo, entre outras (GENTIL, 2011). Dessa forma, as classificações da corrosão podem ser observadas a seguir.

### 2.4.1 Quanto ao mecanismo

Em relação ao mecanismo, a corrosão pode ser dividida em (ARAUJO, 2012, SANTANA, 2018):

- **Corrosão eletroquímica:** ocorre a transferência de elétrons entre os sítios anódicos e catódicos através do condutor eletrônico (metal) e há fluxo de cátions e ânions através do condutor iônico (eletrólito). É preciso identificar todos os componentes da pilha formada: catodo, anodo, condutor iônico e condutor eletrônico. Para exemplificar, pode-se considerar o estudo realizado neste trabalho, que investiga o comportamento do aço carbono (principalmente composto por ferro) em um ambiente ácido. Esse fenômeno pode ser observado através das semirreações, **Esquema 1**. A dissolução do metal, representando a reação anódica, e a redução dos íons  $H^+$ , liberando hidrogênio ( $H_2$ ), representando a reação catódica.



**Esquema 1.** Semirreações, representando a oxidação do ferro e a redução dos íons  $H^+$ , e seus respectivos potenciais-padrão de redução.

- **Corrosão química:** ocorre pela interação direta entre a espécie agressiva do meio com os sítios ativos da superfície do metal, sem produção de fluxo de elétrons e sem a necessidade de um meio eletrolítico. Neste caso, pode-se citar como exemplo a corrosão de um metal provocada pela ação de um solvente orgânico.

#### 2.4.2 Quanto à morfologia

As classificações de corrosão quanto à morfologia estão ilustradas na **Figura 1**.

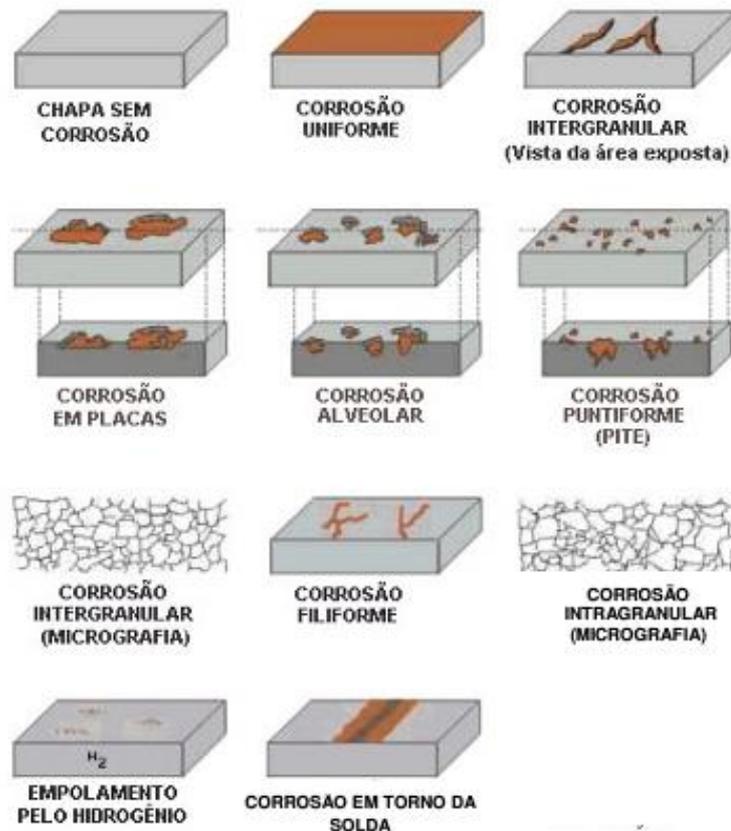


Figura 1. Classificações da corrosão quanto à morfologia

Fonte: (ARAUJO, 2012).

A seguir, são apresentadas as descrições de cada tipo de corrosão segundo a morfologia (ARAUJO, 2012):

- **Uniforme:** corrosão que ocorre de maneira homogênea ao longo da superfície, resultando em perda uniforme de espessura do material.
- **Corrosão puntiforme ou por pite:** formação de cavidades localizadas na superfície metálica, sendo categorizada como:
  - **Placas:** corrosão concentrada em áreas específicas da superfície, formando placas com cavidades;
  - **Alveolar:** produz sulcos semelhantes a alvéolos com fundo arredondado e profundidade menor que o diâmetro;
  - **Pite:** corrosão pontual que cria cavidades angulosas com profundidade maior que o diâmetro.

- **Corrosão intergranular:** ocorre entre os grãos da estrutura cristalina do material, afetando suas propriedades mecânicas.
- **Corrosão transgranular ou intragranular:** afeta os grãos cristalinos do material, resultando em perda de suas propriedades mecânicas e potencial fratura sob estresse mecânico.
- **Filiforme:** corrosão sob a forma de filamentos superficiais que não se cruzam, frequentemente observada em ambientes de alta umidade.
- **Empolamentos pelo hidrogênio:** acúmulo de hidrogênio molecular em falhas internas do material, causando deformações conhecidas como empolamento.
- **Em torno da solda:** tipo de corrosão observada na zona termicamente afetada durante processos de soldagem.

#### 2.4.3 Quanto à fenomenologia

Em relação à fenomenologia, os tipos de corrosão podem ser classificados como (ARAUJO, 2012):

- **Corrosão galvânica:** ocorre quando dois metais com diferentes potenciais elétricos estão em contato com um eletrólito, resultando em áreas anódicas e catódicas.
- **Corrosão eletrolítica:** provocada por correntes elétricas de interferência em estruturas enterradas ou submersas, resultando em danos, especialmente quando correntes contínuas de baixa frequência estão presentes.
- **Corrosão seletiva:** remoção preferencial de elementos de liga devido a fatores metalúrgicos e ambientais, aos quais o material está em contato.
- **Corrosão induzida por microrganismos:** acelerada pela atividade metabólica de microrganismos, podendo causar corrosão localizada significativa.
- **Corrosão por aeração diferencial:** resultante da exposição do metal a diferentes concentrações de oxigênio, frequentemente ocorrendo em interfaces entre ar e água ou solo, como em tubulações parcialmente enterradas.
- **Corrosão em frestas:** localizada em fissuras entre superfícies metálicas ou entre superfícies metálicas e não metálicas, comum em áreas como suportes e tubulações.

- **Corrosão atmosférica:** afeta estruturas metálicas expostas ao ar, influenciada por fatores como umidade, poluentes atmosféricos, temperatura e tempo de exposição.
- **Corrosão associada a solicitações mecânicas:** resultante da combinação de meio corrosivo, tensões aplicadas e susceptibilidade dos materiais, podendo levar a falhas estruturais significativas.
- **Corrosão – Erosão:** combinação de fenômenos físicos e químicos que resultam em sulcos e crateras direcionais na superfície metálica.
- **Corrosão sob fadiga:** formação de trincas devido à interação de tensões cíclicas e processos corrosivos, comum em tubulações sujeitas a variações de temperatura e pressão.
- **Corrosão sob tensão:** fraturas induzidas pela combinação de tensões estáticas e meios corrosivos, dividida em corrosão sob tensão em pH elevado e quase neutro, cada uma com características específicas de propagação de trincas.

#### 2.4.4 Quanto ao meio corrosivo

A corrosão pode manifestar-se em uma variedade de ambientes, como solo, águas naturais, solventes orgânicos (como aldeídos, álcoois e cetonas), solventes inorgânicos (como ácido sulfúrico, ácido fluorídrico ou ácido clorídrico) e até mesmo na atmosfera (GENTIL, 2011). Para os metais, o meio corrosivo mais crítico é predominantemente o aquoso, onde a água atua como o principal solvente para a maioria dos processos de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A corrosão pode ser agrupada em quatro categorias principais: corrosão em meios aquosos, representando aproximadamente 90% dos casos; oxidação e corrosão a quente, correspondendo cerca de 8% dos casos; corrosão em meios orgânicos, que ocorre em aproximadamente 1,8% dos casos; e, corrosão por metais líquidos, que representa cerca de 0,2% (WOLYNEC, 2003).

Portanto, a corrosão pode ocorrer em diferentes ambientes, sendo a corrosão aquosa e a corrosão a seco as mais comuns. A corrosão aquosa, que corresponde à categoria de corrosão em meios aquosos, ocorre em meios eletrolíticos, onde as substâncias químicas estão dissolvidas em água, seguindo um mecanismo tipicamente eletroquímico. Já a corrosão a seco, que está associada à categoria de oxidação e corrosão a quente, acontece em meios gasosos sem

a presença de água, geralmente associada a reações químicas que ocorrem em altas temperaturas (SANTANA, 2018).

Neste estudo, o meio corrosivo utilizado é uma solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Dessa forma, é fundamental entender a aplicação do meio ácido na indústria de petróleo e gás, a qual será abordada no tópico a seguir.

#### 2.4.4.1 Meio Ácido

O uso de soluções ácidas é amplamente comum em diversas atividades industriais, como decapagem ácida, limpeza ácida, acidificação de poços de petróleo e desincrustação. Essas atividades, se realizadas sem o uso de inibidores, frequentemente resultam em substancial dissolução dos metais (MOBIN, BASIK, *et al.*, 2019). A corrosão produzida por ácido é um dos maiores desafios nessas ocasiões industriais, especialmente na produção de petróleo e gás, onde o controle da corrosão é de grande importância devido a preocupações de segurança e econômicas (LUO, ZHANG, *et al.*, 2024).

Na extração do petróleo, a acidificação é uma etapa essencial no processo de estimulação, cujo objetivo é restaurar ou aumentar a permeabilidade do reservatório rochoso por meio da dissolução de minerais. Diversas soluções ácidas são utilizadas nesse processo, incluindo ácido clorídrico, fluorídrico, acético, fórmico ou misturas entre os dois primeiros, com concentrações que variam de 5% a 28% em massa. Devido às suas altas concentrações, essas soluções provocam corrosão nas tubulações, tornando o ramo petroquímico um dos maiores consumidores de inibidores de corrosão (SANTANA, 2018).

Entre os ácidos utilizados, o HCl é o mais empregado nos processos de acidificação, principalmente por formar sais solúveis em fase aquosa. Essa propriedade torna sua aplicação mais viável em comparação com outros ácidos, como o sulfúrico (SANTANA, 2018).

Em resumo, a corrosão em meio ácido é um desafio significativo em muitas indústrias, especialmente na produção de petróleo e gás. A utilização de inibidores de corrosão é essencial para minimizar os danos aos equipamentos, garantindo segurança e eficiência operacional. Logo, o tópico a seguir aborda os métodos para controle da corrosão.

## 2.5 MÉTODOS PARA CONTROLE DA CORROSÃO

De acordo com Gentil (2011), há uma variedade de métodos para combater a corrosão, visando parar ou mitigar as consequências do processo corrosivo, como a substituição de equipamentos corroídos, a paralisação operacional, a necessidade de manutenção preventiva, a contaminação ou perda de produtos, entre outras. Estes métodos são apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Métodos de controle da corrosão.

<b>Métodos baseados na modificação do processo</b>	Projeto da estrutura Condições da superfície Proteção catódica
<b>Métodos baseados na modificação do meio corrosivo</b>	Desaeração da água ou solução neutra Purificação ou diminuição da umidade do ar Adição de inibidores de corrosão
<b>Métodos baseados na modificação do metal</b>	Aumento da pureza Adição de elementos Tratamento térmico
<b>Métodos baseados nos revestimentos protetores</b>	Revestimentos obtidos com reações químicas ou eletroquímicas Revestimentos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros) Revestimentos inorgânicos (esmaltes, cimentos) Revestimentos metálicos Protetores temporários

Fonte: Adaptado de (GENTIL, 2011).

O fator econômico é crucial no controle da corrosão. Medidas de proteção são vantajosas se reduzirem os custos de manutenção. Portanto, é necessário avaliar economicamente a viabilidade dessas medidas para cada equipamento, considerando os custos de deterioração e prejuízos associados, como paradas, perda de eficiência e contaminação (GENTIL, 2011). Entre os métodos apresentados, os inibidores de corrosão têm se mostrado uma excelente ferramenta para controlar o processo de corrosão na indústria de petróleo e gás (XHANARI, WANG, *et al.*, 2021). Este método será abordado no tópico a seguir.

## 2.6 INIBIDORES DE CORROSÃO: CONTEXTUALIZAÇÃO E DEFINIÇÃO

Os inibidores de corrosão são substâncias ou misturas que, quando adicionadas em concentrações adequadas ao meio, reduzem ou eliminam o processo corrosivo, podendo reduzir até 95% da velocidade das reações de corrosão (CAVALCANTI, 2007). A utilização de inibidores é considerada um dos métodos mais eficientes para a proteção contra a corrosão, sendo amplamente empregada em diversas indústrias. Nos últimos anos, tem havido um aumento significativo na pesquisa e desenvolvimento de novos compostos inibidores, impulsionado pela necessidade de encontrar soluções mais eficazes, econômicas e ambientalmente seguras simultaneamente (CHAUBEY, QURASHI, *et al.*, 2020, CORDEIRO, BELATI, *et al.*, 2018, GENTIL, 2011).

Para que os inibidores de corrosão sejam eficazes, é fundamental considerar alguns aspectos essenciais. Primeiramente, é necessário identificar as causas da corrosão no sistema para selecionar inibidores que possam efetivamente solucionar esses problemas. Em segundo lugar, o custo de utilização dos inibidores deve ser avaliado para assegurar que os benefícios superem os custos associados ao processo corrosivo, incluindo fatores como perda de eficiência e a necessidade de paradas operacionais para manutenção (GENTIL, 2011).

Além disso, é crucial entender as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores escolhidos, garantindo sua compatibilidade com os materiais metálicos e os processos em operação. A compatibilidade evita efeitos indesejáveis, como a adsorção de inibidores em catalisadores, redução da eficiência térmica e corrosão de certos metais enquanto outros são protegidos. Finalmente, as condições de adição e controle dos inibidores devem ser adequadamente gerenciadas para evitar problemas como a formação de espuma, depósitos espessos de fosfatos ou silicatos, e potenciais efeitos tóxicos (GENTIL, 2011).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados em inorgânicos, orgânicos e verdes. Produtos químicos sintéticos, como compostos orgânicos e inorgânicos, têm sido tradicionalmente usados, mas são caros e prejudiciais ao meio ambiente. Isso levou à busca por inibidores mais seguros e econômicos, como os extratos vegetais, que são abundantes, renováveis e geralmente menos tóxicos. Extratos vegetais, obtidos de diferentes partes das plantas, têm demonstrado ser eficazes na formação de uma película protetora sobre a superfície metálica, impedindo a corrosão (ALIMOHAMMADI, GHADERI, *et al.*, 2023, CHAUBEY, QURASHI, *et al.*, 2020, CORDEIRO, BELATI, *et al.*, 2018, DU, DENG, *et al.*, 2022, FAIZ,

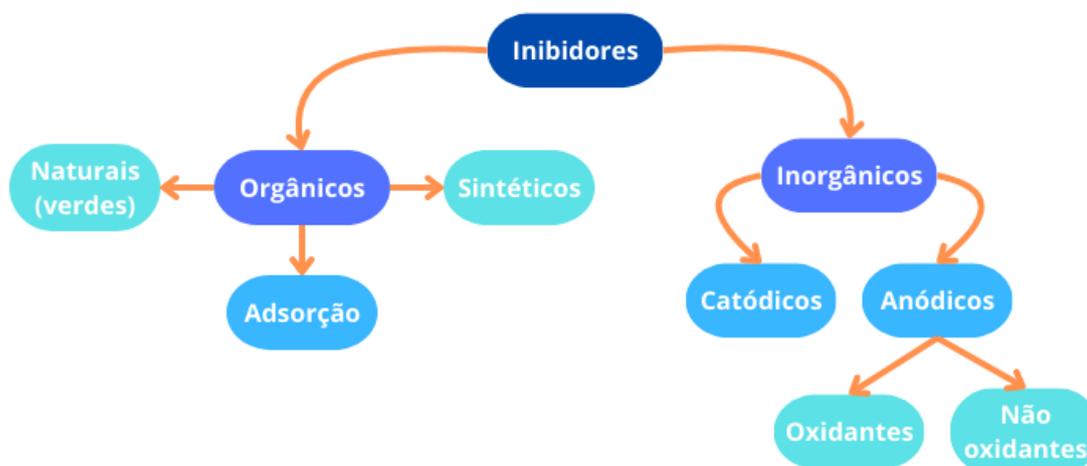
ZAHARI, *et al.*, 2020, LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020, MOBIN, BASIK, *et al.*, 2019, VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017).

Luo *et al.* (2024) destacam que a conscientização ambiental e os altos custos dos inibidores sintéticos têm impulsionado a investigação de inibidores de corrosão verdes, como extratos naturais, líquidos iônicos e até medicamentos vencidos. No entanto, o uso de medicamentos vencidos como inibidores de corrosão levanta algumas preocupações. Embora essa prática possa ser vista como uma forma sustentável, existe a preocupação de que, ao serem usados como inibidores, os resíduos desses medicamentos possam retornar ao meio ambiente, especialmente às águas, causando contaminação. Portanto, seu uso requer uma avaliação cuidadosa quanto à segurança e impactos ambientais.

Portanto, a utilização de inibidores de corrosão representa uma estratégia promissora para a preservação de equipamentos e estruturas metálicas na indústria, especialmente nas operações de produção, transporte e armazenamento de petróleo e gás natural. No próximo tópico, as classificações dos inibidores de corrosão serão discutidas.

### **2.6.1 Classificação dos inibidores de corrosão**

Conforme Gentil (2011), os inibidores de corrosão podem ser classificados de acordo com a sua composição e seu comportamento. Quanto à sua composição, eles se dividem em orgânicos e inorgânicos. Quanto ao comportamento, os inibidores podem ser categorizados como oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção. No entanto, nos últimos anos, tem havido um crescente interesse pelo uso de extratos naturais, conhecidos como “inibidores de corrosão verdes”. Esses extratos são fontes ricas de compostos orgânicos naturais, que possuem a vantagem de serem ecologicamente corretos, econômicos, facilmente disponíveis e provenientes de fontes renováveis (VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017). A **Figura 2** apresenta um esquema de classificação dos inibidores de corrosão.



**Figura 2.** Classificação dos inibidores de corrosão.

Os inibidores de corrosão inorgânicos já foram essenciais na proteção de metais contra a deterioração. Desde a década de 1950, nitritos como nitrito de sódio e nitrito de cálcio têm sido amplamente estudados e utilizados devido à sua eficácia. Além desses, compostos como cromato de potássio, molibdato de sódio e fluorfosfato de sódio, também são empregados devido às suas propriedades protetoras (LIMA-COELHO, NETO, *et al.*, 2015, VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017).

Os inibidores catódicos atuam na reação catódica, reduzindo-a e diminuindo o potencial de corrosão do metal. Exemplos desses inibidores incluem os polifosfatos, que, na presença de íons cálcio, desenvolvem partículas positivamente carregadas, que acabam migrando para a área catódica, o que reduz a densidade de corrente catódica, e o sulfito de sódio, que reage com oxigênio para formar sulfato de sódio, o que diminui ou até elimina o oxigênio, responsável pela reação catódica (CRUZ, VASCONCÉLOS, *et al.*, 2017).

Os inibidores anódicos desempenham um papel crucial na proteção contra a corrosão ao suprimir as reações anódicas e reduzir a densidade da corrente anódica. Na presença desses inibidores, forma-se um filme aderente e insolúvel que passiva o metal, elevando seu potencial de corrosão e diminuindo a corrente de corrosão. Exemplos comuns incluem hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos (CRUZ, VASCONCÉLOS, *et al.*, 2017, GENTIL, 2011).

Dentro da categoria de inibidores inorgânicos anódicos, há uma distinção entre oxidantes e não oxidantes em termos de mecanismo de ação. Inibidores oxidantes, como nitritos e cromatos, levam o potencial de corrosão a um nível onde a passivação do metal ocorre de

forma espontânea. Por exemplo, o cromato forma um sólido, o óxido de cromo, sobre o metal, particularmente eficaz em ligas de ferro, onde pode formar um óxido misto de ferro e cromo altamente protetor (CRUZ, VASCONCÉLOS, *et al.*, 2017).

Já os inibidores não oxidantes, como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são inibidores anódicos, pois reagem com os íons metálicos produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora (GENTIL, 2011).

Há também os inibidores mistos, os quais são capazes de atuar simultaneamente nas reações anódicas e catódicas, reduzindo ambas sem alterar consideravelmente o potencial de corrosão. Eles formam um precipitado sobre toda a superfície do metal (CRUZ, VASCONCÉLOS, *et al.*, 2017).

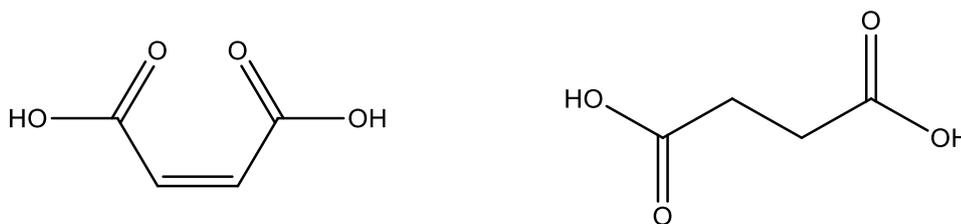
Os inibidores de corrosão orgânicos sintéticos têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações devido à sua eficiência em proteger metais da corrosão. Esses compostos, que incluem aminas, ésteres, triazóis, tiadiazóis, imidazóis, aminoácidos e bases de Schiff, agem principalmente por adsorção e formação de um filme na superfície do metal, retardando a chegada de íons cloretos (LIMA-COELHO, NETO, *et al.*, 2015, VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017). A estrutura molecular desses inibidores, contendo heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo, bem como elétrons  $\pi$  conjugados em seu anel aromático ou longa cadeia de carbono, permite a formação de ligações com o orbital d vazio do ferro, criando uma camada protetora (ALIMOHAMMADI, GHADERI, *et al.*, 2023, MOBIN, BASIK, *et al.*, 2019). No entanto, apesar da eficácia, muitos desses compostos sintéticos são tóxicos, caros e podem causar danos ao meio ambiente, limitando o seu uso (DU, DENG, *et al.*, 2022, LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020, VARVARA, BOSTAN, *et al.*, 2017).

Em contrapartida, os inibidores de corrosão verdes, derivados de fontes naturais, têm ganhado destaque por serem uma alternativa ecologicamente correta, biodegradável e de baixo custo. Extratos vegetais obtidos de folhas, caules, raízes, frutas e sementes contêm compostos orgânicos com centros de adsorção de grupos funcionais polares e anéis aromáticos que proporcionam uma proteção eficiente contra a corrosão (ALIMOHAMMADI, GHADERI, *et al.*, 2023, CHAUBEY, QURASHI, *et al.*, 2020). Estudos têm mostrado que extratos de plantas como bagaço de uva, casca de alho, borra de café e cascas de frutas são eficazes na mitigação da corrosão em meios ácidos (LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020, PEREIRA, PÊGAS, *et al.*, 2012, ROCHA, GOMES, *et al.*, 2012, 2010, 2014, TORRES, AMADO, *et al.*, 2011). Embora essas alternativas verdes sejam promissoras, ainda há desafios, como a identificação dos constituintes ativos, a variabilidade na disponibilidade das matérias-primas e a necessidade de altas dosagens

em soluções ácidas concentradas (LUO, ZHANG, *et al.*, 2024). A crescente pesquisa nessa área busca superar essas limitações e desenvolver inibidores que sejam sustentáveis e eficientes (LIMA-COELHO, NETO, *et al.*, 2015, MOBIN, BASIK, *et al.*, 2019).

## 2.7 ÁCIDO MALEICO, ÁCIDO SUCCÍNICO E SEUS DERIVADOS COMO INIBIDORES VERDES

O ácido maleico ( $C_4H_4O_4$ ), AM, e o ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ), AS, cujas estruturas são apresentadas na **Figura 3**, são ácidos dicarboxílicos amplamente estudados devido à sua importância na química e em aplicações industriais (COATTI, 2022, DELATIN, 2021, ROTH, FAVARETTO, *et al.*, 2021, RUFINO, 2023). Ambos os compostos desempenham papéis cruciais como precursores para a produção de uma variedade de produtos químicos.



**Figura 3.** Estruturas do ácido maleico e ácido succínico, respectivamente.

O ácido succínico, também conhecido como ácido butanodióico, é um inibidor orgânico de corrosão utilizado para proteger o aço carbono, ferro e outros metais. Descoberto em 1946 no destilado de âmbar, este composto é encontrado em fósseis, fungos e líquens. Sua estrutura molecular inclui grupos OH, que são cruciais para sua função como inibidor de corrosão. Estudos mostraram que o AS oferece proteção significativa, reduzindo a corrosão de diferentes aços. Outras pesquisas mostraram que ele reduz a corrosão do chumbo em ácido perclórico ( $HClO_4$ ) com uma eficiência de cerca de 43% (AMADORI, 1998).

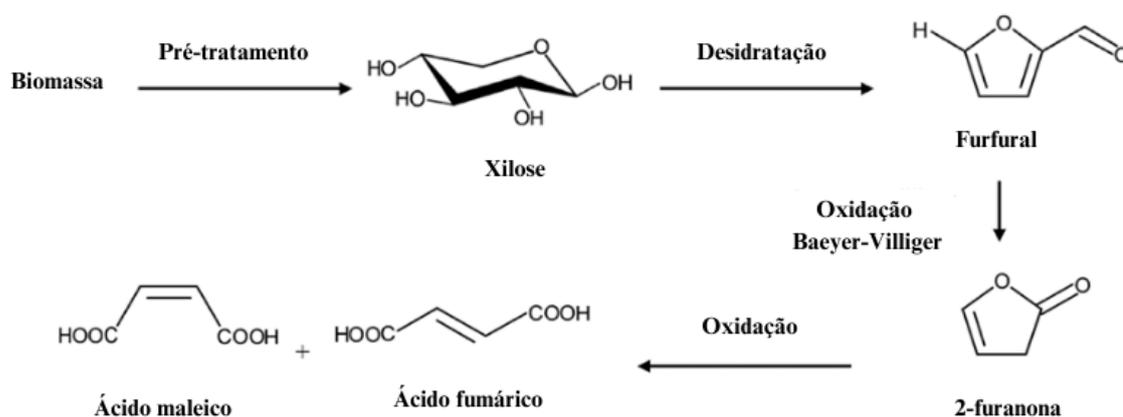
Embora não existam estudos específicos sobre a utilização do ácido maleico como inibidor de corrosão, suas características estruturais sugerem um potencial significativo para essa função. O AM é um ácido dicarboxílico insaturado, com dois grupos carboxila e uma dupla ligação, o que lhe confere propriedades únicas. Os ácidos dicarboxílicos, como o ácido maleico, têm uma maior capacidade de ionização em comparação com os ácidos monocarboxílicos devido à presença de dois grupos carboxila, que permitem duas etapas sucessivas de ionização. Isso resulta em uma maior concentração de grupos carboxila. Além disso, um dos grupos

carboxila atua como retirador de elétrons, facilitando a dissociação do outro grupo (SANTOS, 2018). Essas propriedades estruturais e químicas do AM são fundamentais para sua função como inibidor de corrosão, permitindo que os grupos carboxila se adsorvam na superfície do metal, formando uma barreira protetora eficaz contra processos corrosivos, conforme discutido sobre inibidores orgânicos na **seção 3.6.1**.

A utilização extensiva do ácido maleico e do ácido succínico em diversas indústrias levanta preocupações sobre o esgotamento de fontes não renováveis, incentivando a pesquisa em novas rotas de produção a partir de fontes mais sustentáveis. O ácido maleico é amplamente utilizado em indústrias como tinturaria, têxtil, alimentícia e farmacêutica, sendo produzido principalmente por oxidação catalítica de benzeno sobre pentóxido de vanádio. No entanto, há um movimento crescente em direção a processos de produção mais sustentáveis e eficientes em termos de recursos. A busca por fontes renováveis está impulsionando a pesquisa em novas rotas de produção baseadas em biomassa lignocelulósica, como milho e cana-de-açúcar (COATTI, 2022, ROTH, FAVARETTO, *et al.*, 2021).

A biomassa lignocelulósica, composta por celulose, hemicelulose e lignina, pode ser convertida em açúcares como xilose e glicose, que servem como matéria-prima para a produção de ácido maleico. O furfural, derivado da xilose, é um precursor chave na síntese do ácido maleico, sendo produzido através de desidratação catalítica da xilose e subsequente oxidação para formar AM. Esses avanços não só reduzem a dependência de recursos não renováveis, como também promovem uma produção mais sustentável e econômica de AM, alinhada com as necessidades atuais de desenvolvimento de tecnologias verdes na indústria química (JEONG, LEE, 2021, THIYAGARAJAN, FRANCIOLUS, *et al.*, 2020).

O esquema de reação para produção do ácido maleico a partir da biomassa lignocelulósica pode ser observada na **Figura 4**. Essa nova abordagem não apenas incentiva uma produção mais sustentável do ácido maleico, mas também impulsiona o desenvolvimento de tecnologias mais verdes para a fabricação de produtos químicos em grande escala.



**Figura 4.** Esquema reacional da produção de ácido maleico a partir de biomassa lignocelulósica.

Fonte: (JEONG, LEE, 2021).

O ácido succínico, tradicionalmente obtido por vias químicas a partir do butano através da hidrogenação catalítica de anidrido maleico à base de petróleo, está sendo cada vez mais produzido biologicamente a partir de açúcares, em resposta à demanda por métodos de produção mais limpos e sustentáveis (ROTH, FAVARETTO, *et al.*, 2021).

O uso de microrganismos, como *Actinobacillus succinogenes*, tem se mostrado promissor para a produção biotecnológica de ácido succínico. Este microrganismo é eficaz na fermentação de diversas fontes de carbono, incluindo glicose, xilose e arabinose, e se destaca na utilização de hidrolisados de biomassa lignocelulósica, como palha e sabugo de milho, cascas de arroz e outros resíduos agrícolas, para produzir AS de forma eficiente (BUYUKOZTEKIN, BUYUKKILECI, 2024).

A produção de AS, bem como a do AM, começa com o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Este processo pode incluir métodos físicos, químicos ou biológicos para quebrar a estrutura complexa da celulose, hemicelulose e lignina. Entre os métodos comuns, o tratamento com ácido diluído é utilizado para solubilizar a hemicelulose, liberando monossacarídeos como xilose e glicose (BUYUKOZTEKIN, BUYUKKILECI, 2024). Após o pré-tratamento, a biomassa hidrolisada é submetida à fermentação microbiana em condições anaeróbicas, onde microrganismos convertem os açúcares liberados em AS. Esse processo pode ser otimizado para maximizar o rendimento e a produtividade do ácido succínico (LI, GAO, *et al.*, 2018). Além disso, a crescente conscientização sobre as preocupações ambientais está

impulsionando a demanda por ácido succínico de base biológica, prevendo-se um crescimento significativo do mercado nos próximos anos (ESCANCIANO, LADERO, *et al.*, 2024).

Este estudo investiga derivados inéditos de ácido succínico e ácido maleico como potenciais inibidores de corrosão para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, destacando a relevância de explorar precursores verdes na produção inibidores. Embora os ácidos utilizados neste trabalho não sejam necessariamente de origem renovável, é possível obtê-los a partir de fontes renováveis, como biomassa lignocelulósica, conforme descrito nesta seção. A pesquisa não apenas promove práticas mais sustentáveis na indústria química, mas também oferece soluções eficazes para ambientes corrosivos ácidos. Além disso, essa abordagem expande o conhecimento científico e apresenta uma alternativa ambientalmente consciente e economicamente viável para aplicações industriais.

## 2.8 MÉTODOS DE APLICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Para mitigar esses efeitos, o uso de inibidores de corrosão é uma prática amplamente adotada, como dito anteriormente. Estes compostos químicos podem ser aplicados de várias formas, dependendo das condições específicas do poço e do tipo de produção. As metodologias mais comuns incluem a injeção contínua, injeção por lote e injeção por compressão (ASKARI, ALIOFKHAZRAEI, *et al.*, 2021, GARCIA, SANTOS, 2013).

A injeção contínua de inibidores é realizada através de tubos de injeção, sendo adequada para poços multifásicos com altas taxas de produção e alto teor de água. Requer formulação precisa para evitar problemas como o *flashing off* em altas temperaturas, que podem resultar em entupimento de válvulas. Suas vantagens incluem implementação simples e controle preciso da taxa de injeção, mas pode ser instável devido à diminuição da pressão do reservatório e riscos de entupimento por partículas sólidas (ASKARI, ALIOFKHAZRAEI, *et al.*, 2021).

A injeção em lote é usada quando a injeção contínua não é viável, sendo aplicada periodicamente para formar uma película protetora na tubulação interna. É útil em poços remotos, onde não há energia e as condições locais não são severas, e suas desvantagens incluem o risco de corrosão entre as aplicações e a necessidade de suspender a produção por horas (ASKARI, ALIOFKHAZRAEI, *et al.*, 2021).

A injeção por compressão envolve pressurizar a solução inibidora após o fechamento do poço, penetrando nos poros da formação para proteção duradoura da tubulação, apresentando

vantagens como proteção do revestimento interno e externo da tubulação. No entanto, apresenta custos elevados e complexidade operacional (ASKARI, ALIOFKHAZRAEI, *et al.*, 2021).

Em sistemas submarinos, válvulas dosadoras controlam a aplicação de inibidores independentemente das pressões do sistema, enquanto em dutos, os inibidores são aplicados com pigs para proteger o perímetro interno. Pigs são dispositivos cilíndricos utilizados para limpar e manter as tubulações da indústria do petróleo e gás. Além disso, nos tratamentos de *squeeze*, os inibidores são injetados diretamente ao reservatório e se adsorvem na superfície dos grãos da formação, assim são produzidos lentamente juntamente com o fluido do reservatório, protegendo as tubulações de coleta por longos períodos (GARCIA, SANTOS, 2013).

Portanto, a escolha do método de aplicação de inibidores de corrosão na indústria de petróleo depende das características do poço, condições operacionais e considerações econômicas. Cada método tem suas vantagens e desafios específicos, essenciais para garantir a proteção eficaz contra a corrosão e a continuidade segura das operações de produção.

### 3 ENSAIOS DE CORROSÃO

Neste tópico serão abordados os principais ensaios utilizados para analisar o processo corrosivo. Este trabalho utilizou os ensaios gravimétricos e as técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica.

#### 3.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

O método gravimétrico, também conhecido como método de perda de massa ou testes de imersão, é um dos métodos mais comuns para estimar taxas de corrosão. Este método simples envolve a determinação da perda de massa de um material, pela diferença de massa antes e depois da imersão em um meio corrosivo por um período especificado e da medida da área de superfície. Esta técnica é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e a desnecessidade de medidas de corrente ou potencial (MALARET, 2022).

Embora seja um método estabelecido para estudo da corrosão, apresenta limitações importantes. Primeiramente, o método fornece apenas a taxa de corrosão média durante a duração do ensaio gravimétrico, não permitindo a determinação de variações na cinética de oxidação ao longo do tempo. Além disso, pode haver imprecisões na determinação da taxa de corrosão devido à remoção insuficiente ou excessiva de produtos de corrosão após a imersão, e o método não fornece informações detalhadas sobre os mecanismos de corrosão. Outra limitação significativa é a subestimação da verdadeira taxa de corrosão se a corrosão localizada for o mecanismo dominante (MALARET, 2022).

Diretrizes padrão, como as da ISO, ASTM ou NACE TM0169/G31-12a, descrevem a metodologia para estimar as taxas de corrosão por testes de imersão. Este estudo foi realizado seguindo a norma ASTM G31-7 (“ASTM G31-7. Stand. Guid. Lab. Immers. Corros. Test. Met.”, 2013). Essas normas destacam a importância de manter a área de superfície do material exposto constante durante o processo de corrosão. No entanto, na prática, a área superficial pode mudar à medida que o material se dissolve no meio corrosivo. Portanto, longos períodos de exposição são recomendados no padrão ASTM para obter resultados mais realistas, mas deve-se evitar que a amostra se reduza drasticamente em tamanho ou que o metal seja perfurado (MALARET, 2022).

O método gravimétrico é essencial para a pesquisa e a indústria na compreensão e mitigação dos efeitos da corrosão, proporcionando uma base sólida para a avaliação da

durabilidade dos materiais em ambientes corrosivos, assim como as técnicas eletroquímicas, as quais serão abordadas a seguir.

## 3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

### 3.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O método de impedância eletroquímica, também conhecido como método de impedância AC ou espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme proposto por Mansfeld (1988) (apud WOLYNEC, 2003). Esta técnica envolve a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência, permitindo o estudo detalhado das reações de corrosão e a medição das taxas de corrosão, mesmo em meios de baixa condutividade. Entre suas vantagens estão a utilização de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo e a capacidade de determinar a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica em uma única medida (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Santana (2018), em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico ( $E$ ) é uma função do tempo ( $t$ ), conforme representado na **Equação (1)**.

$$E(t) = E_o \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

Onde:  $E_o$  é a amplitude máxima do potencial elétrico aplicado;  $\omega$  representa a frequência angular determinada por  $\omega = 2\pi f$ , com  $f$  sendo a frequência da oscilação em Hertz (Hz).

A corrente elétrica  $I(t)$ , por sua vez, responde a essa variação de potencial de acordo com a **Equação (2)**.

$$I(t) = I_o \text{sen}(\omega t - \phi) \quad (2)$$

Onde:  $I_o$  é a amplitude máxima da corrente elétrica;  $\phi$  é o ângulo de fase que indica a defasagem entre a corrente e o potencial aplicado.

A relação entre as **Equações (1)** e **(2)** é descrita analogamente à lei de Ohm, representada pela **Equação (3)**, em que  $Z$  representa a impedância do sistema.

$$E(t) = ZI(t) \quad (3)$$

A expressão da impedância pode ser simplificada através de operações algébricas, resultado em um número complexo, representado na **Equação (4)**, que se divide em uma parte real ( $Z_r$ ) e uma parte imaginária ( $Z_i$ ) (SANTANA, 2018).

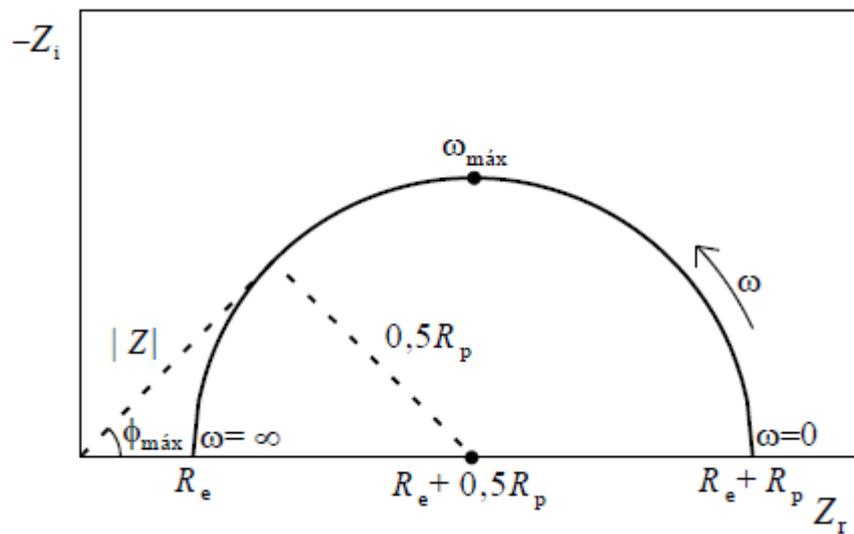
$$Z = |Z|(\cos\phi + j\text{sen}\phi) = Z_r + jZ_i \quad (4)$$

As medidas de impedância eletroquímica são realizadas utilizando um potenciostato, que aplica um potencial alternado à célula e recebe, como resposta, uma corrente alternada. Para interpretar os resultados de forma mais eficaz, eles são frequentemente representados graficamente. Duas das representações gráficas mais comuns são os diagramas de Nyquist e Bode (SANTANA, 2018, WOLYNEC, 2003).

No diagrama de Nyquist, que é especialmente útil para sistemas simples, informações cruciais podem ser obtidas, como descrito por Wolyneec (2003) (apud SANTANA, 2018):

- quando a frequência angular ( $\omega$ ) é muito alta ( $\omega \rightarrow \infty$ ): a impedância corresponde à resistência do eletrólito ( $R_e$ );
- quando a frequência angular ( $\omega$ ) é muito baixa ( $\omega \rightarrow 0$ ): a impedância reflete a resistência de polarização ( $R_p$ ).

Dessa forma, a resistência de polarização pode ser determinada facilmente a partir da resistência do eletrólito, sendo  $R_p$  o diâmetro do arco observado no diagrama na **Figura 5**, caso a resposta do eletrodo seja um único arco capacitivo. Os valores experimentais de  $Z_r(\omega)$  e  $Z_i(\omega)$  são plotados diretamente em um gráfico com  $-Z_i$  no eixo vertical e  $Z_r$  no eixo horizontal. Neste tipo de gráfico, a representação resulta em um semicírculo, cujo raio é  $0,5R_p$  e cujo centro está localizado em  $R_e + 0,5R_p$ .



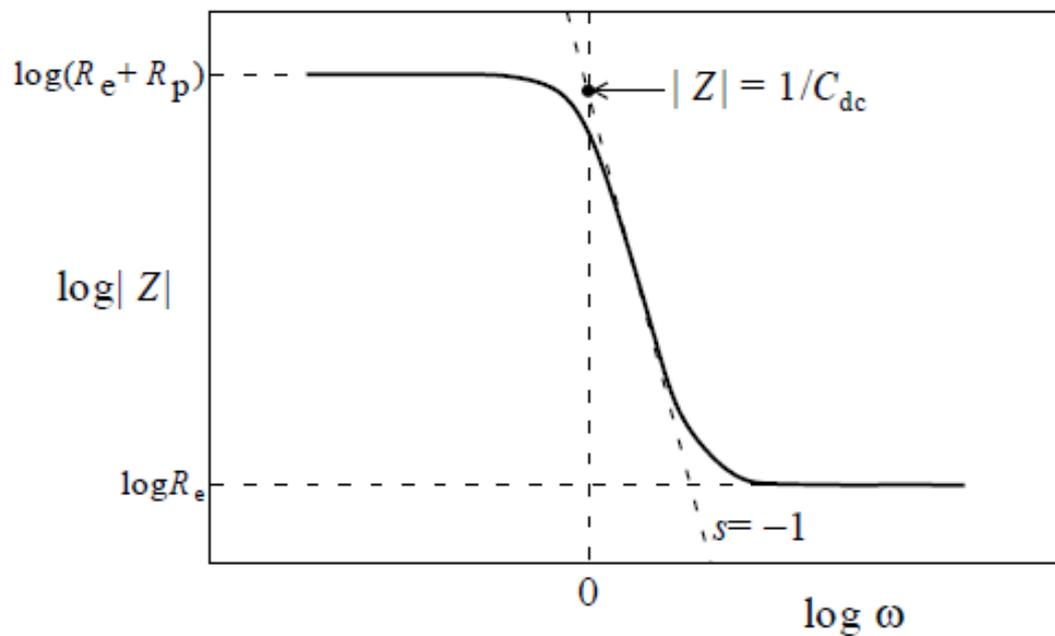
**Figura 5.** Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.

Fonte: (WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist é representado por um único arco capacitivo quando o processo eletroquímico é simples. Isso indica que os fenômenos químicos ocorrentes estão relacionados exclusivamente à transferência de carga entre o meio eletrolítico e a superfície metálica do eletrodo de trabalho. Nesse cenário, a resistência de polarização ( $R_p$ ) corresponde à resistência à transferência de carga ( $R_{CT}$ ). Os valores de  $R_{CT}$  fornecem informações sobre a interface solução-metal e permitem o cálculo da capacitância interfacial, também conhecida como capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{DC}$ ), através da **Equação (5)**, onde  $\omega_{m\acute{a}x}$  é a frequência angular máxima (SANTANA, 2018, WOLYNEC, 2003).

$$C_{DC} = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x} R_{TC}} \quad (5)$$

As representações de Bode, apresentadas nas **Figuras 6 e 7**, envolvem a plotagem de  $\log |Z|$  versus  $\log \omega$  e de  $-\phi$  versus  $\log \omega$ , demonstrando a dependência da impedância e do ângulo de fase em relação à frequência.

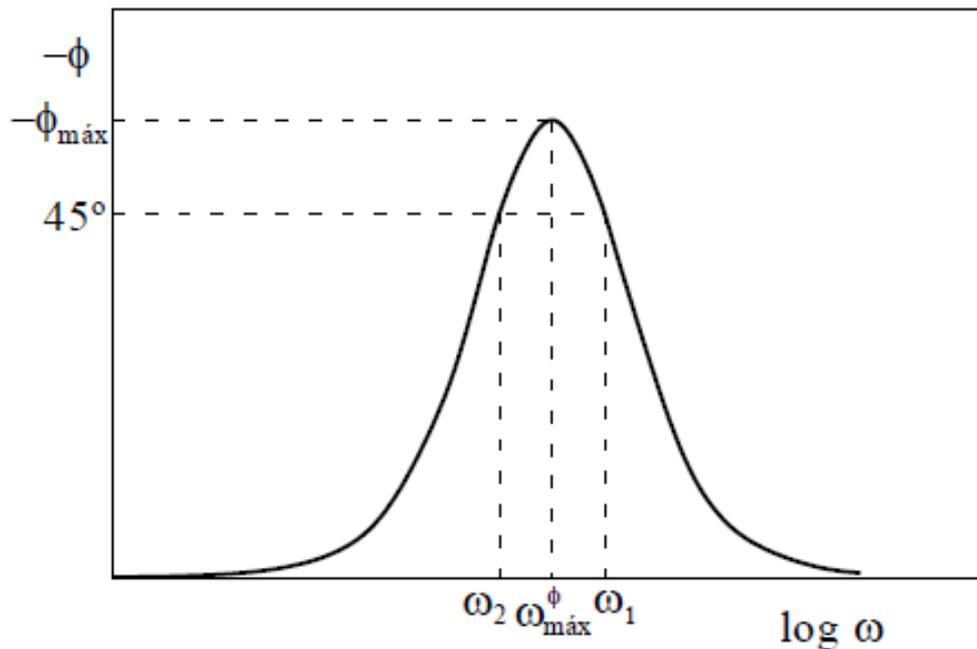


**Figura 6.** Diagrama de Bode: impedância ( $\log |Z|$ ) em função do logaritmo da frequência angular.

Fonte: (WOLYNEC, 2003).

A **Figura 6** oferece dados comparáveis aos do diagrama de Nyquist. Os valores de  $R_e$  e  $R_p$  podem ser obtidos a partir dos platôs horizontais. Dessa forma, quando a frequência angular tende ao infinito ( $\omega \rightarrow \infty$ ), o módulo da impedância é igual a  $R_e$ . Já quando a frequência angular tende a zero ( $\omega \rightarrow 0$ ), o módulo da impedância é igual a soma  $R_e$  e  $R_{TC}$ , no caso em que o diagrama de Nyquist apresente um único arco capacitivo (SANTANA, 2018).

Para frequências intermediárias, o módulo da impedância  $|Z|$  diminui em proporção inversa a  $\omega$ , gerando uma linha reta com inclinação de  $-1$  na região entre os platôs horizontais. O valor da capacitância  $C_{DC}$  pode ser encontrado ao extrapolar essa linha reta para  $\omega = 1$  (ou  $\log \omega = 0$ ), pois, nesse ponto,  $|Z|$  é igual a  $\frac{1}{C_{DC}}$ . O sistema de monitoramento de corrosão desenvolvido por Haruyama & Tsuru (1981) (apud WOLYNEC, 2003) usa essa abordagem como base, sugerindo a determinação de  $|Z|$  em frequências específicas para os diferentes níveis horizontais do diagrama de Bode.



**Figura 7.** Diagrama de Bode: ângulo de fase ( $\phi$ ) em função do logaritmo da frequência angular.

Fonte: (WOLYNEC, 2003).

A **Figura 7** ilustra a relação entre o ângulo de fase e a frequência, destacando o ângulo de fase máximo, denotado por  $-\phi_{\text{máx}}$ , e a frequência correspondente, representada por  $\omega_{\text{máx}}^\phi$ . As frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  estão associadas aos pontos em que o ângulo de fase é  $-45^\circ$ . Ângulos de fase de  $90^\circ$ , por sua vez, indicam comportamentos puramente capacitivos (SANTANA, 2018).

### 3.2.2 Polarização potenciodinâmica

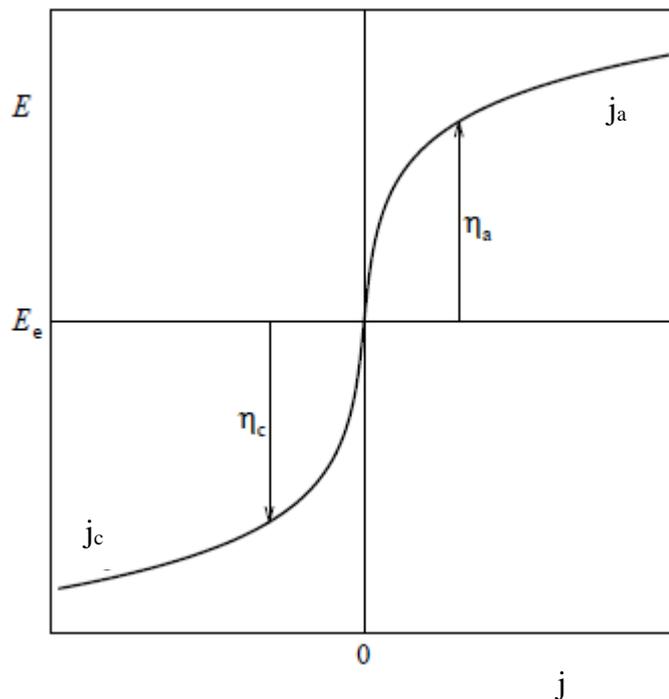
De acordo com Wolyneec (2003), a polarização ocorre quando o potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) de um eletrodo é perturbado pela aplicação de uma sobretensão ( $\eta$ ), conforme descrito na **Equação (6)**. Para controlar essa polarização, utiliza-se um potenciostato, que aplica o potencial desejado ao eletrodo de trabalho.

Em processos corrosivos em meio ácido, o sistema não está em equilíbrio e dois fenômenos principais ocorrem: a dissolução do metal e a evolução de gás hidrogênio. Para analisar esses processos, são aplicadas sobretensões na região anódica e na catódica, a partir do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ). Este potencial é medido entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER). A aplicação dessas sobretensões resulta em valores de densidade

de corrente ( $i$ ), que são representados pelas curvas de polarização. Essas curvas mostram a relação entre o potencial do eletrodo ( $E$ ) e a densidade de corrente ( $j$ ), permitindo a análise da influência da polarização na densidade de corrente (SANTANA, 2018).

$$\eta = E - E_e \quad (6)$$

As densidades de correntes assumem valores relativos, onde a corrente anódica é representada por valores positivos, enquanto a corrente catódica é indicada por valores negativos. Isso resulta na formação das curvas de polarização anódica e catódica, como ilustrado na **Figura 8**. Quando a sobretensão aplicada é positiva, ocorre a polarização anódica ( $\eta_a$ ), levando à densidade de corrente anódica ( $j_a$ ) associada ao processo de oxidação. Por outro lado, com uma sobretensão negativa, temos a polarização catódica ( $\eta_c$ ) e a densidade de corrente catódica ( $j_c$ ), relacionadas ao processo de redução. Além disso, pode-se observar que para o potencial de equilíbrio ( $E_e$ ), a densidade de corrente ( $j$ ) possui valor nulo (WOLYNEC, 2003).



**Figura 8.** Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ).

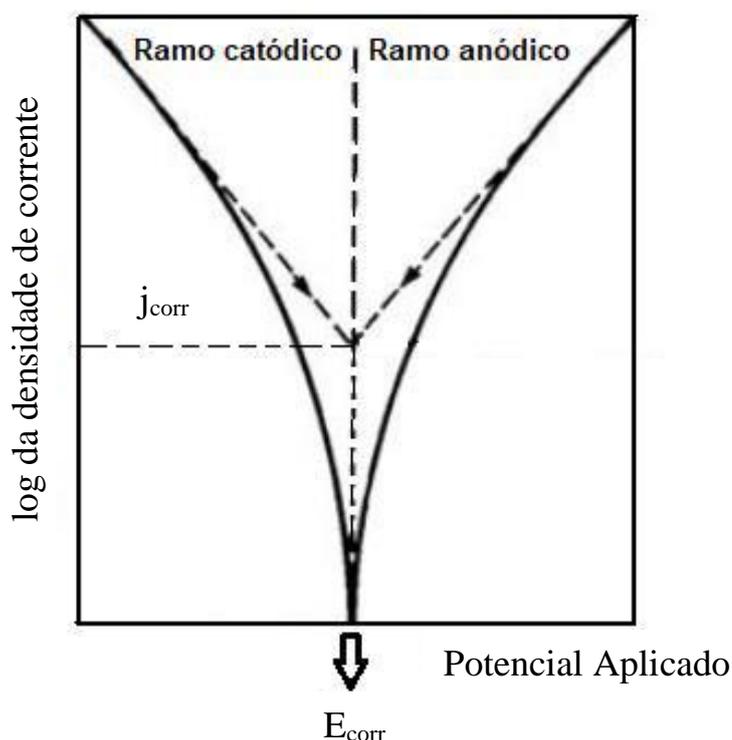
Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Para gerar uma curva de polarização experimental, são frequentemente utilizados os métodos potencioestático e potenciodinâmico. Neste trabalho, utilizou-se o método potenciodinâmico, no qual o potencial é alterado de forma contínua e a corrente varia igualmente de maneira contínua. A velocidade de varredura, expressa em  $\text{mV min}^{-1}$ , é ajustada através de um potencioestado, com uma faixa que pode variar, por exemplo, de  $1 \text{ mV min}^{-1}$  a mais de  $200 \text{ mV min}^{-1}$  (WOLYNEC, 2003).

Apesar de sua utilidade para estudar a corrosão e o efeito dos inibidores, o método de polarização apresenta limitações, como o sentido que é feito o levantamento das curvas e a velocidade de varredura. Essas limitações podem levar a interpretações incorretas, incluindo erros no cálculo da taxa de corrosão. Embora o método seja uma ferramenta valiosa, especialmente na determinação da densidade de corrente e do potencial de corrosão, seu uso inadequado pode gerar resultados questionáveis (WOLYNEC, 2003).

O fenômeno de corrosão é frequentemente representado graficamente por um diagrama que relaciona o potencial ( $E$ ) com o logaritmo do módulo da densidade de corrente ( $\log |j|$ ). Esse tipo de gráfico permite identificar as regiões lineares dos ramos anódico e catódico. Através da extrapolação dessas regiões, conhecidas como retas de Tafel, é possível determinar o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ), como mostrado na **Figura 9** (SANTANA, 2018).

É importante destacar que a interseção das curvas anódica e catódica, que determina  $E_{\text{corr}}$  e  $j_{\text{corr}}$ , representa a condição em que as densidades de corrente anódica e catódica se igualam. Em outras palavras, todos os elétrons produzidos pela oxidação do metal são consumidos na redução do hidrogênio, resultando em velocidades de reação equivalentes (WOLYNEC, 2003).



**Figura 9.** Representação da curva de polarização e de seu potencial de corrosão.

Fonte: Adaptado de (SANTANA, 2018).

O método de Tafel deve ser aplicado com cautela, embora seja amplamente utilizado na literatura, devido à possibilidade de obter valores divergentes de densidade e potencial de corrosão dependendo da seleção das retas. Para garantir uma extrapolação de Tafel precisa, é essencial que pelo menos um dos ramos da curva de polarização apresente comportamento Tafel, ou seja, linear em escala semilogarítmica por ao menos uma década de densidade de corrente. Além disso, a extrapolação deve iniciar a pelo menos 50 mV do  $E_{corr}$ . Vale notar que as retas de Tafel são baseadas em aproximações que dificilmente se aplicam a sistemas complexos (BADEA, CARABAN, *et al.*, 2010).

Portanto, o método de Tafel não foi utilizado neste trabalho. No entanto, é possível comparar as curvas de polarização dos inibidores sem a necessidade de extrapolação de Tafel. Isso permite observar apenas o aumento ou diminuição da densidade de corrente e identificar os ramos onde essas variações ocorrem. As diferenças em que a densidade de corrente é menor do que a do branco permitem determinar em qual(is) ramo(s) o inibidor é mais eficaz.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo estudar o potencial de duas moléculas derivadas do ácido maleico e ácido succínico como inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis para o aço carbono 1020 em solução de HCl a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Avaliar o comportamento dos inibidores de corrosão por meio de ensaios gravimétricos, variando a concentração dos inibidores, o tempo de imersão e a temperatura.
- b) Corroborar os resultados dos ensaios gravimétricos por meio de ensaios eletroquímicos, incluindo medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ), medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização.
- c) Investigar a morfologia e a composição química das superfícies das placas de aço carbono 1020 modificadas pelos inibidores de corrosão utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).

## 5 METODOLOGIA

Para o estudo dos derivados de ácido maleico e ácido succínico como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020 em meio ácido, foram empregados os seguintes métodos:

- a) Ensaios gravimétricos com variação da temperatura, concentração dos inibidores e tempo de imersão.
- b) Ensaios eletroquímicos, como determinação do  $E_{CA}$ , Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica.
- c) Análise de superfície das amostras por MEV e XPS.

### 5.1 PREPARO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1 Síntese e caracterização das moléculas inibidoras

As duas moléculas utilizadas como inibidores de corrosão são derivados do ácido maleico (**1**) e do ácido succínico (**2**), denominadas, respectivamente, como  $N^1, N^4$ -bis(3-aminopropil)-2-((3-aminopropil)amino)succinamida e  $N^1, N^4$ -bis(3-aminopropil)succinamida. As sínteses foram realizadas pelo Dr. Brenno Danho Veras Evangelista no Laboratório de Estudos para o Meio Ambiente e Energia (LEMAE) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), sob a coordenação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelle Jakeline Cunha Rezende. Vale ressaltar que todos os solventes tóxicos utilizados nas sínteses foram recuperados utilizando um evaporador giratório, atendendo assim o princípio da química verde.

##### 5.1.1.1 Caracterização dos derivados de ácido maleico e ácido succínico

A cromatografia em camada delgada (CCD) em placas de alumínio de gel de sílica 60F-254 com 0,2 mm de espessura de camada (ref. 1.05554 MERCK) foi usada para monitorar as reações. Os eluentes foram preparados volume por volume (v/v). Os produtos foram revelados em uma câmara de luz ultravioleta a 254 nm ou por imersão em uma solução etanólica a 7% de ácido fosfomolibdico, seguida de aquecimento. A caracterização estrutural dos produtos sintetizados foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono-13 (RMN  $^1H$  e RMN  $^{13}C$ ) e Espectrometria de Massas por Ressonância Ciclótron de Íons com

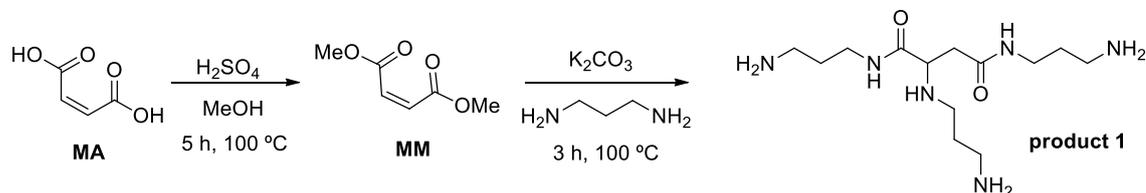
Transformada de Fourier (FT-ICR MS). Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Avance, operando a 400 ou 500 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$  e 100 ou 125 MHz para núcleos de  $^{13}\text{C}$ . A referência interna utilizada foi o sinal residual de  $^1\text{H}$  do solvente deuterado. Os valores de deslocamento químico foram relatados em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas dos sinais foram obtidas por integração eletrônica, e suas multiplicidades foram descritas como segue: s – singleto; d – duplete; t – tripleto; q – quadruplete; qt – quinteto; m – múltiplo; sl – singleto largo. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro de massas Bruker Solarix XR 7T usando uma fonte de ionização por electrospray em modo positivo. As amostras foram solubilizadas em metanol.

#### 5.1.1.2 Síntese do $\text{N}^1, \text{N}^4$ -bis(3-aminopropil)-2-((3-aminopropil)amino)succinamida (**1**)

Ácido maleico (2,5 g, 21,6 mmol) foi adicionado a um frasco de fundo redondo de 50 mL contendo 25 mL de metanol. Ácido sulfúrico concentrado (0,25 mL) foi então adicionado gota a gota. Após 5 horas de agitação a 100 °C, o excesso de metanol foi removido sob pressão reduzida. A mistura foi solubilizada em 15 mL de acetato de etila e lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (2x20 mL). Em seguida, a camada orgânica foi lavada com água deionizada (20 mL), seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada e concentrada sob pressão reduzida para fornecer um óleo incolor (2,9 g, rendimento: 94%).

O produto intermediário maleato de dimetila (MM) (144 mg, 1 mmol), propano-1,3-diamina (0,7 mL, 9 mmol) e carbonato de potássio (0,04 g, 0,3 mmol) foram adicionados em um frasco de fundo redondo de 5 mL. Após 4 horas de agitação a 90 °C, o meio reacional foi diluído em 5 mL de metanol e filtrado em um funil sintetizado com uma pequena quantidade de sílica para remover o carbonato de potássio. O solvente foi removido sob pressão reduzida, e o excesso de propano-1,3-diamina foi removido sob alto vácuo a 100 °C para obter um óleo incolor (241 mg, rendimento: 80%). A reação de obtenção da molécula (**1**) está representada no **Esquema 2**. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  ppm:** 3,46 (dd,  $^1\text{H}$ ,  $J = 6,6, 8,0$  Hz, H-C5); 3,21 (t, 2H,  $J = 6,9$  Hz, H-C3 C3); 3,15 (m, 2H, H-C8); 2,65 (t, 2H,  $J = 2,7$  Hz, H-C11); 5,59 (dt, 4H,  $J = 4,6, 11,7$  Hz, H-C1, H-C10); 2,47 (m, 4H, H-C13, H-C6); 1,58 (m, 6H, H-C2, H-C9, H-C12). **RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  ppm:** 174,59 (C4); 172,04 (C7); 58,87 (C5); 44,35 (C11); 38,99 (C1); 38,45 (C10); 37,99 (C13); 37,91 (C3); 37,87 (C8); 36,78 (C6); 31,09 (C2); 31,07

(C9); 30,95 (C12). **ESI(+)- FT-ICR MS:** encontrado  $m/z$  303,2503  $[M+H]^+$ ; calculado  $m/z$  303,2503  $[M+H]^+$ .

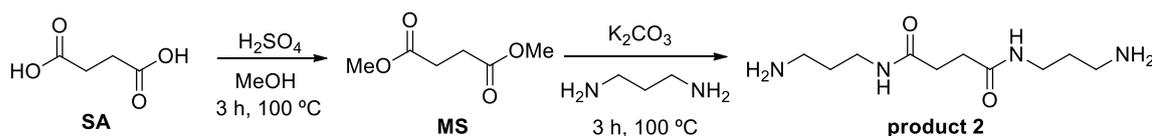


**Esquema 2.** Síntese do produto (1), derivado do ácido maleico.

### 5.1.1.3 Síntese do N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-bis(3-aminopropil)succinamida (2)

O primeiro passo foi realizado como a síntese do MM. Ácido succínico (5,1014 g, 43,2 mmol) foi adicionado a um frasco de fundo redondo de 125 mL contendo 50 mL de metanol. Ácido sulfúrico concentrado (0,5 mL) foi adicionado gota a gota. Após 5 horas de agitação a 100 °C, o excesso de metanol foi removido sob pressão reduzida. Acetato de etila (30 mL) foi adicionado à mistura, e a solução foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (2x30 mL). Em seguida, a camada orgânica foi lavada com água deionizada (30 mL), seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada e concentrada sob pressão reduzida para fornecer um óleo incolor (5,76 g, rendimento: 91%).

O produto intermediário succinato de dimetila (MS) (1,898 g, 13 mmol), propano-1,3-diamina (3,854 g, 4,34 mL, 52 mmol) e carbonato de potássio (0,156 g, 1,13 mmol) foram adicionados em um frasco de fundo redondo de 10 mL. Após 4 horas de agitação a 100 °C, o meio reacional foi diluído em 5 mL de etanol e filtrado em um funil sinterizado com uma pequena quantidade de sílica para remover o carbonato de potássio. O solvente foi removido sob pressão reduzida, e o excesso de propano-1,3-diamina foi removido sob alto vácuo a 100 °C para obter um sólido amarelo (2,43 g, rendimento: 81%). A reação de obtenção da molécula (2) está representada no **Esquema 3**. **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, D<sub>2</sub>O) δ ppm:** 3,21 (t,  $J = 6,9$  Hz, 4H, H-C3, H-C8); 2,62 (t,  $J = 7,1$  Hz, 4H, H-C1, H-C10); 2,51 (s, 4H, H-C5, H-C6); 1,63 (m, H-C2, H-C9). **RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, D<sub>2</sub>O) δ ppm:** 174,58 (C4, C7); 37,90 (C1, C10); 36,88 (C3, C8); 31,32 (C5, C6); 31,13 (C2, C9). **ESI(+)- FT-ICR MS:** encontrado  $m/z$  231,1815  $[M+H]^+$ ; calculado  $m/z$  231,1816  $[M+H]^+$ .



**Esquema 3.** Síntese do produto (2), derivado do ácido succínico.

### 5.1.2 Preparo dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados neste estudo foram placas de aço carbono 1020, com uma área de aproximadamente 14 cm<sup>2</sup> e com composição química apresentada na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Composição química (% m/m) do aço carbono 1020.

Elemento	% m/m
Manganês (Mn)	0,30
Carbono (C)	0,18
Enxofre (S)	0,05
Fósforo (P)	0,04
Ferro (Fe)	99,43

Fonte: Adaptado de (RODRIGUES, DO VALLE, *et al.*, 2018).

Antes de cada ensaio, todas as superfícies dos corpos de prova foram inicialmente polidas utilizando uma politriz (Aropol VV-PUR, Arotec), conforme mostrado na **Figura 10**. Esse processo envolveu o uso de lixas d'água com diferentes granulometrias (100, 320 e 600 mesh). Os sentidos de lixamento foram alternados a cada mudança de granulometria, contribuindo para um polimento uniforme. A variação na direção durante esse processo visou eliminar as marcas advindas das lixas anteriores, buscando alcançar uma superfície mais homogênea e lisa para os testes.

Posteriormente, as placas de aço carbono foram lavadas com água bidestilada para remover resquícios de partículas resultantes do processo de polimento. Em seguida, as amostras foram desengorduradas com etanol e secas em ar frio. Para conservação dos corpos de prova e prevenção contra danos por corrosão, as amostras foram embaladas em papel e armazenadas em vácuo.



**Figura 10.** Politriz metalográfica utilizada para lixar as placas de aço carbono 1020.

### 5.1.3 Preparo do meio corrosivo

O meio corrosivo utilizado em todos os ensaios foi uma solução de ácido clorídrico (HCl)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada a partir do ácido clorídrico a 37% (Merck Co., Darmstadt, Alemanha) e água bidestilada. Essa solução simula os processos comuns na indústria de petróleo e gás, como a acidificação de poços e a limpeza de caldeiras. Nestas situações, o uso de soluções ácidas é necessário, sendo o ácido clorídrico o mais empregado, considerado um meio corrosivo altamente agressivo. Em geral, as soluções ácidas foram preparadas em grande quantidade (1 litro) para evitar erros nas análises associados à pesagem dos inibidores e à qualidade da água utilizada. Além disso, é importante destacar que, ao preparar as soluções, foram utilizadas vidrarias limpas e materiais de precisão, como provetas, balões volumétricos e pipetas automáticas, seguindo as boas práticas analíticas.

### 5.1.4 Preparo das soluções dos inibidores

Os inibidores de corrosão foram fornecidos em diferentes formas: o derivado do ácido maleico (**1**) como um óleo incolor e aderente e o derivado do ácido succínico (**2**) como um sólido em grânulos de tom amarelo claro.

Para preparação das soluções, foram inicialmente feitas soluções-mãe a  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os compostos. Estas soluções-mãe foram preparadas dissolvendo os inibidores em

uma solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , garantindo maior precisão e evitando possíveis erros associados à pesagem direta dos inibidores.

A partir das soluções-mãe, foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações específicas para cada ensaio:  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Todo o procedimento de preparação seguiu rigorosamente as boas práticas analíticas, utilizando-se vidrarias devidamente limpas e materiais de precisão, como provetas, balões volumétricos e pipetas automáticas.

## 5.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

### 5.2.1 Ensaio gravimétrico

Os ensaios gravimétricos são essenciais para avaliação do processo de corrosão. Estes testes consistiram na realização de medidas de perda de massa com variação de alguns parâmetros, como tempo de imersão, concentração dos inibidores e temperatura, com intuito de estudar o comportamento dos candidatos a inibidores de corrosão.

A primeira etapa dos ensaios gravimétricos era medir as dimensões (largura, comprimento e espessura) das placas de aço carbono 1020 utilizando um paquímetro digital e, em seguida, determinar as massas em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Após isso, os corpos de prova eram posicionados no interior dos recipientes e as soluções ácidas adicionadas.

#### 5.2.1.1 Ensaio de perda de massa com variação da concentração e do tempo de imersão

Corpos de prova com uma área de aproximadamente  $14 \text{ cm}^2$  foram imersos nas soluções ácidas por 2 e 24 horas à temperatura ambiente, tanto na ausência (branco) quanto na presença do inibidor, com diferentes concentrações ( $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme descrito na seção 5.1.3. O aparato experimental pode ser observado na **Figura 11**. Em cada recipiente de vidro, três corpos de prova foram posicionados paralelamente e espaçados na mesma direção e, logo após, a solução ácida foi adicionada. Ao final, avaliou-se o comportamento da taxa de corrosão ( $W_{\text{corr}}$ ).



**Figura 11.** Aparato experimental dos ensaios de perda de massa.

Ao completar o tempo de imersão do ensaio, as placas eram retiradas imediatamente do meio corrosivo e submersas em água bidestilada para interromper a ação corrosiva. Em seguida, cada placa foi lavada individualmente com água bidestilada e álcool, seca com corrente de ar frio, e, novamente, as massas eram aferidas. A taxa de corrosão ( $W_{corr}$ ) foi calculada através **Equação (7)** (SANTANA, 2018).

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t \times A} \quad (7)$$

Onde:  $\Delta m$  é a variação da massa (gramas),  $A$  é a área total exposta ( $\text{cm}^2$ ) e  $t$  é o tempo de imersão (horas).

O tratamento de dados dos valores de  $W_{corr}$  obtidos em cada ensaio foi realizado por meio do teste de Grubbs, visando identificar possíveis valores discrepantes. Esses dados atípicos têm o potencial de comprometer a confiabilidade das informações, aumentando o desvio padrão relativo. Assim, para assegurar uma maior confiabilidade dos dados, optou-se por descartar os valores discrepantes.

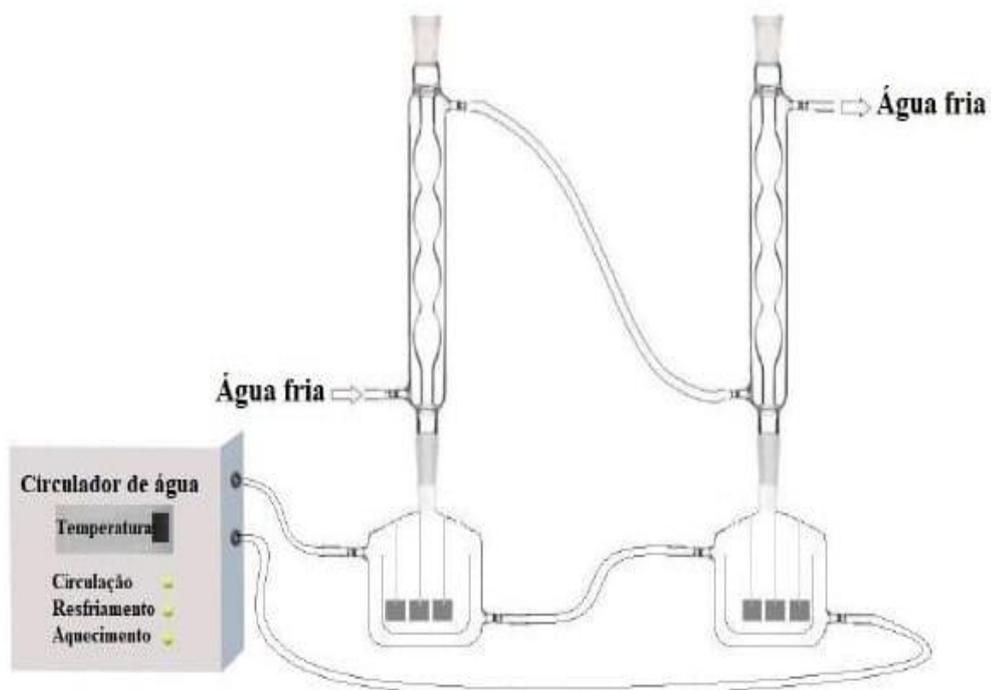
As taxas de corrosão permitem calcular as eficiências de inibição (EI%) por meio da **Equação (8)**, que estabelece a relação entre a taxa de corrosão na ausência e na presença do inibidor (GUIMARÃES, DA CUNHA, *et al.*, 2020).

$$EI (\%) = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:  $W_{(corr,0)}$  é a taxa de corrosão ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) na ausência de inibidor e  $W_{corr}$  é a taxa de corrosão na presença de inibidor.

### 5.2.1.2 Ensaios de perda de massa com variação da temperatura

Para análise do efeito da temperatura, concentração dos inibidores e tempo de imersão foram fixados em  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e 2 horas, enquanto a temperatura foi variada (35, 45 e 55 °C). O aparato experimental inclui um banho termostático para controlar a temperatura, conforme observado nas **Figuras 12 e 13**.



**Figura 12.** Esquema do aparato experimental dos ensaios de perda de massa com variação da temperatura.  
Fonte: (Adaptado de (DA CUNHA, 2023)).



**Figura 13.** Aparato experimental com banho termostático utilizado nos ensaios de perda de massa para avaliar o efeito da temperatura.

Ao concluir cada ensaio, o tratamento das placas seguiu o mesmo procedimento descrito na seção **5.2.1.1**, resultando nas medidas das massas e nas taxas de corrosão, calculadas a partir da **Equação (7)**. Para calcular a eficiência de inibição (EI%), também se utilizou a **Equação (8)**. A análise dos dados desses ensaios permitiu a obtenção do parâmetro cinético conhecido como energia de ativação aparente do sistema ( $E_a$ ), relacionado ao valor de  $W_{corr}$ , por meio da **Equação (9)** (GUIMARÃES, DA CUNHA, *et al.*, 2020).

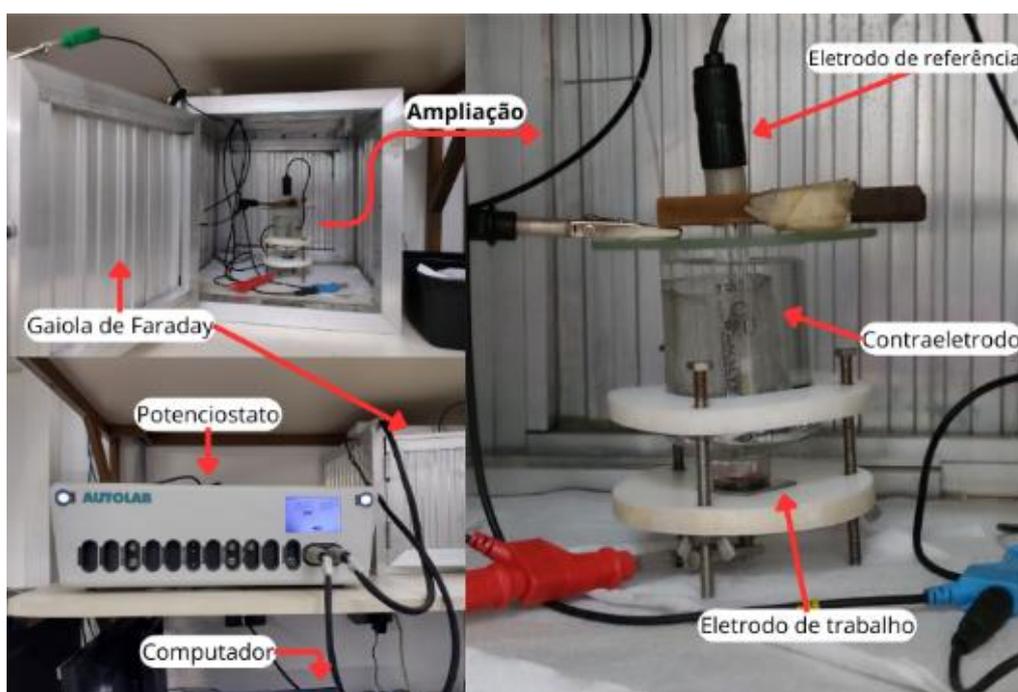
$$\ln W_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (9)$$

Onde:  $W_{corr}$  é a taxa de corrosão ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $E_a$  é a energia de ativação aparente ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $A$  é o fator pré-exponencial,  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Os ensaios foram conduzidos em duplicata e o tratamento de dados realizado através do teste de Grubbs com 95% de confiança, seguindo a mesma abordagem empregada nos ensaios de perda de massa, nos quais houve variação da concentração e do tempo de imersão. Os desvios relativos entre as duplicatas foram mantidos abaixo de 5%.

### 5.2.2 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos por meio da aplicação de técnicas específicas, tais como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica. O objetivo era investigar os comportamentos de duas moléculas potenciais inibidoras de corrosão em condições controladas. Para isso, utilizou-se o potenciostato Autolab PGSTAT 128 N Metrohm, acoplado a um computador. A coleta e análise dos dados foram realizadas através do software Nova, versão 2.1.2. Para realização destes ensaios, utilizou-se uma célula eletroquímica com capacidade de 100 mL e três eletrodos: um eletrodo de trabalho de aço carbono 1020, um eletrodo de referência, que é o eletrodo de calomelano saturado (ECS), e um contra-eletrodo, que é uma rede de platina com área superficial extensa. A **Figura 14** apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos, com destaque para a célula eletroquímica.



**Figura 14.** Aparato experimental dos ensaios eletroquímicos com destaque na célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho foi preparado conforme indicado na seção **5.1.1**. Neste experimento, a área superficial da placa de aço carbono 1020 em contato com o meio corrosivo foi de aproximadamente 1,20 cm<sup>2</sup>.

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em triplicata. A reprodutibilidade entre as réplicas é demonstrada pelo desvio padrão entre as eficiências de inibição.

Nestas análises, foram examinadas soluções de HCl a 1 mol L<sup>-1</sup> (amostra de controle) e soluções com diversas concentrações de inibidor (5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-4</sup> e 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>), como descrito anteriormente na seção **5.1.3**.

#### 5.2.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Inicialmente, foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) antes de cada experimento, até que o potencial atingisse uma condição estável. Para as soluções de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, o potencial foi monitorado durante 4000 segundos, e para as soluções contendo inibidor, durante 8000 segundos. Os dados provenientes deste ensaio, utilizados para os diagramas de impedância, foram adquiridos em  $E_{CA}$ , abrangendo a faixa de frequência de 10<sup>5</sup> a 0,01 Hz, com amplitude de 10 mV. As eficiências de inibição foram calculadas conforme a **Equação (10)**.

$$EI(\%) = \frac{(R_{CT} - R_{CT,0})}{R_{CT}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:  $R_{CT}$  é a resistência à transferência de carga na presença do inibidor e  $R_{CT,0}$  é a resistência à transferência de carga na ausência do inibidor.

Todos os testes realizados seguiram as diretrizes do ASTM G31-7 (2013), com diferenças relativas entre experimentos replicados inferiores a 5%, confirmando uma boa reprodutibilidade dos dados.

### 5.2.2.2 Polarização Potenciodinâmica

As curvas anódica e catódica de polarização potenciodinâmica foram geradas com uma taxa de varredura de  $60 \text{ mV min}^{-1}$ , variando o potencial de  $-300$  a  $+300 \text{ mV}$  em relação ao  $E_{CA}$ . Novamente, todos os testes foram conduzidos de acordo com o ASTM G31-7 (2013).

## 5.2.3 Análises de Superfície

### 5.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou-se uma ferramenta valiosa para analisar a morfologia da superfície metálica. As análises foram conduzidas no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Os corpos de prova foram submersos em uma solução de HCl a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , tanto na ausência quanto na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dos inibidores (1) e (2), e mantidos à temperatura ambiente por um período de 2 horas de imersão. A avaliação foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo Nova NanoLab 600, operando com uma tensão de aceleração de 20 kV. As imagens obtidas foram ampliadas em 1300x.

### 5.2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi executada com o intuito de avaliar a composição química da amostra. As análises foram conduzidas no Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), utilizando espectrômetros XPS (Sistema ESCAplus P; Omicron Nanotechnology; Taunusstein, Alemanha) sob condições de ultra-alto vácuo, aproximadamente  $10^{-9} \text{ mbar}$ . Os corpos de prova, antes de serem enviados ao INMETRO, foram submersos em uma solução de HCl a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e na presença dos inibidores (1) e (2) a  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas de imersão.

A radiação característica de Al ( $K\alpha = 1486,7 \text{ eV}$ ) foi empregada como fonte de raios X, com a potência do tubo de raios X ajustada para uma corrente de 20 mA e tensão de 15 kV. Os espectros de varredura foram registrados na faixa de 1100 eV a 0 eV, com um intervalo de  $-1,0 \text{ eV}$ , tempo de aquisição de 0,3 segundos e passo de energia do analisador de 160 eV.

Espectros de alta resolução foram obtidos para Fe2p, O1s, C1s e N1s, utilizando um passo de energia do analisador de 30 eV. A análise dos espectros foi realizada utilizando o software CasaXPS.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 MEDIDAS DE PERDA DE MASSA

Nesta seção, serão apresentados os resultados das medidas de perda de massa obtidas a partir dos ensaios gravimétricos. Os tópicos a seguir abordarão os efeitos da variação da concentração do inibidor e do tempo de imersão, bem como a influência da temperatura sobre a perda de massa do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Essas análises permitirão uma compreensão mais aprofundada do comportamento dos inibidores de corrosão em diferentes condições experimentais.

#### 6.1.1 Efeito da concentração do inibidor e do tempo de imersão na perda de massa

Primeiramente, os precursores sintéticos foram avaliados quanto ao potencial como inibidores de corrosão para o aço carbono em uma solução de HCl com concentração de 1 mol L<sup>-1</sup>, mediante uma imersão de 2 horas à temperatura ambiente. Nesse contexto, o teste de perda de massa foi conduzido utilizando propano-1,3-diamina, succinato de dimetila, maleato de dimetila, ácido succínico e ácido maleico, todos na concentração de 5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os dados de perda de massa ( $W_{corr}$ ) e eficiência de inibição (EI%) estão apresentados na **Tabela 3**.

Observou-se que tanto o succinato de dimetila quanto ácido succínico exibiram uma eficiência de inibição negativa (-0,63 e -0,32%, respectivamente), enquanto os outros precursores apresentaram uma eficiência de inibição muito baixa (propano-1,3-diamina: 3,10%; maleato de dimetila: 5,62%; e ácido maleico: 13,0%). Esses resultados indicam que os precursores não são capazes de proporcionar uma inibição eficaz dos efeitos corrosivos.

**Tabela 3.** Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de 5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de precursores de síntese em temperatura ambiente após 2 h de imersão.

<b>Inibidor</b>	<b>W<sub>corr</sub> (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI (%)</b>
<b>Branco</b>	1,58x10 <sup>-3</sup>	-
<b>Propano-1,3-diamina</b>	1,53x10 <sup>-3</sup>	3 ± 1
<b>Succinato de dimetila</b>	1,59x10 <sup>-3</sup>	-1 ± 1
<b>Maleato de dimetila</b>	1,49x10 <sup>-3</sup>	6 ± 5
<b>Ácido succínico</b>	1,59x10 <sup>-3</sup>	0 ± 3
<b>Ácido maleico</b>	1,38x10 <sup>-3</sup>	13 ± 3

As **Tabelas 4 e 5** apresentam os resultados das medidas de perda de massa para os produtos sintetizados **(1)** e **(2)**, respectivamente, em diferentes concentrações (5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-4</sup> e 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) e tempos de imersão (2 e 24 horas), tanto na ausência quanto na presença dos produtos sintetizados. Em contraste com seus precursores, os produtos **(1)** e **(2)** demonstraram ser promissores como inibidores de corrosão, alcançando eficiências de inibição de 92% e 89%, respectivamente, após 2 horas de imersão na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Esses resultados evidenciam os benefícios da síntese orgânica na obtenção de compostos com atividade anticorrosiva significativa.

**Tabela 4.** Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do inibidor **(1)**, em diferentes concentrações (5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-4</sup> e 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) e tempos de imersão (2 e 24 h).

<b>[Inibidor (1)]</b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>2 h</b>		<b>24 h</b>	
	<b>W<sub>corr</sub> (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI (%)</b>	<b>W<sub>corr</sub> (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI (%)</b>
<b>Branco</b>	1,66x10 <sup>-3</sup>	-	1,99x10 <sup>-2</sup>	-
<b>5x10<sup>-5</sup></b>	2,21x10 <sup>-4</sup>	87 ± 2	1,79x10 <sup>-3</sup>	91 ± 0
<b>1x10<sup>-4</sup></b>	2,41x10 <sup>-4</sup>	86 ± 2	1,78x10 <sup>-3</sup>	91 ± 1
<b>5x10<sup>-4</sup></b>	1,58x10 <sup>-4</sup>	90 ± 1	1,17x10 <sup>-3</sup>	94 ± 1
<b>1x10<sup>-3</sup></b>	1,27x10 <sup>-4</sup>	92 ± 2	1,30x10 <sup>-3</sup>	94 ± 1

**Tabela 5.** Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do inibidor (2), em diferentes concentrações (5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-4</sup> e 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) e tempos de imersão (2 e 24 h).

[Inibidor (2)] (mol L <sup>-1</sup> )	2 h		24 h	
	W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI (%)	W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI (%)
<b>Branco</b>	1,58x10 <sup>-3</sup>	-	2,20x10 <sup>-2</sup>	-
<b>5x10<sup>-5</sup></b>	3,61x10 <sup>-4</sup>	77 ± 0	5,28x10 <sup>-3</sup>	76 ± 1
<b>1x10<sup>-4</sup></b>	2,86x10 <sup>-4</sup>	82 ± 1	3,76x10 <sup>-3</sup>	83 ± 1
<b>5x10<sup>-4</sup></b>	2,14x10 <sup>-4</sup>	87 ± 1	2,31x10 <sup>-3</sup>	90 ± 0
<b>1x10<sup>-3</sup></b>	1,79x10 <sup>-4</sup>	89 ± 1	1,62x10 <sup>-3</sup>	93 ± 1

A partir destes dados, fica evidente que o aumento na concentração dos inibidores (1) e (2) resultou em maior eficiência de inibição, indicando que os produtos sintetizados funcionam como inibidores por adsorção, com mais moléculas sendo adsorvidas na superfície metálica. A perda de massa (W<sub>corr</sub>) na presença dos inibidores foi significativamente menor em comparação ao branco, evidenciando o efeito inibitório eficaz dessas moléculas.

Quanto ao aumento do tempo de imersão, notou-se um incremento na eficiência de inibição após 24 horas, alcançando valores de 94% e 93% para os inibidores (1) e (2), respectivamente, na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Isso sugere que mais moléculas inibidoras são adsorvidas na superfície do metal ao longo do tempo, demonstrando a estabilidade dessas moléculas inibidoras (GUIMARÃES, DA CUNHA, *et al.*, 2020).

Segundo a literatura (SANYAL, 1981), a eficiência dos inibidores de corrosão geralmente aumenta com a concentração até um ponto ótimo, além do qual a eficácia pode se estabilizar ou até diminuir. Esse comportamento é típico de muitos inibidores orgânicos que atuam por adsorção na superfície do metal. Em baixas concentrações, a taxa de corrosão diminui significativamente à medida que a concentração do inibidor aumenta, como observado nos resultados acima, pois mais moléculas do inibidor estão disponíveis para cobrir a superfície do metal, formando uma barreira protetora.

### 6.1.2 Influência da temperatura na perda de massa

Os dados apresentados na **Tabela 6** revelam o comportamento dos inibidores (1) e (2) após 2 horas de imersão frente ao aumento das temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C). Observa-se um aumento na perda de massa tanto na ausência quanto na presença dos inibidores conforme

a temperatura aumenta, sendo este aumento mais significativo na presença dos inibidores. Conseqüentemente, a eficiência da inibição diminui com o aumento da temperatura para ambos os inibidores (1) e (2), com a eficiência variando de 86% a 79% para o inibidor (1) e de 82% a 69% para o inibidor (2), ambos em uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Dessa forma, estes inibidores possuem a aplicação limitada, visto que ambientes com variações térmicas significativas diminuem sua eficiência.

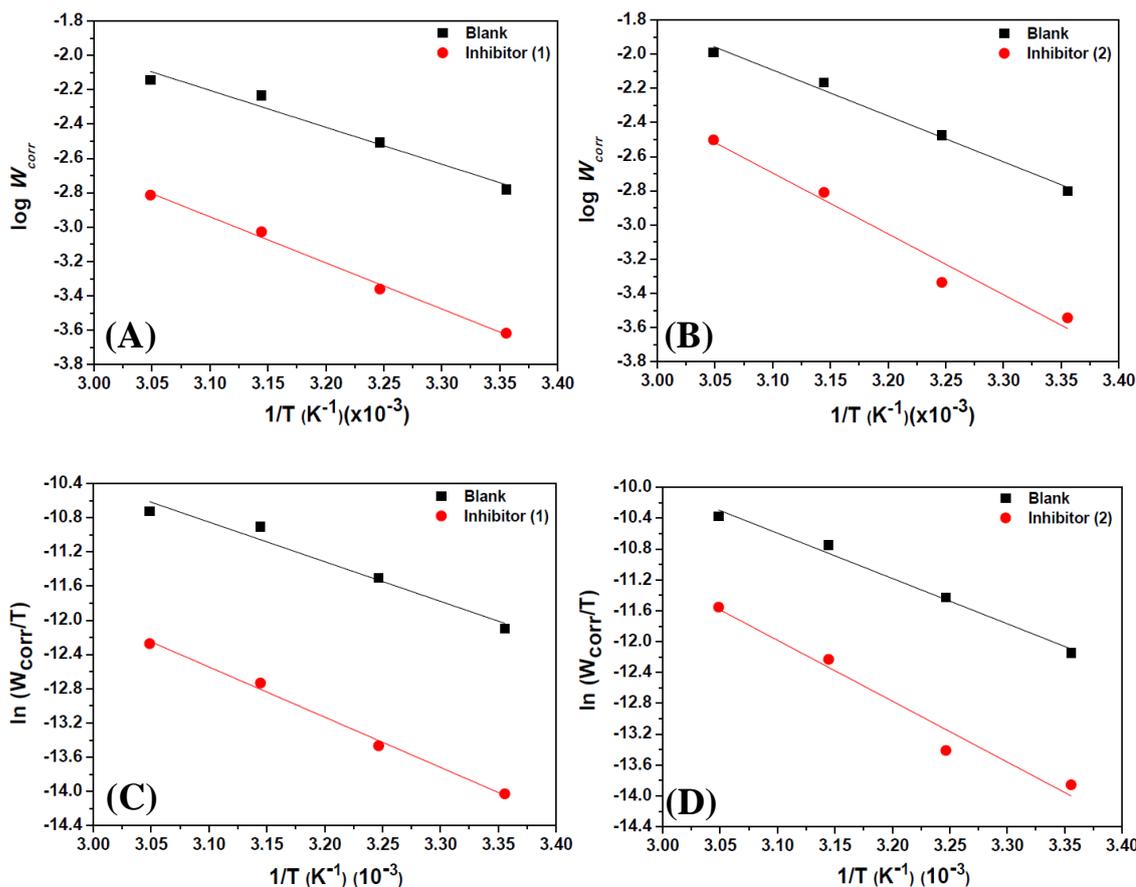
**Tabela 6.** Dados de perda de massa para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> dos inibidores (1) e (2), em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) e 2 h de imersão.

T (°C)	(1)			(2)		
	Branco W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI (%)	Branco W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	W <sub>corr</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI (%)
25	1,66x10 <sup>-3</sup>	2,41x10 <sup>-4</sup>	86 ± 2	1,58 ± 10 <sup>-3</sup>	2,86x10 <sup>-4</sup>	82 ± 1
35	3,11x10 <sup>-3</sup>	4,36x10 <sup>-4</sup>	86 ± 0	3,35x10 <sup>-3</sup>	4,61x10 <sup>-4</sup>	86 ± 1
45	5,84x10 <sup>-3</sup>	9,38x10 <sup>-4</sup>	84 ± 1	6,83x10 <sup>-3</sup>	1,55x10 <sup>-3</sup>	77 ± 0
55	7,20x10 <sup>-3</sup>	1,54x10 <sup>-3</sup>	79 ± 0	1,02x10 <sup>-2</sup>	3,15x10 <sup>-3</sup>	69 ± 2

Com base nos gráficos de Arrhenius, **Figura 15**, foi determinada a energia de ativação aparente (E<sub>a</sub>) para a corrosão do aço carbono em sistemas tanto na ausência quanto na presença dos inibidores (1) e (2) (**Equação (9) – Seção 5.2.1.2**). Uma forma alternativa da equação de Arrhenius, **Equação (11)**, foi empregada para calcular a entropia ( $\Delta S^*$ ) e a entalpia de ativação ( $\Delta H^*$ ) associadas a esse processo corrosivo. Os valores dos parâmetros de ativação termodinâmica estão apresentados na **Tabela 7**.

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde: W<sub>corr</sub> é a taxa de corrosão (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>); R é a constante dos gases ideais (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); T é a temperatura absoluta (K); h é a constante de Planck (6,63x10<sup>-34</sup> J s), N é o número de Avogadro (6,02x10<sup>23</sup>),  $\Delta S^*$  é a entropia de ativação (J mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta H^*$  é a entalpia de ativação (kJ mol<sup>-1</sup>).



**Figura 15.** Gráficos de Arrhenius: (A) Inibidor (1) ( $\log W_{\text{corr}}$  vs.  $1/T$ ); (B) Inibidor (2) ( $\log W_{\text{corr}}$  vs.  $1/T$ ); (C) Inibidor (1) ( $\ln W_{\text{corr}}/T$  vs.  $1/T$ ); (D) Inibidor (2) ( $\ln W_{\text{corr}}/T$  vs.  $1/T$ ) para aço carbono em HCl a 1 mol L<sup>-1</sup>.

Conforme apresentado na **Tabela 7**, observa-se que os valores de  $E_a$  para as soluções contendo os inibidores (1) e (2) são maiores em comparação com os valores obtidos na ausência de inibidores (branco). As energias de ativação aparentes para o processo corrosivo foram determinadas como 41,2 kJ mol<sup>-1</sup> na solução ácida sem inibidor e 51,4 kJ mol<sup>-1</sup> na presença do inibidor (1), **Figura 15A**. No caso do inibidor (2), a  $E_a$  medida foi de 51,4 kJ mol<sup>-1</sup> sem o inibidor e aumentou para 68,2 kJ mol<sup>-1</sup> na presença do inibidor, **Figura 15B**.

Os valores de  $E_a$  superiores a  $\Delta H^*$  sugerem a participação de uma reação gasosa no processo de corrosão. No que diz respeito à dissolução do aço carbono, pode-se afirmar que o processo é endotérmico, uma vez que os valores de entalpia foram significativamente maiores do que zero ( $\Delta H^* > 0$ ). Além disso, valores negativos de entropia de ativação ( $\Delta S^* < 0$ ) na ausência e na presença de inibidores são tipicamente observados durante o processo de adsorção, devido à perda líquida de graus de liberdade roto-translacionais (FU, GUO, *et al.*, 2024). Os valores de  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  foram obtidos para os inibidores (1) e (2) a partir das retas das **Figura 15C** e **Figura 15D**, respectivamente.

**Tabela 7.** Parâmetros de ativação termodinâmica e seus respectivos valores na ausência e presença dos inibidores (1) e (2).

	<b>Branco</b>	<b>(1)</b>	<b>Branco</b>	<b>(2)</b>
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	41,2	51,4	51,4	68,2
$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	38,6	48,8	48,8	65,6
$\Delta S^*$ (J mol <sup>-1</sup> )	-168	-151	-134	-94

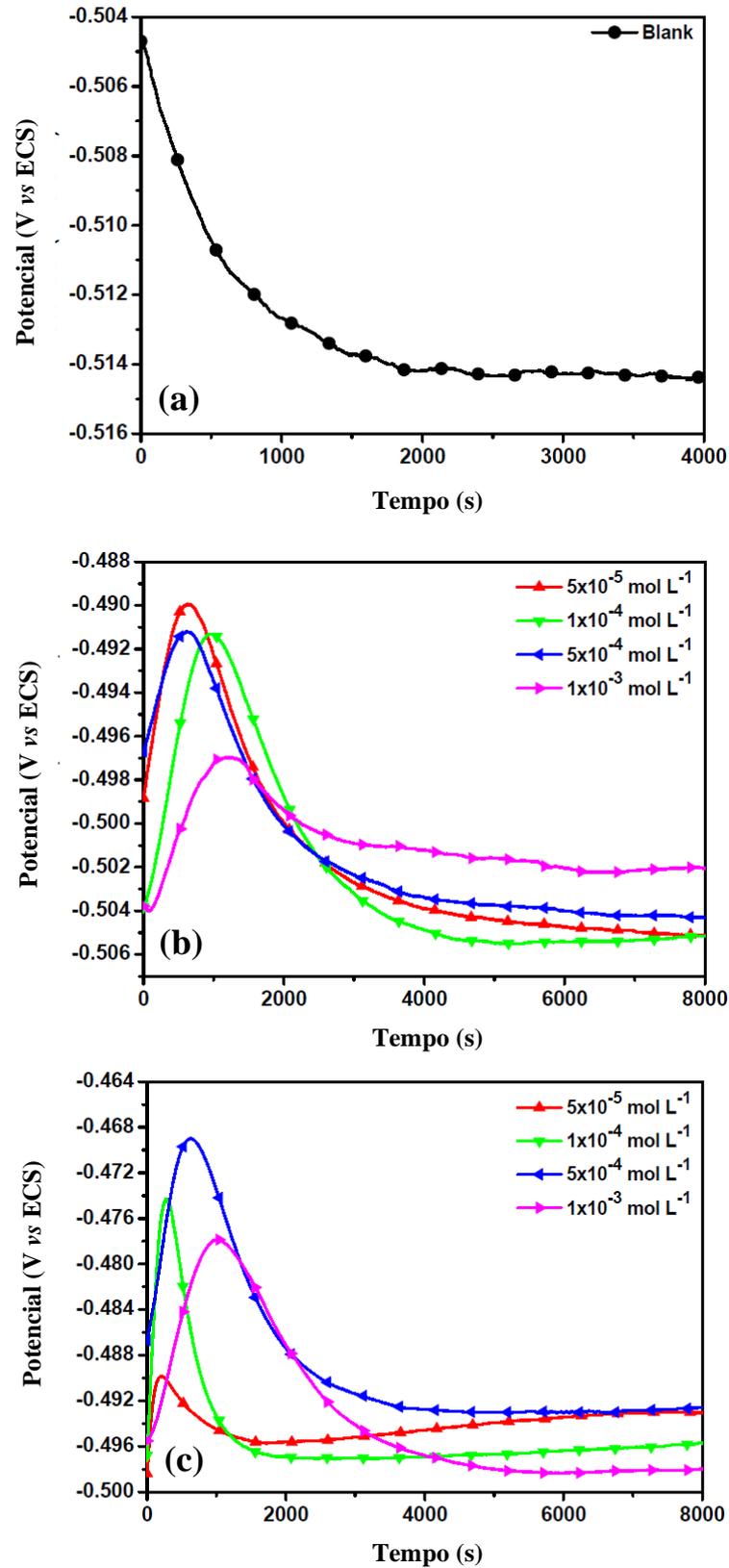
De acordo com (POPOVA, SOKOLOVA, *et al.*, 2003), quando a eficiência diminui com o aumento da temperatura e a  $E_a$  aumenta em relação ao branco, ocorre uma interação física entre as moléculas inibidoras e a superfície metálica. Esse fenômeno indica que, à medida que a temperatura aumenta, a dessorção das moléculas inibidoras da superfície metálica é facilitada.

## 6.2 MEDIDAS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões dos ensaios eletroquímicos realizados para investigar o desempenho dos inibidores de corrosão estudados. Inicialmente, será analisado o Potencial de Circuito Aberto ( $E_{CA}$ ), seguido pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e curvas de Polarização Potenciodinâmica para avaliar o comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 em meio ácido. Além disso, as isotermas de adsorção serão examinadas para compreender a interação das moléculas inibidoras na superfície do aço carbono. Essas análises vão fornecer uma compreensão abrangente dos processos envolvidos na proteção contra a corrosão proporcionada pelos inibidores.

### 6.2.1 Potencial de Circuito Aberto

A **Figura 16** ilustra como os valores de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) variam ao longo do tempo para o aço carbono. Na parte **(a)**, observa-se o comportamento em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. As partes **(b)** e **(c)** mostram as variações na presença de diferentes concentrações dos inibidores (1) e (2), respectivamente.



**Figura 16.** Gráficos do potencial de circuito aberto do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> (a) sem inibidor e (b) na presença de diferentes concentrações de inibidor (1) e (c) inibidor (2).

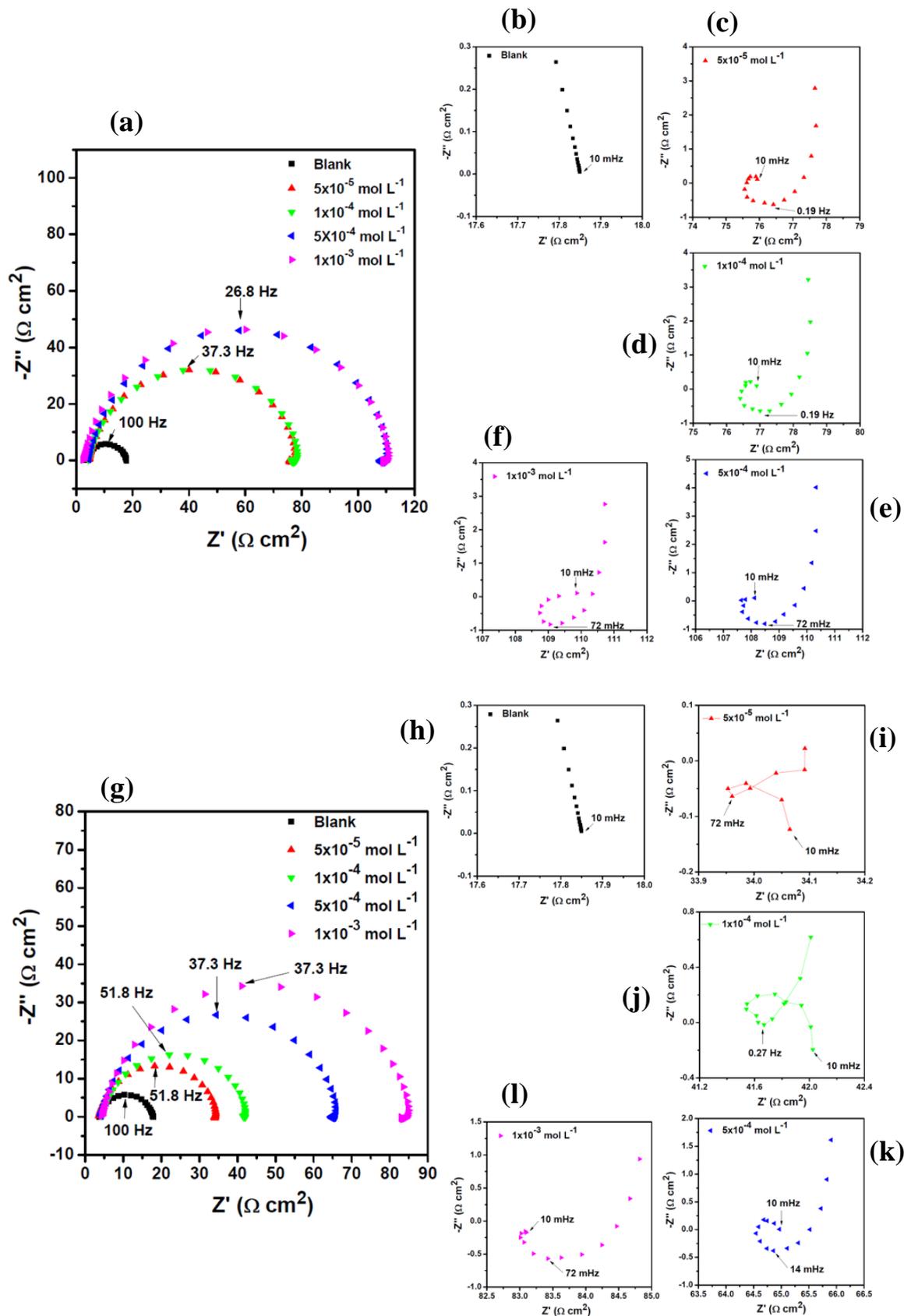
O potencial estável foi atingido após 2000 segundos para o branco e 4000 segundos na presença dos inibidores. Na presença de moléculas com atividade anticorrosiva, o comportamento do  $E_{CA}$  se altera, elevando o potencial nos primeiros 1000 segundos de imersão e estabilizando em valores um pouco mais positivos do que os do branco. Esta mudança de comportamento pode ser atribuída à adsorção das moléculas inibidoras.

A adição de inibidores ao meio corrosivo modificou os valores de  $E_{CA}$ . O potencial estabilizado para o branco foi de  $-0,514$  V, enquanto, para a concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> do inibidor (1), foi de  $-0,504$  V, e para a concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do inibidor (2), foi de  $-0,495$  V. Essa variação de potencial é atribuída à ação das moléculas inibidoras.

O tempo de análise em circuito aberto foi determinado considerando que as variações de potencial nos últimos minutos não deveriam exceder 5 mV, indicando que o sistema estava próximo do estado quase-estacionário. É importante destacar a razão pela qual o sistema precisa atingir o estado estacionário para o  $E_{CA}$ . A técnica de EIE se baseia na premissa de que o sistema esteja em equilíbrio; assim, mudanças bruscas no potencial são indesejáveis e podem afetar a precisão e a consistência das medições realizadas.

## 6.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram conduzidas em temperatura ambiente para investigar o comportamento corrosivo na interface metal/solução em uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, tanto na ausência quanto na presença dos inibidores (1) e (2). Os gráficos de Nyquist estão apresentados na **Figura 17**. A parte (a) é o gráfico completo na ausência e na presença do inibidor (1), sendo as partes seguintes referentes a região dos arcos faradaicos para o branco e para cada concentração de inibidor: (b) branco, (c)  $5 \times 10^{-5}$ , (d)  $1 \times 10^{-4}$ , (e)  $5 \times 10^{-4}$ , (f)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. A parte (g) é o gráfico completo na ausência e na presença do inibidor (2), sendo as partes seguintes referentes a região dos arcos faradaicos para o branco e para cada concentração de inibidor: (h) branco, (i)  $5 \times 10^{-5}$ , (j)  $1 \times 10^{-4}$ , (k)  $5 \times 10^{-4}$ , (l)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que os valores destacados nos arcos são as frequências angulares máximas.



**Figura 17.** Gráficos de Nyquist para o aço carbono 1020 em solução de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e na presença: do inibidor (1) (a) e as respectivas regiões dos arcos faradaicos: branco (b),  $5 \times 10^{-5}$  (c),  $1 \times 10^{-4}$  (d),  $5 \times 10^{-4}$  (e) e  $1 \times 10^{-3}$  (f)  $\text{mol L}^{-1}$ ; e do inibidor (2) (g) e as respectivas regiões dos arcos faradaicos: branco (h),  $5 \times 10^{-5}$  (i),  $1 \times 10^{-4}$  (j),  $5 \times 10^{-4}$  (k) e  $1 \times 10^{-3}$  (l)  $\text{mol L}^{-1}$ .

Todos os diagramas de impedância obtidos mostraram um arco capacitivo achatado em altas frequências, associado ao relaxamento da dupla camada elétrica e à resistência à transferência de carga ( $R_{CT}$ ). Conforme relatado na literatura, esse arco capacitivo achatado é característico dos eletrodos sólidos, devido à rugosidade da superfície metálica durante o processo corrosivo (DA SILVA HERNANDES, DA CUNHA, *et al.*, 2020, MAURO, RIBEIRO, *et al.*, 2021, SANTANA, DA CUNHA, *et al.*, 2020).

Para o ensaio em branco, foi identificado apenas um arco capacitivo na faixa de frequência estudada, e seu diâmetro aumentou com a adição dos inibidores (1) e (2). Na presença dessas moléculas, foram observados dois arcos faradaicos, um indutivo e outro capacitivo, em frequências mais baixas. Esse comportamento é consistente com o que é descrito na literatura sobre a presença de arcos indutivos em modelos de dissolução de ferro, especialmente em condições específicas como pH igual a 0 e ausência de oxigênio (KEDDAM, MATTOS, *et al.*, 1981, WANG, Ying, JIN, *et al.*, 2017, ZHAO, TRUHLAR, 2008). O arco indutivo, associado à relaxação de espécies intermediárias nas reações catódicas e anódicas, como  $(FeH)_{ads}$  e/ou  $FeOH_{ads}$  na superfície do eletrodo, não foi observado no ensaio em branco, possivelmente devido à presença de oxigênio no meio ácido.

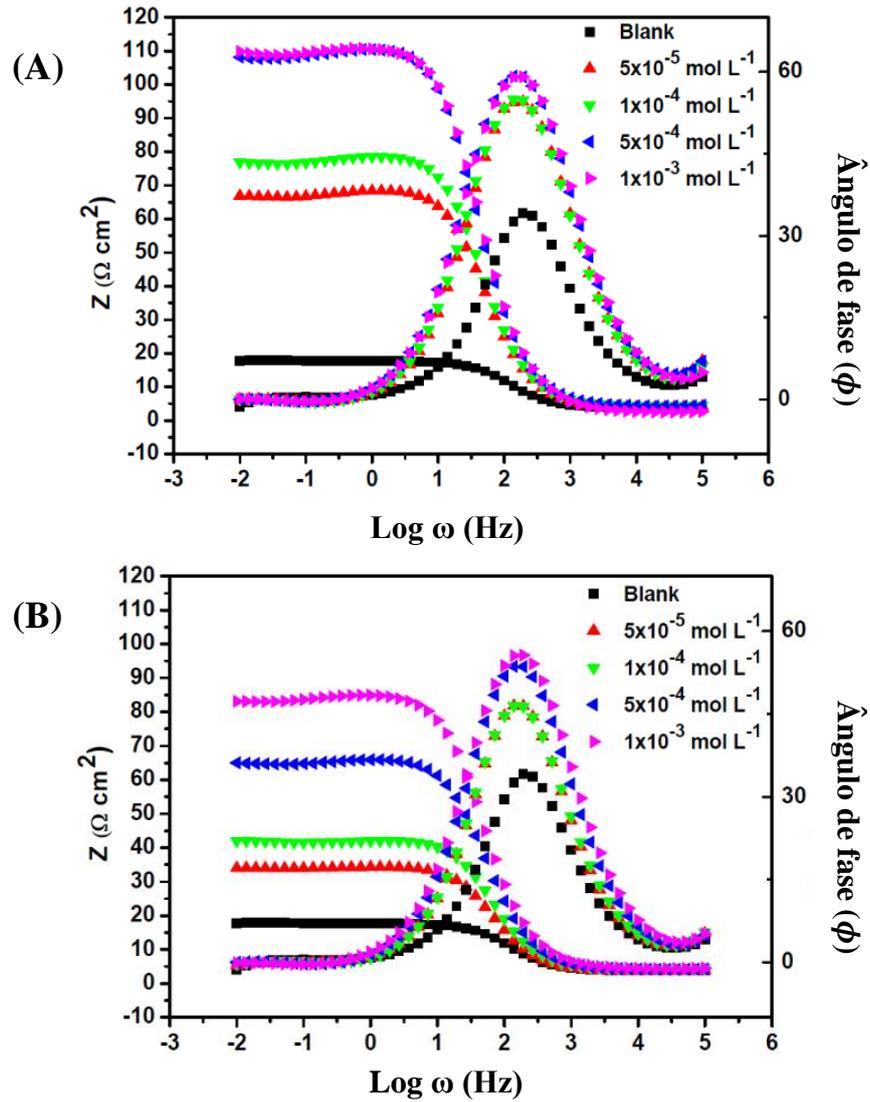
Por outro lado, a presença dos inibidores (1) e (2) introduziu a ocorrência de dois arcos faradaicos em baixas frequências, indicando uma interação significativa entre os inibidores e a superfície do aço carbono 1020. Estes arcos faradaicos sugerem que os inibidores estão formando uma película sobre a superfície do aço carbono, interagindo com os intermediários das reações catódicas e anódicas (LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020). A presença dessa película pode ser responsável pela formação dos arcos indutivos e capacitivos observados.

Além disso, o valor da resistência à transferência de carga ( $R_{CT}$ ), obtido a partir do diâmetro do primeiro arco capacitivo, foi calculado a partir dos diagramas de Nyquist (**Figura 17 e Tabela 8**). A adição dos inibidores (1) e (2) aumenta a resistência à transferência de carga, alcançando 90% e 86% de eficiência de inibição, respectivamente, a uma concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tabela 8.** Valores de  $R_{CT}$  obtidos a partir de gráficos de Nyquist para aço carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença dos inibidores (1) e (2).

	[Inibidor] (mol L <sup>-1</sup> )	$R_{CT}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	EI (%)
<b>Branco</b>	0	10,4	-
	5x10 <sup>-5</sup>	68,3	85 ± 1
<b>Inibidor (1)</b>	1x10 <sup>-4</sup>	69,7	85 ± 1
	5x10 <sup>-4</sup>	102	90 ± 0
	1x10 <sup>-3</sup>	104	90 ± 0
<b>Branco</b>	0	10,4	-
	5x10 <sup>-5</sup>	27,1	62 ± 0
<b>Inibidor (2)</b>	1x10 <sup>-4</sup>	33,6	69 ± 0
	5x10 <sup>-4</sup>	57,5	82 ± 1
	1x10 <sup>-3</sup>	76,0	86 ± 0

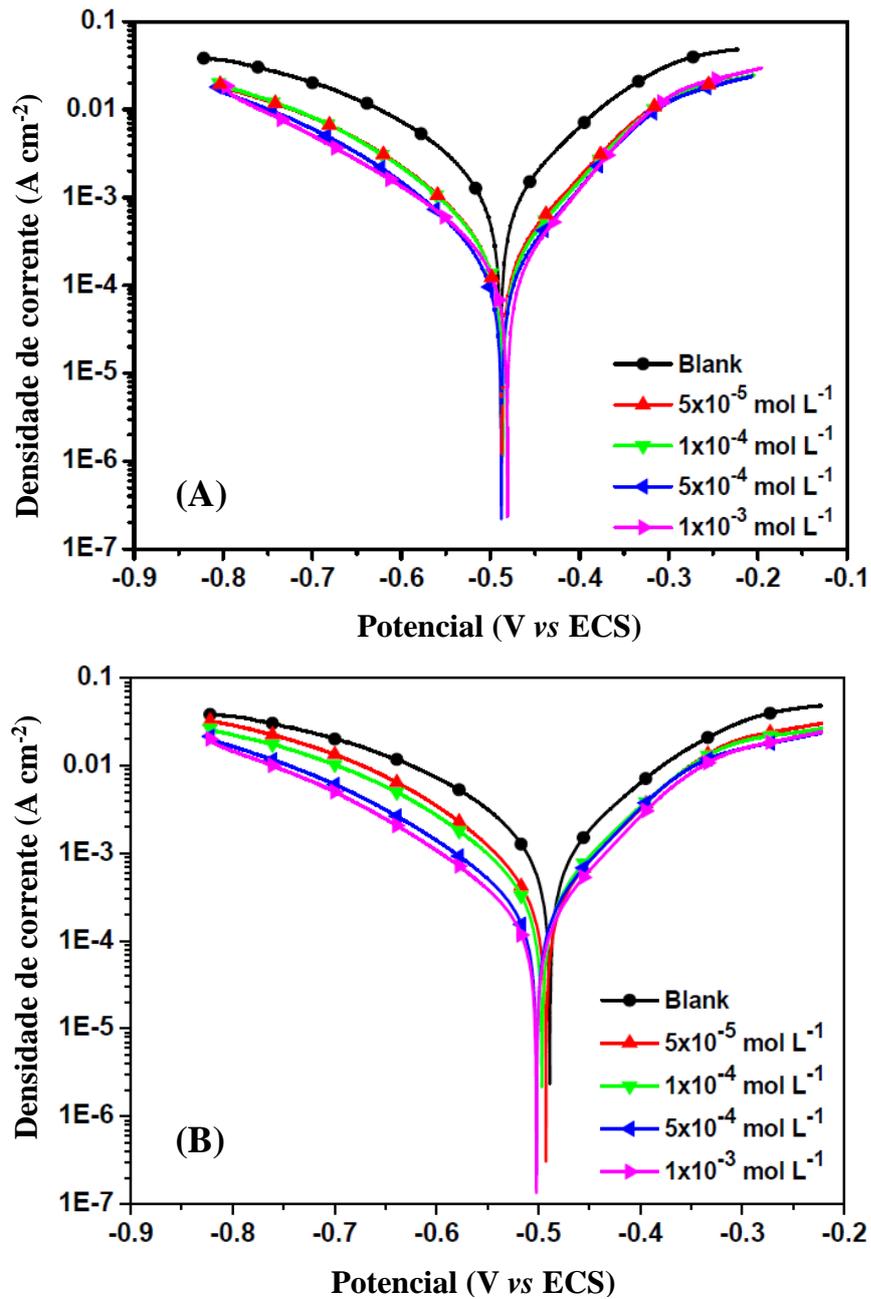
Conforme mostrado nos gráficos de Nyquist (**Figura 17**), a presença dos inibidores (1) e (2) resulta em um aumento tanto no módulo de impedância quanto nos ângulos de fase nos gráficos de Bode (**Figura 18**), em comparação com o ensaio em branco. É relevante destacar que o inibidor (1) apresenta um desempenho superior ao inibidor (2). Especificamente, o módulo de impedância a 0,01 Hz é de 102 e 83,1  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para os inibidores (1) e (2), respectivamente. O ângulo de fase máximo alcançado é de 59,1° para o inibidor (1) e 55,6° para o inibidor (2). Estes dados indicam que ambas as moléculas interagem com a superfície do aço carbono, resultando em um comportamento mais capacitivo.



**Figura 18.** Diagramas de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de inibidores: (A) (1) e (B) (2).

### 6.2.3 Curva de polarização potenciodinâmica

A **Figura 19** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, tanto na ausência quanto na presença dos inibidores (1) e (2) em variadas concentrações.

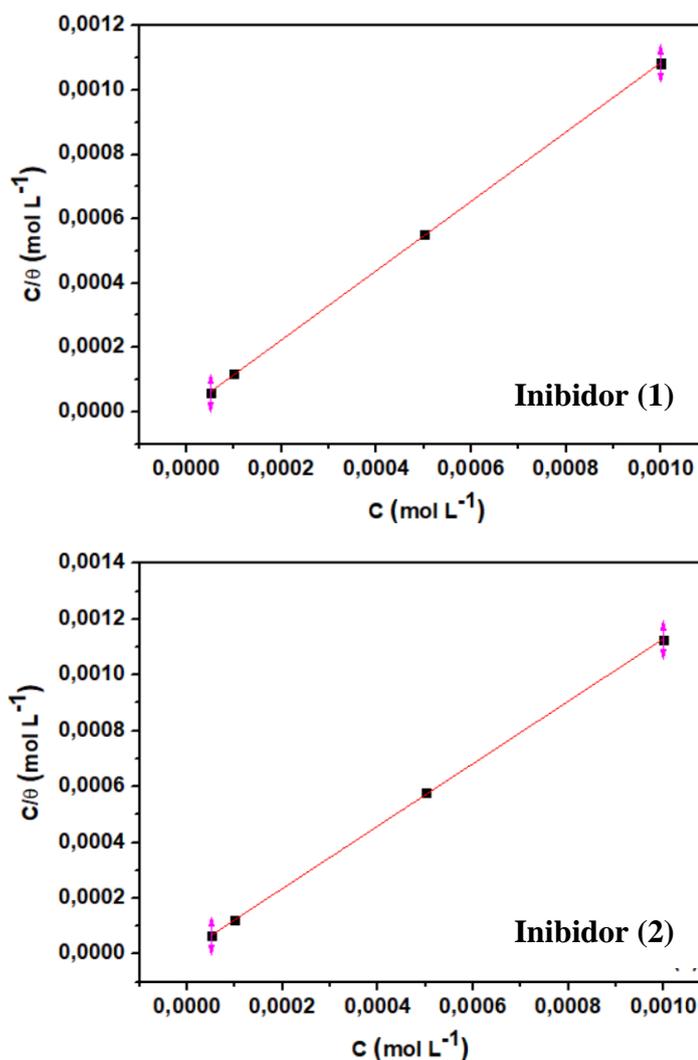


**Figura 19.** Curvas de polarização obtidas para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores: (A) (1) e (B) (2).

Uma análise qualitativa das curvas de polarização revela que o inibidor (1) influencia tanto o ramo catódico quanto o anódico, enquanto o inibidor (2) tem uma maior tendência no ramo catódico. Na presença dos inibidores, há uma redução na densidade de corrente em comparação com o branco, sem causar um deslocamento significativo do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), indicando a adsorção dessas moléculas na superfície metálica. Além disso, a forma das curvas tanto no ramo anódico quanto no catódico parece similar àquela observada na solução sem inibidores.

### 6.2.4 Isotermas de Adsorção

O estudo de como as moléculas inibidoras interagem com superfícies metálicas é fundamental no contexto da corrosão. Esse tema tem sido amplamente investigado através de análises de isotermas de adsorção (HASSANNEJAD, NOURI, 2018, ITUEN, AKARANTA, *et al.*, 2017, LIMA, PAIVA, *et al.*, 2020, MAURO, RIBEIRO, *et al.*, 2021). Neste trabalho, os dados experimentais obtidos por medidas de impedância eletroquímica (**Tabela 8**) para diferentes concentrações dos inibidores (1) e (2) foram ajustados à isoterma de Langmuir. A **Figura 20** ilustra os gráficos correspondentes à isoterma de Langmuir para os inibidores (1) e (2).



**Figura 20.** Isoterma de adsorção de Langmuir para os inibidores (1) e (2) no aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

A isoterma de Langmuir é frequentemente utilizada para determinar valores termodinâmicos, que são essenciais para avaliar o desempenho de inibidores. A **Tabela 9** apresenta a equação de Langmuir, bem como a equação da reta derivada do ajuste linear dos dados experimentais para os inibidores (1) e (2). A equação de Langmuir mostra um excelente ajuste aos dados experimentais ( $R^2 = 0,999$ ).

**Tabela 9.** Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir para a adsorção dos inibidores (1) e (2) na superfície do aço carbono em solução de HCl a 1 mol L<sup>-1</sup> a 25 °C.

Equação de Langmuir	Inibidor (1)		
	Equação linear	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L mol <sup>-1</sup> )
$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$	1,078x + (8 × 10 <sup>-6</sup> )	0,999	2,48x10 <sup>4</sup>
	Inibidor (2)		
	Equação linear	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L mol <sup>-1</sup> )
	1,119x + (1 × 10 <sup>-5</sup> )	0,999	1,65x10 <sup>4</sup>

\* C é a concentração do inibidor,  $\theta$  é o grau de cobertura, K<sub>ads</sub> é a constante de equilíbrio de adsorção.

A energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ), um parâmetro termodinâmico essencial, foi calculada a partir do valor de K<sub>ads</sub>, conforme a **Equação (12)** (SOLOMON, GERENGI, *et al.*, 2017).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55,5K_{ads}) \quad (12)$$

Onde: R é a constante dos gases ideais (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), T é a temperatura absoluta (K) e 55,5 é a concentração de água na solução, expressa em mol L<sup>-1</sup>.

De acordo com a literatura, quando a energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) é igual ou maior do que -20 kJ mol<sup>-1</sup>, isso indica a predominância da fisissorção. Por outro lado, valores iguais ou menores do que -40 kJ mol<sup>-1</sup> são característicos de quimissorção (SHUKLA, EBENSO, 2011). Estudos mais recentes sugerem que valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  entre -20 e -40 kJ mol<sup>-1</sup> indicam uma adsorção mista, que envolve tanto fisissorção quanto quimissorção (SHAO, YIN, *et al.*, 2022). Os valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  determinados para os inibidores (1) e (2) (-35,02 e -34,01 kJ mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>, respectivamente) indicam um processo de adsorção mista entre as moléculas dos inibidores e a superfície do aço carbono.

Por outro lado, os resultados obtidos através da energia de ativação aparente, baseada no ensaio de perda de massa, indicam que a interação é predominantemente física. Isso sugere que, apesar dos valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indicarem uma adsorção mista, a natureza física da interação pode ser mais proeminente na prática. Portanto, a discrepância entre as duas abordagens sugere que, embora a adsorção possa ter componentes químicos e físicos, o comportamento observado é mais consistente com uma adsorção predominantemente física.

### 6.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

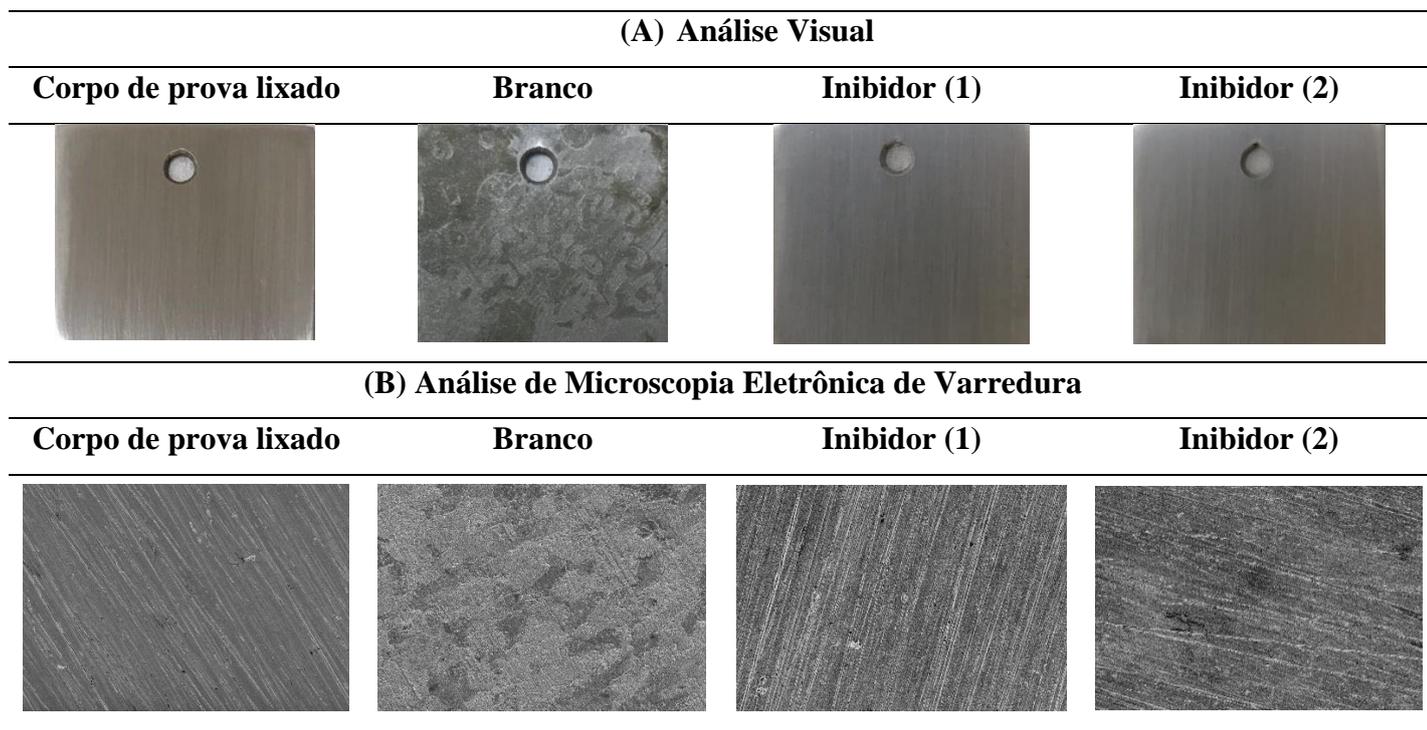
Esta seção apresentará as análises de superfície realizadas para investigar os efeitos dos inibidores de corrosão estudados neste trabalho. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) foram utilizadas como ferramentas fundamentais para examinar a morfologia e a composição química das superfícies metálicas tratadas com os inibidores. Essas técnicas forneceram informações detalhadas sobre as alterações na estrutura e na química da superfície, proporcionando uma compreensão abrangente dos mecanismos de proteção contra a corrosão induzidos pelos inibidores estudados.

#### 6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Visual

A análise visual é crucial para identificar defeitos e serve como a etapa inicial na avaliação da corrosão. A **Figura 21** mostra as imagens da superfície do aço carbono tiradas com um celular (**Figura 21A**) e através de Microscopia Eletrônica de Varredura (2000x) (**Figura 21B**). Essas imagens foram obtidas após um teste de perda de massa, que envolveu 2 horas de imersão em uma solução com concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , tanto na ausência quanto na presença dos inibidores **(1)** e **(2)**.

Conforme observado na **Figura 21**, a presença dos inibidores **(1)** e **(2)** proporciona uma proteção notável à superfície metálica, mostrando semelhanças com a amostra que foi apenas lixada. Por outro lado, a imagem do branco mostra uma superfície metálica visivelmente deteriorada devido ao efeito do ambiente corrosivo.

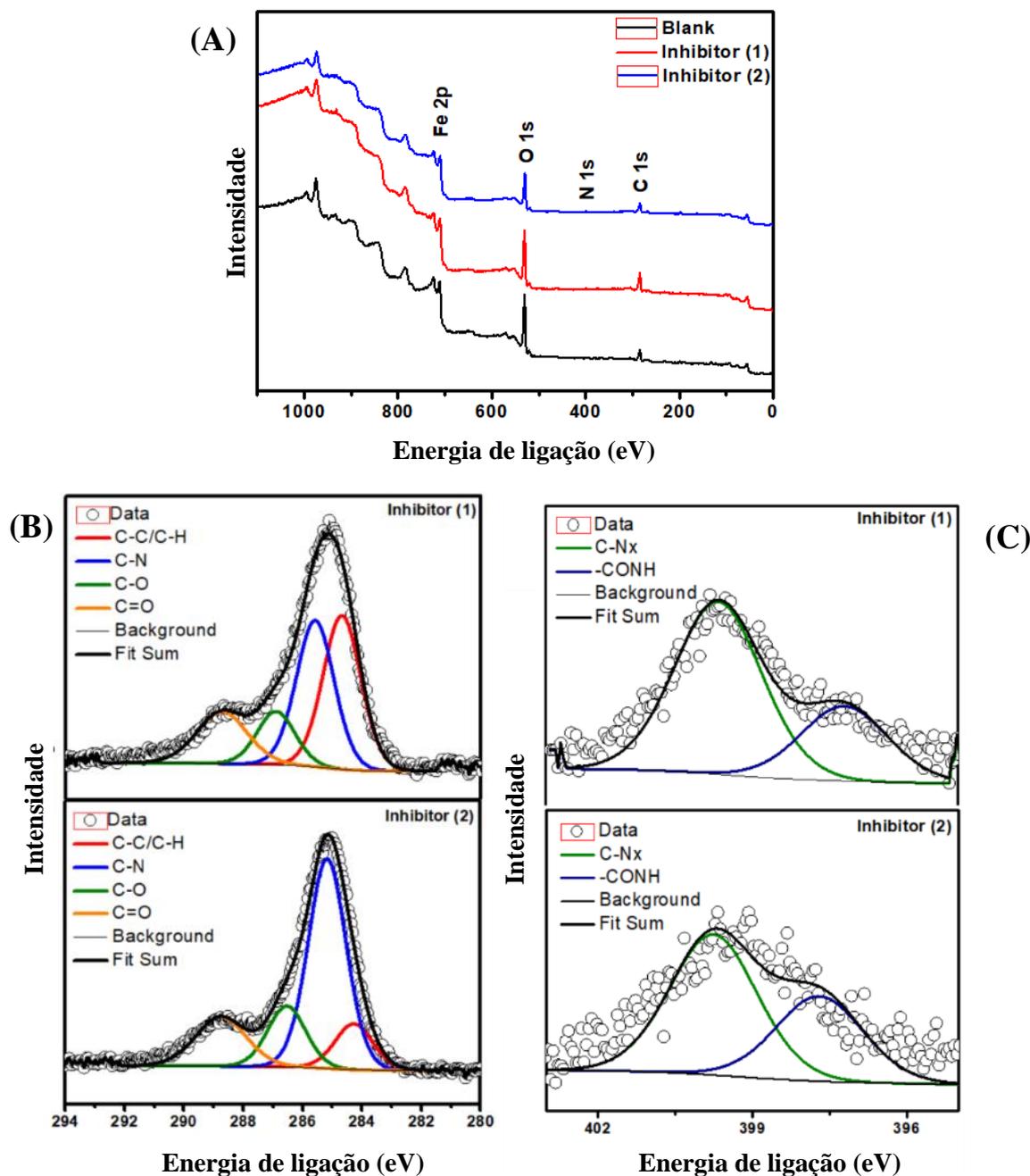
**Figura 21.** Análise visual (A) e Microscopia Eletrônica de Varredura (2000x) (B) da superfície do aço carbono 1020 imerso em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de inibidor (1) e (2).



### 6.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS tem se mostrado uma ferramenta muito útil para investigar a adsorção de inibidores na superfície metálica. Com essa técnica, é possível analisar a composição química das amostras, identificar os estados dos elementos presentes e estudar a interação da camada protetora com o aço carbono.

A **Figura 22** apresenta os espectros de XPS em escala real da superfície do aço carbono após o ensaio de perda de massa, realizado na ausência e na presença dos inibidores (1) e (2) (24 horas de imersão em uma solução de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>). A principal diferença observada entre o branco e as amostras tratadas com os inibidores é a presença do sinal de nitrogênio. Embora pequeno, o elemento N foi confirmado através de medidas de XPS de alta resolução nas regiões N 1s e C 1s (NAUMKIN, KRAUT-VASS, *et al.*, 2012). Esse resultado é coerente com a presença do grupo funcional amina e sugere a adsorção dos inibidores na superfície do aço carbono.



**Figura 22.** Espectros de XPS (A) e espectros de XPS de alta resolução para as linhas de fotoelétrons ao nível do núcleo de C 1s (B) e N 1s (C).

Conforme ilustrado na **Figura 22**, os componentes identificados na região C 1s foram atribuídos às seguintes ligações ou ambientes químicos: C-C/C-H (284,6 eV), C-N (285,5 eV), C-O (286,6 eV) e C=O (288,7 eV). As amostras também exibiram picos da deconvolução na área N 1s nas regiões de 397,7 e 399,9 eV, correspondentes às ligações C-Nx e -CONH, respectivamente (GUIMARÃES, DA CUNHA, *et al.*, 2020).

Os resultados indicam que o inibidor atua principalmente por adsorção física na superfície do metal. Análises de XPS não mostraram a presença de ligações Fe-N, que seriam indicativas de adsorção química. A ausência dessas ligações sugere que a interação não é química. Além disso, os dados de perda de massa em diferentes temperaturas suportam a hipótese de adsorção física, conforme indicado pelo valor de  $E_a$ . Embora os valores de  $\Delta G_{ads}^\circ$  sugiram uma adsorção mista, a evidência experimental aponta para uma predominância de adsorção física.

## 7 CONCLUSÃO

O estudo sobre os inibidores de corrosão derivados dos ácidos maleico e succínico para aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> demonstrou que esses compostos apresentam excelente eficiência de inibição. Os resultados gravimétricos mostraram uma eficiência de inibição para o inibidor **(1)** de 92% após 2 horas de imersão, aumentado para 94% após 24 horas na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Para o inibidor **(2)**, a eficiência foi de 89% após 2 horas e de 93% após 24 horas na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Esses dados indicam que a síntese orgânica desses inibidores é eficaz e superam os seus precursores na proteção contra a corrosão, com a concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> mostrando a melhor proteção. A eficiência dos inibidores aumentou com o tempo de imersão, indicando que a proteção se fortalece com a formação de uma camada protetora mais robusta.

A análise do efeito da temperatura revelou que a eficiência de inibição diminui com o aumento da temperatura, com valores de eficiência variando de 86% a 79% para o inibidor **(1)** e de 82% a 69% para o inibidor **(2)** na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Isso sugere que o aumento da temperatura facilita a dessorção dos inibidores, reduzindo sua eficácia. Além disso, a análise através dos gráficos de Arrhenius mostrou que a presença dos inibidores eleva a energia de ativação ( $E_a$ ), indicando uma interação física predominante entre as moléculas inibidoras e a superfície metálica. Entretanto, a diminuição da eficiência com o aumento da temperatura pode limitar a aplicação desses inibidores em ambientes com grandes variações térmicas.

Os ensaios eletroquímicos forneceram uma visão abrangente do desempenho dos inibidores. O  $E_{CA}$  mais positivo na presença dos inibidores sugere a formação de uma camada protetora. A EIE revelou um aumento significativo na resistência à transferência de carga ( $R_{TC}$ ), com eficiências de inibição de até 90% para o inibidor **(1)** e 86% para o inibidor **(2)**, sugerindo

a formação de uma película protetora. As curvas de polarização mostraram que o inibidor **(1)** afeta tanto os processos catódicos quanto anódicos, enquanto o inibidor **(2)** afeta predominantemente o ramo catódico, com ambos mostrando uma redução na densidade de corrente sem deslocamentos significativos no potencial de corrosão.

Os valores de energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) entre  $-35,02$  e  $-34,01$  kJ mol<sup>-1</sup>, sugerem uma adsorção mista de fisissorção e quimissorção. No entanto, a análise de energia de ativação aparente sugere que a interação predominante é física.

A análise das superfícies metálicas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) confirmou a eficácia dos inibidores. A técnica de MEV mostrou que a presença dos inibidores proporcionou uma proteção significativa, com a superfície metálica apresentando aparência semelhante a uma superfície lixada, em contraste com a deterioração observada no aço carbono 1020 do ensaio em branco. A técnica de XPS confirmou a adsorção dos inibidores através da detecção de sinais de nitrogênio. A análise dos espectros indicou a presença de ligações C-N e C=O, sem a formação de ligações Fe-N, o que indicaria uma adsorção química. Dessa forma, estes dados reforçam a hipótese de adsorção física.

Os inibidores **(1)** e **(2)** têm diferenças em sua abordagem de proteção contra a corrosão, mas a diferença na eficácia não é tão pronunciada. O inibidor **(1)** oferece uma proteção mais abrangente, afetando tanto os processos catódicos quanto anódicos, enquanto o inibidor **(2)** também inibe ambos os processos, mas com uma ênfase maior na inibição dos processos catódicos. A maior eficiência observada para o inibidor **(1)** pode ser atribuída à presença de três grupos funcionais amino em sua estrutura, em contraste com os dois grupos aminos presentes no inibidor **(2)**. Dessa forma, o inibidor **(1)** possui mais grupos polares disponíveis para adsorção ao metal, o que contribui para uma eficácia ligeiramente superior.

Portanto, os resultados demonstram que os inibidores estudados têm uma eficiência robusta na proteção contra a corrosão do aço carbono em soluções ácidas. Apesar das limitações em ambientes com variações térmicas, o trabalho evidenciou que é viável obter inibidores de corrosão altamente eficientes a partir de inibidores precursores verdes. O estudo teve como motivação principal a produção de inibidores de corrosão de forma ambientalmente sustentável, utilizando biomassas para gerar os precursores: ácido maleico e ácido succínico; e aplicando os princípios da química verde nas reações de obtenção dos inibidores. Dessa forma, os inibidores desenvolvidos são uma alternativa promissora para substituir inibidores tóxicos em ambientes industriais.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- "ASTM G31-7. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals". **ASTM G31-7. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**, 2013. DOI: 10.1520/NACEASTMG0031-12A. .
- AL-MOUBARAKI, A. H., BASSEY, I. "Corrosion challenges in petroleum refinery operations : Sources , mechanisms , mitigation , and future outlook", 2021. DOI: 10.1016/j.jscs.2021.101370. .
- ALIMOHAMMADI, M., GHADERI, M., RAMAZANI S.A, A., *et al.* "Falcaria vulgaris leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid media", **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–16, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-30571-6. .
- ALMEIDA, T. C., CUNHA, J. N. da, D'ELIA, E., *et al.* "Is it possible to use the Langmuir Isotherm in electrochemical studies? A critical view on the subject", v. 219, n. April, p. 17–20, 2023. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111240. .
- AMADORI, M. F. **Estudos do Ácido Succínico como Inibidor da Corrosão do Aço-carbono**. 1998. 69 f. 1998.
- ARAUJO, A. A. de. **Gerenciamento de Falhas por Corrosão em Dutos**. 2012. 1–156 f. 2012.
- ASKARI, M., ALIOFKHAZRAEI, M., JAFARI, R., *et al.* "Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review", **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100128, 2021. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100128. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100128>.
- BADEA, G. E., CARABAN, A., SEBESAN, M., *et al.* "POLARISATION MEASUREMENTS USED FOR CORROSION RATES DETERMINATION", **Journal of Sustainable Energy**, v. 1, n. 1, p. 1–4, 2010. .
- BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. 2007. 1–87 f. 2007.
- BUYUKOZTEKIN, G. K., BUYUKKILECI, A. O. "Enzymatic hydrolysis of organosolv-pretreated corncob and succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes*", **Industrial Crops and Products**, v. 208, n. December 2023, p. 117922, 2024. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117922. .
- CAVALCANTI, E. "Inibidores de corrosão", **ABRACO**, p. 34, 2007. .
- CHAUBEY, N., QURASHI, A., CHAUHAN, D. S., *et al.* "Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review", **Journal of Molecular Liquids**, p. 114385, 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114385. .
- COATTI, L. **Desenvolvimento de metodologias de extração e de análise dos ácidos orgânicos da vinhaça de cana-de-açúcar**. 2022. 91 f. 2022.
- CORDEIRO, R. F. B., BELATI, A. J. S., PERRONE, D., *et al.* "Coffee Husk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Media", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 12, p. 12188–12207, 1 dez. 2018. DOI: 10.20964/2018.12.29. .

CRUZ, J. de B. M., VASCONCÉLOS, R. V., GONZAGA, G. B. M. "Inibidores de corrosão metálica em colunas de perfuração", **Engenharia de Petróleo - Cadernos de Graduação - Ciências exatas e tecnológicas**, v. 4, n. 1, p. 159–170, 2017. .

DA CUNHA, J. N. **Estudo Mecanístico e Avaliação de Inibidores Verdes frente à Corrosão do Aço Carbono em Ambientes com Alta Salinidade e Saturados com CO<sub>2</sub>**. 2023. 187 f. 2023.

DA SILVA HERNANDES, I., DA CUNHA, J. N., SANTANA, C. A., *et al.* "Application of an aqueous extract of cotton seed as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl media", **Materials Research**, v. 24, n. 1, p. 1–10, 2020. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0235. .

DELATIN, G. C. **Avaliação técnico-econômica da produção de Ácido Succínico por rota fermentativa**. 2021. 41 f. 2021.

DU, P., DENG, S., LI, X. "Mikania micrantha extract as a novel inhibitor for the corrosion of cold rolled steel in Cl<sub>2</sub>HCCOOH solution", **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 2526–2545, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.06.026. .

ESCANCIANO, I. A., LADERO, M., BLANCO, Á., *et al.* "Succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes* using acid and enzymatic hydrolysates of potato and beer wastes and repeated batch operation", **Biomass and Bioenergy**, v. 181, n. December 2023, p. 107034, 2024. DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.107034. .

FAIZ, M., ZAHARI, A., AWANG, K., *et al.* "Corrosion inhibition on mild steel in 1 M HCl solution by *Cryptocarya nigra* extracts and three of", p. 6547–6562, 2020. DOI: 10.1039/c9ra05654h. .

FU, Z., GUO, X., ZHANG, X., *et al.* "Towards rational design of organic copper corrosion inhibitors: High-throughput computational evaluation of standard adsorption Gibbs energy", **Corrosion Science**, v. 227, n. October 2023, p. 111783, 2024. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111783. .

GARCIA, L. P., SANTOS, A. R. "Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás", **Unisanta Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 5, 2013. Disponível em: <http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat>.

GENTIL, V. **Corrosão**. [S.l: s.n.], 2011.

GUIMARÃES, T. A. S., DA CUNHA, J. N., DE OLIVEIRA, G. A., *et al.* "Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution", **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7104–7122, 1 jul. 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.019. .

HASSANNEJAD, H., NOURI, A. "Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution", **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 377–382, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.142. .

HEUSLER, K. E., LANDOLT, D., TRASATTI, S. "Electrochemical corrosion nomenclature", **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 19–22, 1989. DOI: 10.1351/pac198961010019. .

ITUEN, E., AKARANTA, O., JAMES, A. "Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview", **Chemical Science International Journal**, v. 18, n. 1, p. 1–34, 2017. DOI: 10.9734/csji/2017/28976. .

- JEONG, S. Y., LEE, J. W. "Effects of sugars and degradation products derived from lignocellulosic biomass on maleic acid production", **Energies**, v. 14, n. 4, 2021. DOI: 10.3390/en14040918. .
- KEDDAM, M., MATTOS, O. R., TAKENOUTI, H. "Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance", **Journal of The Electrochemical Society**, v. 128, n. 2, p. 266, 1981. DOI: 10.1149/1.2127402. .
- KOCH, G., VARNEY, J., THOPSON, N., *et al.* "International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study", **NACE International**, p. A-19, 2016. .
- LI, C., GAO, S., YANG, X., *et al.* "Green and sustainable succinic acid production from crude glycerol by engineered *Yarrowia lipolytica* via agricultural residue based in situ fibrous bed bioreactor", **Bioresource Technology**, v. 249, n. July 2017, p. 612–619, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.10.011. .
- LIMA-COELHO, S. F., NETO, A. C. da S., SILVA, J. S. da, *et al.* "Inibidores de corrosão do concreto: estudo prospectivo", **Cadernos de Prospecção**, v. 8, n. 3, p. 495–501, 2015. DOI: 10.9771/S.CPROSP.2015.008.055. .
- LIMA, K. C. D. S. De, PAIVA, V. M., PERRONE, D., *et al.* "Glycine max meal extracts as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution", **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 12756–12772, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.019>.
- LUO, Z. G., ZHANG, Y., WANG, H., *et al.* "Modified nano-lignin as a novel biomass-derived corrosion inhibitor for enhanced corrosion resistance of carbon steel", **Corrosion Science**, v. 227, p. 111705, 1 fev. 2024. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2023.111705. .
- MALARET, F. "Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method", **Cambridge University Press**, v. 3, n. 13, p. 1–12, 2022. DOI: 10.1017/exp.2022.5. .
- MAURO, A. C., RIBEIRO, B. D., GARRETT, R., *et al.* "Ziziphus joazeiro stem bark extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acid medium", **Processes**, v. 9, n. 8, 1 ago. 2021. DOI: 10.3390/pr9081323. .
- MOBIN, M., BASIK, M., ASLAM, J. "Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl", **Measurement**, v. 134, p. 595–605, 1 fev. 2019. DOI: 10.1016/J.MEASUREMENT.2018.11.003. .
- MOLINO, A., CASELLA, P., MARINO, T., *et al.* "Succinic acid production as main player of the green chemistry industry by using actinobacillussuccinogens", **Chemical Engineering Transactions**, v. 79, n. November 2019, p. 289–294, 2020. DOI: 10.3303/CET2079049. .
- NAUMKIN, A., KRAUT-VASS, A., W. GAARENSTROOM, S., *et al.* **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**. 2012. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). DOI: 10.18434/T4T88K.
- PALANISAMY, K., KANNAN, P., SEKAR, A. "Evaluation of chromotrope FB dye as corrosion inhibitor using electrochemical and theoretical studies for acid cleaning process of petroleum pipeline", **Surfaces and Interfaces**, v. 12, p. 50–60, 1 set. 2018. DOI: 10.1016/J.SURFIN.2018.05.005. .

- PEREIRA, S. S. de A. A., PÊGAS, M. M., FERNÁNDEZ, T. L., *et al.* "Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution", v. 65, p. 360–366, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.038. .
- POPOVA, A., SOKOLOVA, E., RAICHEVA, S., *et al.* "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives", **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 33–58, 2003. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00072-0. .
- ROCHA, J. C. da, GOMES, J. A. C. P., D'ELIA, E., *et al.* "Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions", v. 7, p. 11941–11956, 2012. .
- ROCHA, J. C. da, GOMES, J. A. da C. P., D'ELIA, E. "Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution", v. 17, n. 6, p. 1581–1587, 2014. .
- ROCHA, J. C. da, GOMES, J. A. da C. P., D'ELIA, E. "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts", **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2341–2348, 2010. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.03.033. .
- RODRIGUES, L. S., DO VALLE, A. F., D'ELIA, E. "Biomass of Microalgae Spirulina Maxima as a Corrosion Inhibitor for 1020 Carbon Steel in Acidic Solution .", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 7, p. 6169–6189, 2018. DOI: 10.20964/2018.07.11. Disponível em: <https://doi.org/10.20964/2018.07.11>.
- ROTH, D. A. M., FAVARETTO, F. F., DALMAGRO, K., *et al.* **PRODUÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO A PARTIR DA FERMENTAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR**. 2021. 241 f. 2021.
- RUFINO, F. M. **Propriedades Vibracionais e Estruturais do Ácido Maleico em Condições Extremas de Temperatura e Pressão**. 2023. 137 f. 2023.
- SANTANA, C. A. **Ação Inibidora do Extrato Aquoso da Semente de Mamona do Açúcar 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**. 2018. 114 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2018. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/13/dissert/884332.pdf>.
- SANTANA, C. A., DA CUNHA, J. N., RODRIGUES, J. G. A., *et al.* "Aqueous Extracts of the Castor Beans as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in HCl Media", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1225–1238, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20200008. .
- SANTOS, N. C. B. dos. **Síntese E Avaliação De Derivados De Ácido Maleico Candidatos a Inibidores De Corrosão**. 2018. 68 f. f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11422/7991>.
- SANYAL, B. "Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments - A Review", **Progress in Organic Coatings**, v. 9, p. 165–236, 1981. .
- SHAO, H., YIN, X., ZHANG, K., *et al.* "N-[2-(3-indolyl)ethyl]-cinnamamide synthesized from cinnamomum cassia presl and alkaloid tryptamine as green corrosion inhibitor for Q235 steel in acidic medium", **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 916–933, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.122. .
- SHUKLA, S. K., EBENSO, E. E. "Corrosion inhibition, adsorption behavior and thermodynamic properties of streptomycin on mild steel in hydrochloric acid medium",

**International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 8, p. 3277–3291, 2011. .

SILVA, A. G. S. G. da. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO SOB CARREGAMENTOS E DESCARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO**. 2007. 1–113 f. 2007.

SOLOMON, M. M., GERENGI, H., UMOREN, S. A. "Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium", **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 7, p. 6376–6389, 2017. DOI: 10.1021/acsami.6b14153. .

SOUZA, T. L. F. de. **Análise comparativa da resistência à fratura dos aços SAE 1020 e SAE 4140**. 2017. 1–74 f. 2017.

THIYAGARAJAN, S., FRANCIOLUS, D., BISSELINK, R. J. M., *et al.* "Selective Production of Maleic Acid from Furfural via a Cascade Approach Combining Photochemistry and Electro- or Biochemistry", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 29, p. 10626–10632, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c02833. .

TORRES, V. V., AMADO, R. S., DE SÁ, C. F., *et al.* "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution", **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p. 2385–2392, 2011. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.03.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.021>.

VARVARA, S., BOSTAN, R., BOBIS, O., *et al.* "Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution", **Applied Surface Science**, v. 426, p. 1100–1112, 31 dez. 2017. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.07.230. .

WANG, Y. G., HAN, X. C., GU, B., *et al.* "Insight into the green route to dimethyl succinate by direct esterification of bio-based disodium succinate using CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 188–195, 2023. DOI: 10.1016/j.cjche.2023.05.017. .

WANG, Y., JIN, X., YU, H. S., *et al.* "Revised M06-L functional for improved accuracy on chemical reaction barrier heights, noncovalent interactions, and solid-state physics", **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 32, p. 8487–8492, 2017. DOI: 10.1073/pnas.1705670114. .

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. [S.l: s.n.], 2003.

XHANARI, K., WANG, Y., YANG, Z., *et al.* "RECORD A Review of Recent Advances in the Inhibition of Sweet Corrosion", p. 1845–1875, 2021. DOI: 10.1002/tcr.202100072. .

ZHANG, Q. H., HOU, B. S., LI, Y. Y., *et al.* "Two amino acid derivatives as high efficient green inhibitors for the corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated formation water", **Corrosion Science**, v. 189, n. March, 2021. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109596. .

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function", **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x. .