

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
– PPGE3M**

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO – DESEMPENHO E
MECANISMO DE ATUAÇÃO**

Tobias Eduardo Schmitzhaus

Porto Alegre

2020

Tobias Eduardo Schmitzhaus

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO – DESEMPENHO E
MECANISMO DE ATUAÇÃO**

**Tese de doutorado submetido ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais da Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor
em Engenharia, modalidade
Acadêmica.**

Orientadora: Prof^a . Dr^a . Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2020

Tobias Eduardo Schmitzhaus

**LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO – DESEMPENHO E
MECANISMO DE ATUAÇÃO**

Orientadora: Prof^a . Dr^a . Célia de Fraga Malfatti

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

- 1. Prof^a Dr^a Iduvirges Lourdes Müller – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**
- 2. Prof. Dr Roberto Moreira Schroeder - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**
- 3. Prof. Dr Tiago Falcade - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**
- 4. Prof. Dr Pedro Carlos Hernandez - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense**

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a minha orientadora Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela oportunidade, orientação, ensinamentos, dedicação e por acreditar e confiar no meu trabalho. Muito obrigada por toda a sua exigência, tenho certeza que me fez amadurecer muito pessoal e profissionalmente.

Ao Prof Roberto Schroeder pela disponibilidade em sempre me atender e propiciar discussões de altíssima qualidade sobre corrosão, eletroquímica e todos possíveis assuntos voltados ao mundo da corrosão, além dos ótimos papos que tornaram toda essa experiência muito mais agradável.

A Prof^a Iduvirges Lourdes Müller por compartilhar toda sua experiência e conhecimento a fim de tornar este trabalho o melhor possível.

A minha esposa Danielle Keller que me apoiou e acreditou incondicionalmente na realização deste trabalho, por muitas vezes me incentivando e sendo compreensiva nos momentos críticos. Obrigado por todo seu companheirismo

Aos meus pais Gilmar e Alice que me proporcionaram a melhor educação e orientação possível, sempre me incentivando a estudar e crescer cada vez mais.

Aos meus colegas do LAPEC, Maria Rita, Leo, Victor, Noronha, Louise, Adilar, Matheus, Pedro, Barbara, Estela, por toda amizade, discussões, conversas, ajudas, momentos de descontração, e por tornar todo esse processo mais agradável.

Ao Prof João pela disponibilidade em me receber no seu laboratório em Lisboa e propiciar ótimos momentos durante o desenvolvimento do trabalho. A Maryna, por me ensinar a usar o SVET, tendo toda paciência do mundo, proporcionando ótimas discussões e experiências nesse curto e intenso estágio. Ao meu amigo Jeferson por todos os papos e cafezinhos nos melhores e piores momentos dessa incrível experiência.

RESUMO

O uso de inibidores de corrosão é muito comum em diversos ambientes industriais, no entanto grande parte desses inibidores tem formulações a base cromatos, molibdatos, vanadatos e tungstatos, possuindo toxicidade em vários níveis. Afim de solucionar problemas de toxicidade e adequação a legislações ambientais, novas substâncias tem se destacado. Estas apresentam potencial de possuir alta eficiência e possível baixa toxicidade comparativamente aos existentes. Neste cenário destacam-se os chamados líquidos iônicos (LIs); estes tratam-se de sais orgânicos com baixa temperatura de fusão que podem ser projetados para diversas aplicações. Assim, estes se tornam promissores candidatos para uso como inibidores de corrosão, já que se pode projetar sua estrutura molecular afim de maximizar seu efeito inibidor de corrosão, mantendo seus níveis de toxicidade controlados. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar o caráter e desempenho do oleato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][OI]) e bis-2-hidroxietilamina ([B-HEA][OI]), dois líquidos iônicos, como inibidores de corrosão para o aço AISI 1010 em diversos meios agressivos (especialmente os que possuem cloreto) e propor mecanismos de atuação dessas substâncias como inibidores de corrosão. Para isso foram utilizadas técnicas como perda de massa, medidas eletroquímicas globais (curvas de polarização, cronoamperometria, determinação de potencial de carga zero), assim como técnicas localizadas como o SVET (*Scanning vibrating electrode technique*) e caracterizações morfológicas, composições químicas elementares, Raman, FTIR, interferometria, Microscopia de Força Atômica (MFA) e MEV/EDS. Observou-se que tanto o [m-2HEA][OI] quanto o [B-HEA][OI] funcionaram como inibidores de corrosão (IC) do tipo misto, com mais interferência na reação anódica quando testado em meio neutro, enquanto que em meio ácido os LIs afetaram mais os sítios catódicos. Foi demonstrado que estes líquidos iônicos agem como inibidores de maneira eficaz em uma ampla faixa de pH por longos períodos, onde a eficiência da inibição depende da concentração e atinge eficiências superiores a 95% em concentrações de 2,5 a 5,0 mM em 0,01 M NaCl e 0,1 M HCl. O mecanismo de ação dos líquidos iônicos como inibidores de corrosão foi proposto baseado em processos de adsorção física e química (tornando a superfície do aço hidrofóbica) envolvendo pelo menos duas etapas, uma na qual ocorre a adsorção diretamente sobre a superfície do aço e outra na qual o LI mostrou ser capaz de repassivar pites formados devido ao ataque corrosivo do íon cloreto.

ABSTRACT

The use of corrosion inhibitors is common in several industrial environments, however most of these inhibitors have formulations based on chromates, molybdates, vanadates and tungstates, having toxicity at various levels. In order to solve problems of toxicity and adaptation to environmental legislation, new substances have stood out as an alternative. In this way, the so-called ionic liquids (ILs) stand out; these are organic salts with a low melting temperature that can be designed for various applications. Thus, they become promising candidates for use as corrosion inhibitors, since their molecular structure can be designed in order to maximize their corrosion inhibiting effect. In this context, the objective of this work is to study the character and performance of the N-methyl-2-hydroxyethylamine ([m-2HEA] [OI]) and bis(2-hydroxyethyl)amine ([B-HEA] [OI]) oleate, two ionic liquids, as corrosion inhibitors for AISI 1010 steel in several aggressive media (especially those with chloride) and propose action mechanisms of these substances as corrosion inhibitors. It was employed techniques as, techniques such as mass loss, global electrochemical measurements (polarization curves, chronoamperometry, cyclic voltammetry, determination of zero charge potential), as well as localized techniques such as SVET (Scanning vibrating electrode technique) and superficial characterizations such as Raman, FTIR, interferometry, Atomic Force Microscopy (AFM) and SEM/EDX. It was observed that both [m-2HEA][OI] and [B-HEA][OI] worked out as corrosion inhibitors (CI) of the mixed type, with more interference in the anodic reaction when tested in neutral medium, on the other hand, in medium acid the ILs cathodic sites were more affected. These ionic liquids have been shown to act effectively as inhibitors over a wide range of pH and for long periods, where the efficiency of inhibition depends on the concentration and reaches efficiencies above 95% in concentrations of 2.5 to 5.0 mM. The mechanism of action of ionic liquids as corrosion inhibitors has been proposed based on physical and chemical adsorption processes (making the steel surface hydrophobic) involving at least two stages, one of direct adsorption and another where the IL has shown to be able to repassivate the formed pits due to the corrosive attack of the chloride ion.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos disponíveis de proteção contra corrosão metálica	7
Figura 2. Diagrama teórico de Pourbaix para o ferro em água a 25°C. As linhas representam uma concentração de 10^{-6} M de íons de ferro.....	9
Figura 3. Diagrama de Pourbaix experimental para o ferro em 0,01M NaCl a 25°C.....	10
Figura 4. Representação esquemática da corrosão do ferro em meio neutro aerado.....	11
Figura 5. Efeito da concentração de cloreto de sódio na corrosão do ferro em soluções aeradas, temperatura ambiente	14
Figura 6. Classificação dos inibidores de corrosão.....	18
Figura 7. (a) Adsorção química de aminas numa superfície metálica. Os pontos pretos sólidos denotam elétrons pertencentes ao átomo de N, enquanto que os Xs se referem a elétrons que pertencem ao H e C. (O tamanho do átomo de Nitrogênio é exagerado em relação ao resto da molécula.) (b) Formação de uma monocamada compactada na superfície do metal.....	20
Figura 8. Serie homóloga de átomos em função da possível eficiência de inibição.....	21
Figura 9. Aplicações dos líquidos iônicos.....	22
Figura 10. Esquema que ilustra a fase cristalina lamelar ou micelar do m-2-HEAB.....	24
Figura 11. Modelo simplificado da desagregação de líquidos iônicos a base de 1,3- dialquilimidazólio em misturas com solventes.....	25
Figura 12. Número de publicações do tema (a) líquidos iônicos e (b) líquidos iônicos como inibidores de corrosão.	28
Figura 13. Fluxograma do trabalho de pesquisa.....	37
Figura 14. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.	41
Figura 15. Representação do ângulo de formado entre a gota e a superfície; (a) hidrofóbica, (b) hidrofílica.....	42
Figura 16. Eletrodo cilíndrico rotativo utilizado nos testes de resistência de polarização linear em estado hidrodinâmico.....	47
Figura 17. Representação esquemática da relação entre potencial de carga zero, potencial de corrosão e favorecimento de adsorção de cátions e ânions. Adaptado de (MCCAFFERTY, 2010, p. 373).....	49
Figura 18. (a) Esquema da célula com placas de grafite paralelas contendo NaCl 5 mM ou 0,5 M, (b) diferença de potencial medida em vários pontos do circuito quando passa uma	

corrente de 100 μ A, (c) queda ôhmica medida no centro da célula usando um microelétrodo de referência relativamente a outro mantido numa posição fixa.....	53
Figura 19. a) Densidade de corrente local calculada a partir da SrEt e b) medida pela SVET.....	54
Figura 20. Representação esquemática das regiões analisadas no MFA	57
Figura 21. Ângulos de contato para o aço (em água) com as diversas concentrações de líquidos iônicos.....	62
Figura 22. Ilustração esquemática correlacionando a estrutura de [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] com características hidrofóbica/hidrofílicas.....	63
Figura 23. Medições de PCA para aço em NaCl 0,01 M na presença e ausência de (a) [m-2HEA][OI] e (b) [B-HEA][OI].....	65
Figura 24. Curvas de polarização do aço em solução de NaCl 0,01 M na ausência e presença de diferentes concentrações dos inibidores estudados (a) [B-HEA][OI] (b) [m-2HEA][OI] a 25 °C.....	69
Figura 25. Representação esquemática do efeito da adição dos líquidos iônicos como agindo como inibidores de corrosão	70
Figura 26. Comparação das correntes de corrosão dos sistemas estudados em 0,1 M NaCl na presença e ausência de líquidos iônicos como inibidores de corrosão.....	72
Figura 27. Isotermas de (a) Langmuir, (b) Frumkin, (c) Temkin para a adsorção de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] na superfície do aço em NaCl 0,01 M.....	77
Figura 28. Representação esquemática de ΔG_{ads}^0 correlacionado a mecanismos de adsorção.....	78
Figura 29. Evolução da R_p estimada por LPR com aumento do tempo para (a) 250 rpm, (b) 500 rpm, (c) 1000 rpm, (d) 2000 rpm para três sistemas, 0,01 M NaCl, 5 mM [m-2HEA][OI] +0,01 M NaCl e [B- HEA][OI] 5 mM + NaCl 0,01 M.....	80
Figura 30. (a) Potencial de circuito aberto de sistemas com 0,01 M NaCl com e sem adição de líquidos [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] (b) pH de sistemas com 0,01 M NaCl com e sem adição de líquidos [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI].....	83
Figura 31. Cronoamperimetrias em -150mV vs ECS para (a) 0,01M NaCl, 5mM [B-HEA][OI] (0,01M NaCl) e 5mM [m-2HEA][OI] (0,01M NaCl); (b) detalhe da corrente vs tempo para os sistemas contendo LIs.....	85
Figura 32. Isoterma de adsorção calculada a partir da curva de corrente versus potencial durante a polarização anódica do aço a -150 mV (ECS), na presença de 5mM de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI].....	86

Figura 33. Cronoamperometrias em -550mV vs ECS para (a) 0,01M NaCl, 5mM [B-HEA][OI] (0,01M NaCl) e 5mM [m-2HEA][OI] (0,01M NaCl).	88
Figura 34. Imagens de MEV de (a) aço limpo antes do teste de polarização e aço após os testes de polarização nos eletrólitos (b) NaCl 0,01 M, (c) NaCl 0,01 M + [m-2HEA][OI] 5 mM, (d) NaCl 0,01 M + 2,5 mM [m-2HEA][OI], (e) NaCl 0,01 M + [m-2HEA][OI] 0,5 mM, (f) NaCl 0,01 M + [B- HEA][OI] 5 mM, (g) NaCl 0,01 M + [B-HEA][OI] 2,5 mM e (h) NaCl 0,01 M + [B-HEA][OI] 0,5 mM	90
Figura 35. Topografia obtida por interferometria óptica na presença e ausência de LIs. 91	
Figura 36. Espectro de FTIR da superfície do líquido iônico e do aço [m-2HEA][OI] após o tempo de exposição em 0,01M NaCl + 5 mM [m-2HEA][OI].....	93
Figura 37. Espectro RAMAN do líquido iônico [m-2HEA][OI] e superfície de aço após tempo de exposição em 0,01M NaCl + 5 mM [m-2HEA][OI].	96
Figura 38. MFA de (a) camada adsorvida; (b) interface entre LI e substrato; (c) substrato metálico; (d) representação esquemática dos locais onde foram realizados as medidas MFA.97	
Figura 39. Mecanismo de inibição (1) Adsorção mista entre oxigênio e Fe e entre CO e Fe (2) possível quimissorção ou coordenação entre Fe e O (3) Interações laterais aumentando a hidrofobicidade.....	101
Figura 40. (a) Potencial de circuito aberto do aço na presença de [m-2HEA][OI] com diferentes concentrações de cloreto; (b) Potencial de circuito aberto do aço no sistema de controle (0,01 M NaCl).....	105
Figura 41. Curvas de polarização de sistemas com e sem [m-2HEA][OI] com diferentes concentrações de cloreto de sódio.	106
Figura 42. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,01 M NaCl (b) 0,01 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) abaixo representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.....	108
Figura 43. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,02 M NaCl (b) 0,02 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.....	109
Figura 44. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,03 M NaCl (b) 0,03 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.....	110

Figura 45. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,05 M NaCl (b) 0,05 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.....	111
Figura 46. Densidade de corrente anódica máxima observados com e sem (controle) inibidor [m- 2HEA][OI] para diferentes concentrações de cloreto de sódio.....	112
Figura 47. Espectro de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do líquido iônico [m-2HEA][OI] e superfície de aço após imersão em 5 mM [m - 2HEA] [OI] sem cloreto de sódio, assim como em 0,005 M, 0,01 M e 0,03 M de cloreto de sódio mais 5 mM [m-2HEA] [OI].....	114
Figura 48. Tipos de modos de Coordenação do carboxilato.	115
Figura 49. (a) imagem de MEV após teste SVET em 1 μ M [m-2HEA][OI], (b) mapas EDS de carbono e oxigênio e (c) mapas EDS de ferro.	117
Figura 50. Imagens MEV e quantidade de carbono, oxigênio e ferro em diferentes pontos da superfície do aço após o teste SVET com [m-2HEA][OI] e cloreto de sódio.	117
Figura 51. Ângulo de contato da água com o aço depois de 1h de imersão em a) 0.1 M HCl; b) 0,1 M HCl + 0,25 mM [m-2HEA][OI]; c) 0,1 M HCl + 0,50 mM [m-2HEA][OI]; d) 0,1 M HCl + 1,25 mM [m-2HEA][OI]; e) 0,1 M HCl + 2,50 mM [m-2HEA][OI].	121
Figura 52. Medidas de PCA para o aço em 0,1 M HCl na presença e ausência de [m-2HEA][OI].....	122
Figura 53. Curvas de polarização do aço em 0.1M HCl na presença e ausência de diferentes concentrações de [m-2HEA][OI] a 25°C.	125
Figura 54. Isoterma de Langmuir do aço carbono obtido em 0,1 M HCl com adição de várias concentrações de [m-2HEA][OI].....	128
Figura 55. Taxa de corrosão obtida por perda de massa e curvas de polarização para aço exposto solução de 0,1M HCl na presença e ausência de várias concentrações de [m-2HEA][OI].....	130
Figura 56. Registro macroscópico das amostras de perda de massa para (a) 0.1 M HCl; (b) 0.25 mM; (c) 0.50 mM; (d) 1.25 mM; (e) 2.50 mM.....	131
Figura 57. Capacitância da dupla camada (Cdl) vs potencial aplicado (vs ECS) amostra de aço imersa em 0,1 M HCl com e sem [m-2HEA][OI].	133
Figura 58. Curvas cronoamperométricas de eletrodos de aço em solução de HCl 0,1 M com injeção de 2,5 mM M-2 HELI em (a) -485 mV vs ECS e (b) -700 mV vs ECS.	136
Figura 59. Imagens de MEV de imersão em 120 h de (a) HCl 0,1 M (b) 0,25 mM (c) 0,5 mM (d) 1,25 mM (e) 2,50 mM de [m-2HEA][OI].	137

Figura 60. Imagem obtido por MEV e tabela dos resultados obtidos por EDS DA quantidade de carbono, oxigênio, nitrogênio, cloreto e ferro em diferentes pontos da superfície do aço após 120 imersão com [m-2HEA][OI].....	138
Figura 61. Topografia avaliada por interferometria óptica após 120 h de imersão em (a) HCl 0,1 M; (b) [m-2HEA][OI] 0,25 mM + HCl 0,1 M; (c) [m-2HEA][OI] 0,50 mM + HCl 0,1 M; (d) [m-2HEA][OI] 1,25 mM + HCl 0,1 M; (e) [m-2HEA][OI] 2,50 mM + HCl 0,1 M; (f) aço limpo.	139
Figura 62. Rugosidade (S_z) avaliada após 120 h de imersão para todos os sistemas estudados	140
Figura 63. Espectro Raman para o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L ⁻¹ HCl.....	141
Figura 64. Espectro Raman para amostras (a) produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L ⁻¹ HCl + 0,25 mmol.L ⁻¹ [m-2HEA][OI] (b) produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L ⁻¹ HCl + 0,5 mmol.L ⁻¹ [m-2HEA][OI] (c) para o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L ⁻¹ HCl + 1,25 mmol.L ⁻¹ [m-2HEA][OI] (d) o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L ⁻¹ HCl + 2,5 mmol.L ⁻¹ [m-2HEA][OI].	142
Figura 65. Representação esquemática do mecanismo inibidor proposto pelo [m-2HEA][OI] na superfície do aço.	144
Figura 66. (a) Curvas de polarização de sistemas contendo 0,1 N H ₂ SO ₄ , 2,5 mM [m-2HEA][OI] e cloreto; (b) Gráfico comparativo das correntes de corrosão de 0,1 N HCl, 0,1 N HCl + 2,5 mM [m-2HEA][OI], 0,1 N H ₂ SO ₄ , 0,1 N H ₂ SO ₄ + cloreto, 0,1 N H ₂ SO ₄ + 2,5 mM [m-2HEA][OI] e 0,1N H ₂ SO ₄ + 2,5 mM M -2HEAOL + cloreto.	146

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Taxa de corrosão do aço em soluções de halogênios com lítio sob diferentes condições de aeração.....	13
Tabela 2. Líquidos iônicos como inibidores de corrosão para aços em diferentes eletrolíticos, seu modo de adsorção e técnicas utilizadas para avaliação do desempenho de inibição.	31
Tabela 3. Composição química do aço utilizado no estudo.	38
Tabela 4. Estrutura do líquido iônico estudado (ORTEGA VEGA <i>et al.</i> , 2018)	38
Tabela 5. Variação esquemática do PCA e mudanças na densidade de corrente como função apenas das mudanças nas constantes de Tafel.	44
Tabela 6. Dados de pH, condutividade e oxigênio dissolvido para as soluções testadas (desvio padrão entre parênteses).....	60
Tabela 7. Parâmetros de polarização potenciodinâmica do aço-carbono na ausência e presença das LIs estudadas como inibidor de corrosão.	75
Tabela 8. Variação no número de Reynolds para várias velocidades de fluxo nos casos estudados	79
Tabela 9. Profundidade máxima de pite para diferentes soluções.	92
Tabela 10. Bandas infravermelhas características observadas em sistemas estudados ...	94
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização do aço imerso em diferentes soluções contendo cloretos de sódio e [m-2HEA] [OI].	107
Tabela 12. Dados eletroquímicos apresentados são a média de 3 medidas, os valores entre parênteses são os desvios padrões de cada medida. Os dados foram obtidos a partir das curvas de polarização para o aço na presença e ausência de [m-2HEA][OI] atuando como inibidor de corrosão.	126
Tabela 13. Valores de E_{corr} , E_{PCZ} e E_r após 1 hora de imersão registrados para aço em HCl 0,1 M com e sem [m-2HEA][OI] 2,5 mM.....	131
Tabela 14. Dados das curvas de polarização para os sistemas contendo ácido sulfúrico.	145

LISTA DE ABREVIATURAS

MFA	Microscópio de Força Atômica
ATR	Reflexão total atenuada
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em corrosão
MEV	Microscópio eletrônico que varredura
PCA	Potencial de circuito aberto
Rz	Rugosidade média aritmética dos cinco pontos de maior afastamento, acima e abaixo de uma linha média de medição
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
vol	volume
ads	adsorvido
TC	Taxa de corrosão
WE	Eletrodo de trabalho
RE	Eletrodo de referência
CE	Contra eletrodo

LISTA DE SIMBOLOS

<i>Simbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Significado</i>
a	Coeficiente de interação lateral		
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius		
%	Porcentagem	η	Eficiência de inibição
$^{\circ}$	Graus	β_a	Inclinação de Tafel curva anódica
Δ	Delta	β_c	Inclinação de Tafel curva catódica
θ	Theta (grau de cobertura)	i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
ppm	Partes por milhão	R_p	Resistência a polarização linear
μm	Micrometro		
nm	Nanômetro		
mm	Milímetro		
cm	Centímetros		
g	Gramma		
mg	Miligramma		
μg	Microgramma	J	Joule
L	Litro	kJ	Quilojoule
μL	Microlitro		
V	Volts	wt%	percentual em peso
mV	Milivolts	H	Entalpia
s	segundos	γ	Gama (tensão superficial)
min	Minutos	F	Constante de Faraday
h	Horas	ρ	Densidade
		i_{corr}^i	Densidade de corrente de corrosão com inibidor
cm^2	Centímetro quadrado		Densidade de corrente de corrosão sem inibidor
r^2	Coeficiente de correlação	i_{corr}^0	
A	Ampere		
E_{PCA}	Potencial de circuito aberto		
E_{PCZ}	Potencial de carga zero		
E_{corr}	Potencial de corrosão		
i	Densidade de corrente		
M	Molaridade		
mM	Milimolar		
rpm	Rotação por Minuto		
pH	Potencial hidrogeniônico		

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Corrosão.....	5
3.1.1. Diagrama de Pourbaix do Ferro	8
3.2. Corrosão do Ferro.....	11
3.2.1. Efeito do oxigênio dissolvido.....	13
3.2.2. Efeito de sais dissolvidos na corrosão do ferro	14
3.3. Inibidores de Corrosão.....	16
3.3.1. Inibidores anódicos.....	18
3.3.2. Inibidores catódicos.....	19
3.3.3. Inibidores de adsorção	19
3.4. Líquidos Iônicos (LIs)	21
3.4.1. Líquidos iônicos como inibidores de corrosão.....	26
3.4.2. Mecanismo de inibição de corrosão	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Preparação do substrato e Líquidos Iônicos.....	38
4.2. Eletrólitos empregados para o estudo da corrosão	38
4.2.1. Etapa I - Estudo de Funcionamento [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] como Inibidores de Corrosão para o Aço em Meio Cloretado Neutro – Mecanismos.....	39
4.2.2. Etapa II - Estudo Localizado do Comportamento Quanto a Corrosão por SVET de Aço 1010 Contendo Líquido Iônico [m-2HEA][OI] como Inibidor de Corrosão e a Influência da Concentração de Cloreto de Sódio	40
4.2.3. Etapa III - Desempenho de Líquido Iônico Oleato de N-Metil-2-Hidroxietilamônio como Inibidor de Corrosão para Aço-Carbono em Ácido Clorídrico	40
4.3. Caracterização Físico-Química	40
4.3.1. pH e condutividade.....	41

4.3.2.	O ₂ dissolvido	41
4.3.3.	Molhabilidade.....	41
4.4.	Medidas Eletroquímicas.....	42
4.4.1.	Potencial de Circuito Aberto – PCA (<i>Open Circuit Potential – OCP</i>).....	43
4.4.2.	Curvas Polarização Potenciodinâmica.....	45
4.4.3.	Resistência de polarização linear acoplado a módulo de eletrodo rotativo	46
4.4.4.	Cronoamperometrias.....	47
4.4.5.	Imersão por longo período	48
4.4.6.	Potencial de carga zero (PCZ).....	48
4.5.	Perda de massa	50
4.6.	Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura - TEVV (<i>SVET - Scanning Vibrating Electrode Technique</i>)	50
4.7.	Caracterização superficial	56
4.7.1.	Microscopia Eletrônico de varredura (MEV-EDS).....	56
4.7.2.	Interferometria óptica	56
4.7.3.	Microscopia MFA (Microscopia de Força Atômica)	56
4.7.4.	Espectroscopia Raman.....	57
4.7.5.	Espectroscopia FTIR ATR.....	57
5.	Etapa I - ESTUDO DE ATIVIDADE [m-2HEA][OI] E [B-HEA][OI] COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO EM MEIO CLORETADO NEUTRO – MECANISMOS.....	59
5.1.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	60
5.1.1.	Características das soluções	60
5.1.2.	Medidas de PCA - Potencial de circuito aberto	64
5.1.3.	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	67
5.1.4.	Isotermas de adsorção e cálculos termodinâmicos	76
5.1.5.	Resistência de polarização	78
5.1.6.	Medidas de potencial de circuito aberto e pH em longos períodos.....	80
5.1.7.	Cronoamperometrias.....	83

5.1.8.	Análise superficial	88
5.1.9.	Espectroscopia FTIR	92
5.1.10.	Espectroscopia RAMAN	95
5.1.11.	Microscopia MFA (Microscopia de Força Atômica).....	96
5.1.12.	Mecanismo de Inibição.....	97
5.2.	Conclusões Parciais	102
6.	Etapa II - ESTUDO LOCALIZADO DO COMPORTAMENTO QUANTO A CORROSÃO POR SVET DE AÇO 1010 CONTENDO LÍQUIDO IÔNICO [m-2HEA] [OI] COMO INIBIDOR DE CORROSÃO E A INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO.....	103
6.1.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
6.1.1.	PCA (Potencial de Circuito aberto).....	104
6.1.2.	Curvas de polarização	105
6.1.3.	SVET	107
6.1.4.	Análise FTIR.....	112
6.1.5.	MEV/EDS	116
6.2.	Conclusões parciais	117
7.	Etapa III - DESEMPENHO DE LÍQUIDO IÔNICO OLEATO DE N-METIL-2- HIDROXIETILAMÔNIO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA AÇO-CARBONO EM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	119
7.1.	Resultados e discussão.....	120
7.1.1.	Medidas de ângulo de contato.....	120
7.1.2.	Medidas de potencial de circuito aberto (PCA)	121
7.1.3.	Curvas de Polarização potenciodinâmicas.....	123
7.1.4.	Isotermas de adsorção e cálculos termodinâmicos.....	127
7.1.5.	Medidas de perda de massa.....	129
7.1.6.	Potencial de carga zero (PCZ).....	131
7.1.7.	Cronoamperometria	134
7.1.8.	Análise superficial	136

7.1.9.	Espectroscopia Raman.....	140
7.1.10.	Mecanismo de inibição.....	143
7.1.11.	Papel do cloreto na inibição da corrosão.....	144
7.1.12.	Conclusões Parciais.....	147
8.	CONCLUSÕES.....	148
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	150
10.	PUBLICAÇÕES QUE ESTE ESTUDO GEROU	151
11.	REFERÊNCIAS.....	152

1. INTRODUÇÃO

As aplicações do aço são tão amplas devido as suas propriedades mecânicas e versatilidade de composição química possíveis, destacando-se máquina de manufatura, indústria automobilística, equipamentos cirúrgicos, cascos de grandes navios. Processos industriais tais como operações de limpeza ácida, decapagem, descalcificação e perfuração na exploração de petróleo e gás usam soluções ácidas e boa parte dessas estruturas são constituídas de aço que, por estarem nesses ambientes, são mais suscetíveis à corrosão, podendo falhar de maneira crítica (SWATHI; ALVA; SAMSHUDDIN, 2017; YANG; LIU; CHEN, 2018). Estima-se que 20% do aço que é produzido seja destinado a reposição de partes de equipamentos danificados por corrosão entre outras manutenções (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

De acordo com a Corrosion Control, [s.d.] e Mccafferty (2010), os Estados Unidos perderam em custos diretos com a corrosão US\$276 bilhões de dólares em 2001, representando 3% do seu PIB; em 2011 estes custos foram estimados em US\$2,2 trilhões de dólares (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a), já no Brasil de acordo com ABRACO, [s.d.] e Gentil (2003) os custos com a corrosão em 2015 superam os R\$ 236 bilhões de reais, sendo este montante equivalente a 4% do PIB do país.

Neste sentido existem algumas razões para se estudar a corrosão, sendo que estas são baseadas em problemas técnicos, sociais e econômicos, (i) vida humana e segurança (ii) o custo da corrosão (iii) e a conservação dos materiais. Pautado nestes 3 pilares a comunidade científica entre outras instituições vem desenvolvendo métodos de proteção contra a corrosão dentre os quais, o uso de inibidores de corrosão é um recurso muito utilizado. Trata-se de uma substância que quando adicionada em pequenos teores a um meio agressivo, retarda as reações que ocasionam a corrosão. Existem vários mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão, mas pode-se sintetizar que os mesmos formam uma barreira ou filme na superfície do material que elimina ou atenua as reações de corrosão (alterando o comportamento anódico/catódico, reduzindo a difusão dos íons para a superfície metálica, ou aumentando a resistência elétrica da superfície) (MCCAFFERTY, 2010; OBOT *et al.*, 2017; RAJA; SETHURAMAN, 2008; ROBERGE, 1999; SANTOS, 2015).

Buscando novas substâncias, mais eficientes e possivelmente menos tóxicas como inibidores de corrosão, tem ocorrido um crescimento expressivo nas pesquisas nesse meio que buscam atender as demandas e regulamentações vigentes. Nesse sentido, o uso de extratos de

partes de plantas, como folhas, cascas, sementes, frutos e raízes, tem sido reportado como fontes ambientalmente sustentáveis e renováveis, com riqueza de compostos químicos que tem potencial de agir como inibidores de corrosão. No entanto estes processos são trabalhosos e caros, bem como demorados. Além disso, esse tipo de extração exige uma quantidade relativamente grande de solventes orgânicos que podem afetar adversamente o meio ambiente e os seres vivos. (ABDEL-GABER *et al.*, 2006; DEYAB *et al.*, 2017; GUO; ZHU; ZHANG, 2015; VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a).

Portanto, há necessidade de se desenvolver inibidores de corrosão por meio de um projeto adequado de síntese que possa ser alcançado usando materiais iniciais baratos, podendo estes serem amigáveis ao meio ambiente com sínteses simples e potencialmente pouco danosos ao meio ambiente. Por definição, os líquidos iônicos (LIs) são materiais que são compostos principalmente por sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C. Estes também podem ser caracterizados por possuírem pressão de vapor extremamente baixa, ter baixa toxicidade e não serem inflamáveis. As propriedades dos líquidos iônicos são modificadas de acordo com a necessidade, através da seleção adequada de cátions e ânions. Esta pode ser considerada a maior vantagem dos líquidos iônicos; projetar LIs com propriedades específicas, tornando-os promissores para o uso como inibidores de corrosão (OHNO, 2005; VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a).

O ineditismo do presente trabalho está em se testar o caráter inibidor de dois líquidos iônicos (oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio [m-2HEA][OI] e oleato de bis- 2-hidroxietilamônio [B-HEA][OI]) como inibidores de corrosão para o aço, assim como descrever mecanismos de atuação dos mesmos, nunca antes reportados na literatura. Também faz-se inédito o uso da técnica SVET para a descrever os mecanismos de atuação localizados do [m-2HEA][OI] como inibidor de corrosão para o aço.

Nesse sentido, no presente trabalho líquidos iônicos obtidos a partir de ácidos carboxílicos e aminas foram estudados como inibidores de corrosão para o aço AISI 1010. O objetivo deste trabalho de pesquisa foi caracterizar estes líquidos iônicos ([m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI]) como inibidores de corrosão para o aço AISI 1010 em diversos meios. Para isso foram utilizadas técnicas gravimétricas (perda de massa), técnicas eletroquímicas globais (polarização linear, cronoamperometria, potencial de carga zero) e locais (SVET), análise morfológica por meio de microscopia (eletrônica de varredura) , interferometria, e análise de grupos funcionais do inibidor por meio de FTIR (*Fourier Transform infrared*), e Raman, ângulo de contato

perfazendo a análise de moléculas até então não reportados pela literatura com a finalidade de uso como inibidores de corrosão. Os estudos mais aprofundados foram realizados apenas no LI que apresentou resultados mais promissores ([m-2HEA][OI]), visando transferência tecnológica.

O estudo foi dividido em três etapas onde em uma primeira etapa foi realizado o estudo de funcionamento do [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] como inibidores de corrosão para o aço em meio cloretado neutro. Na segunda etapa aconteceu um aprofundamento da pesquisa através do estudo localizado do comportamento quanto a corrosão por SVET de Aço 1010 contendo [m-2HEA][OI] como inibidor de corrosão e a influência da concentração de cloreto de sódio. Na etapa final foi avaliado o desempenho de líquido Iônico Oleato de N-Metil-2-Hidroxietilamônio como inibidor de corrosão para aço-carbono em Ácido Clorídrico

2. OBJETIVOS

Identificar a inibição da corrosão do aço-carbono AISI 1010 por líquidos iônicos próticos e propor mecanismos de inibição em função de suas estruturas moleculares.

Objetivos Específicos

- Caracterizar o caráter e efeito inibidor de dois LIs derivados de duas aminas secundárias (N-metil-2-hidroxietilamina e bis-2-hidroxietilamina) e ácido oleico, oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio [m-2HEA][OI] e oleato de bis-2hidroxietilamônio [B-HEA][OI] no aço AISI 1010 em soluções aquosas neutras de 0,01 M NaCl.
- Avaliar o efeito da concentração do [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] no que se refere a eficiência de inibição.
- Avaliar como as condições hidrodinâmicas da solução influenciam o comportamento de corrosão do aço na presença e ausência dos LIs.
- Caracterizar através de SVET mecanismo de atuação do [m-2HEA][OI] a nível local, como inibidor de corrosão para aço em meio cloretado.
- Identificar a influência da concentração de cloreto de sódio na atuação do [m-2HEA][OI] como inibidor de corrosão.
- Avaliar o caráter inibidor de corrosão do líquido iônico prótico de oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][OI]) no aço em solução de 0,1 mol HCl

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

De acordo com a definição da IUPAC, a corrosão é uma reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica, polímero) com o meio que o circunda resultando no consumo ou na dissolução do material (HEUSLER, 1990). O termo é mais usado para materiais metálicos. (MCCAFFERTY, 2010; UHLIG, 2000). que podem apresentar alterações indesejáveis além da perda de massa, como variações químicas, modificações estruturais, perda de elasticidade, ductilidade (GENTIL, 2003). A corrosão tem despertado o interesse de muitos setores., pois em uma sociedade moderna, não se pode tolerar grandes falhas de corrosão, especialmente aquelas que envolvem acidentes com humanos, mortes, desligamentos não programados e contaminação ambiental. Por esta razão, esforços consideráveis são gastos no controle de corrosão. A corrosão pode resultar em falhas de infraestrutura de plantas industriais, gerando danos em termos de produtos perdidos ou contaminados, danos ambientais e, eventualmente, onerosas em termos de segurança humana. As decisões sobre a futura integridade de uma estrutura ou seus componentes dependem de uma avaliação precisa das condições que afetam a corrosão (GROSSER, 2015; ROBERGE, 1999).

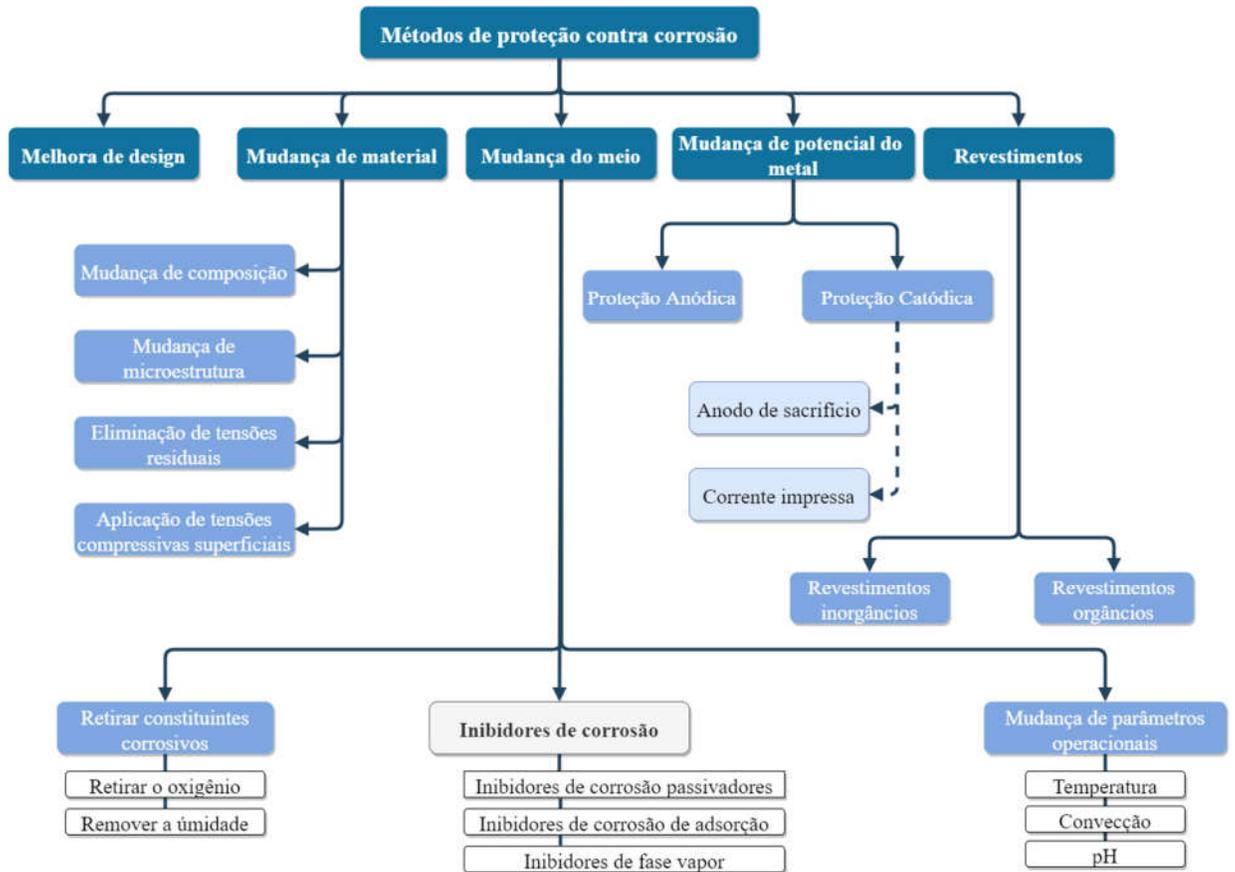
Recentemente uma investigação mais detalhada da NACE sobre o custo da corrosão está disponível segundo o qual o custo anual global de corrosão é de aproximadamente US\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4% do PIB mundial (ANNUAL GLOBAL COST OF CORROSION: \$2.5 TRILLION | ENGINEERING360, [s. d.]; THE HIGH COST OF CORROSION - MINTEK | MINTEK, [s. d.]). Na Índia, o custo anual de corrosão é superior a US \$ 100 bilhões, enquanto na África do Sul, o custo direto de corrosão é estimado em cerca de US \$ 9,6 bilhões (ANNUAL GLOBAL COST OF CORROSION: \$2.5 TRILLION | ENGINEERING360, [s. d.]; THE HIGH COST OF CORROSION - MINTEK | MINTEK, [s. d.]). Já no Brasil de acordo com ABRACO, [s.d.] e Gentil, (2003) os custos com a corrosão em 2015 superam os R\$ 236 bilhões de reais, sendo este montante de 4% do PIB do país.

Pode ser maximizada a economia com gastos relativos a corrosão de 15 % (US\$ 375 bilhões) para 35 % (US\$ 875 bilhões) através aplicação adequada dos métodos existentes de prevenção de corrosão, ou seja, usando estratégias tecnológicas lançando mão de vários métodos de proteção contra corrosão, tais como melhoria de ligas e materiais, controle de processos, revestimentos (metálicos ou não), alterações de *design*, proteção catódica e anódica

e inibidores de corrosão (AL-OTAIBI *et al.*, 2014; BARDAL, 2004; PORTELLA *et al.*, 2006; UMOREN *et al.*, 2016).

Um diagrama de fluxo das medidas de proteção contra corrosão disponíveis é mostrado na Figura 1. Vários métodos de proteção contra a corrosão foram desenvolvidos entre os quais o uso de inibidores de corrosão sintéticos é um dos mais usados, devido a sua rentabilidade e facilidade de aplicação na indústria (DE SOUZA *et al.*, 2016; NGUYEN THUY *et al.*, 2016; ZAKARIA *et al.*, 2016)

Figura 1. Métodos disponíveis de proteção contra corrosão metálica



Adaptado de (VERMA; EBENSO; QURAISHI, 2017a)

O uso de inibidores de corrosão constitui uma das formas mais econômicas para mitigar a taxa de corrosão, proteger as superfícies metálicas contra corrosão e preservar instalações industriais. Apesar de muitos compostos inorgânicos, orgânicos e poliméricos terem demonstrado bons desempenhos como inibidores de corrosão para diferentes metais e ligas, muitos desses compostos são tóxicos e não cumprem completamente os requisitos impostos pelos padrões de proteção ambiental. A nova geração de regulamentos ambientais exige a substituição de produtos químicos tóxicos pelos chamados "produtos químicos verdes". A escolha final do inibidor para uma aplicação específica é limitada por vários fatores, incluindo o aumento da conscientização ambiental e a necessidade de promover processos ecológicos, juntamente com a especificidade de ação da maioria dos inibidores, o que muitas vezes requer a ação combinada dos compostos para alcançar inibição de corrosão eficaz. Pontuados tais aspectos, nos últimos anos, pesquisadores desta área fizeram grandes esforços para desenvolver novos inibidores de corrosão levando em consideração todos esses aspectos

(ALIOFKHAZRAEI, 2014; BANERJEE; SRIVASTAVA; SINGH, 2012; SOUZA; SPINELLI, 2009).

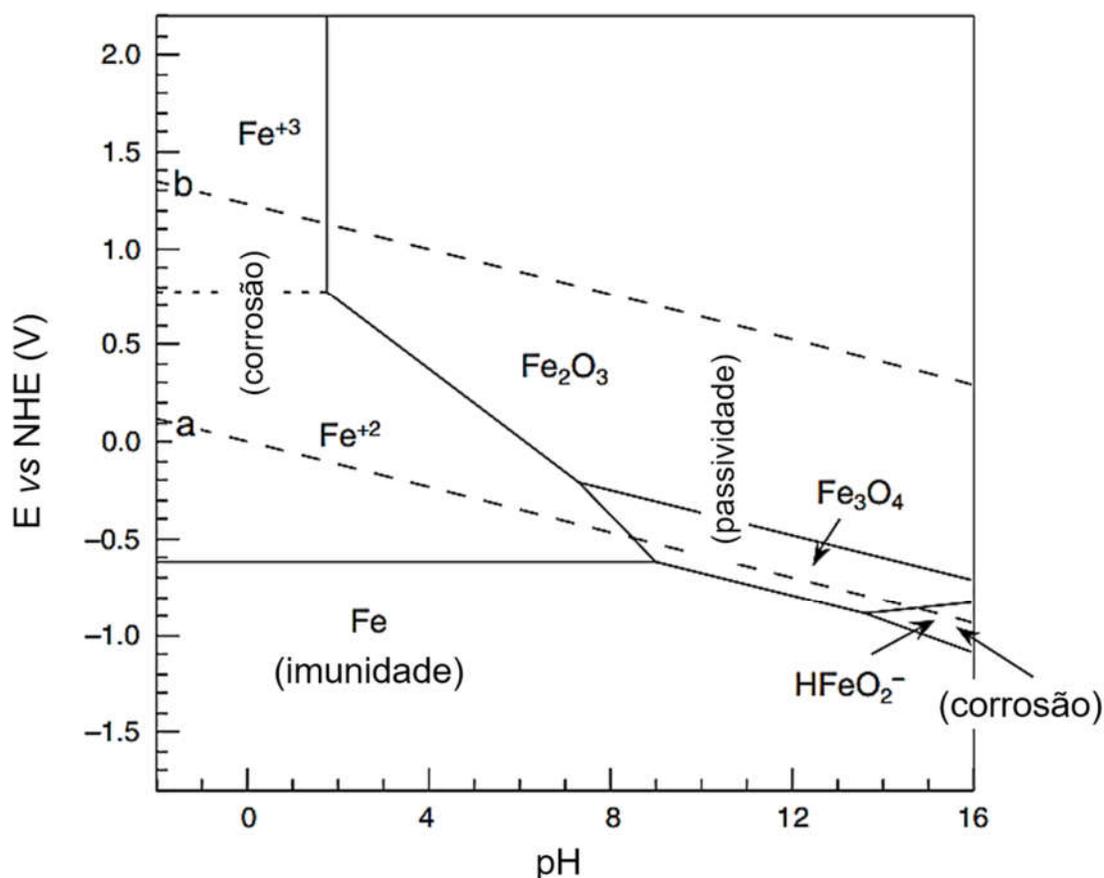
3.1.1. Diagrama de Pourbaix do Ferro

É sabido que pode-se organizar a base de dados termodinâmica para todos os processos químicos e eletroquímicos possíveis durante a corrosão de um metal, em meio aquoso, prevendo assim o comportamento dele em determinadas condições de pH e potencial de eletrodo (para dada temperatura). Pode-se representar os resultados na forma de gráficos, em geral do potencial do eletrodo vs pH, os quais indicam certas regiões de potencial e pH onde o metal sofre corrosão e outras regiões onde o metal é protegido contra a corrosão. Tais diagramas são chamados de “diagramas de Pourbaix”, ou “diagramas de equilíbrio”, porque se aplicam a condições em que o metal está em equilíbrio termodinâmico com ambiente ao qual está exposto (POURBAIX, 1972, 1974).

Apesar de úteis para fornecerem uma boa ideia inicial de um sistema a ser estudado, o fato de que a cinética nem sempre permite o alcance das condições de equilíbrio previstas pelos diagramas, esses devem ser analisados com muito cuidado, pois não levam em consideração particularidades de condições reais, como por exemplo, a presença de íons agressivos (cloretos, sulfatos), oxigênio dissolvido, alterações de temperatura e alterações de condições de convecção (POURBAIX, 1972, 1974).

Na Figura 2 é apresentado o diagrama de Pourbaix para o ferro (considerando equilíbrio com 10^{-6} M de íons de ferro) em água a 25°C. Pode-se observar uma região de imunidade em potenciais catódicos (usualmente utilizados em proteção catódica), para pH baixos observa-se uma ampla região onde o ferro sofre corrosão. Já para pHs neutros e básicos o ferro apresenta dois tipos de passividade, um sob a forma de hematita (Fe_2O_3) e outro sob a forma de magnetita (Fe_3O_4). Vale ressaltar que o diagrama é teórico e assume que todos os óxidos e sais não solúveis são aderentes e protetores; que no caso do ferro, não se confirma, pois a hematita e magnetita apesar de insolúveis em água, não são protetores na maior parte das suas ocorrências (ZOU; WANG; ZHENG, 2011).

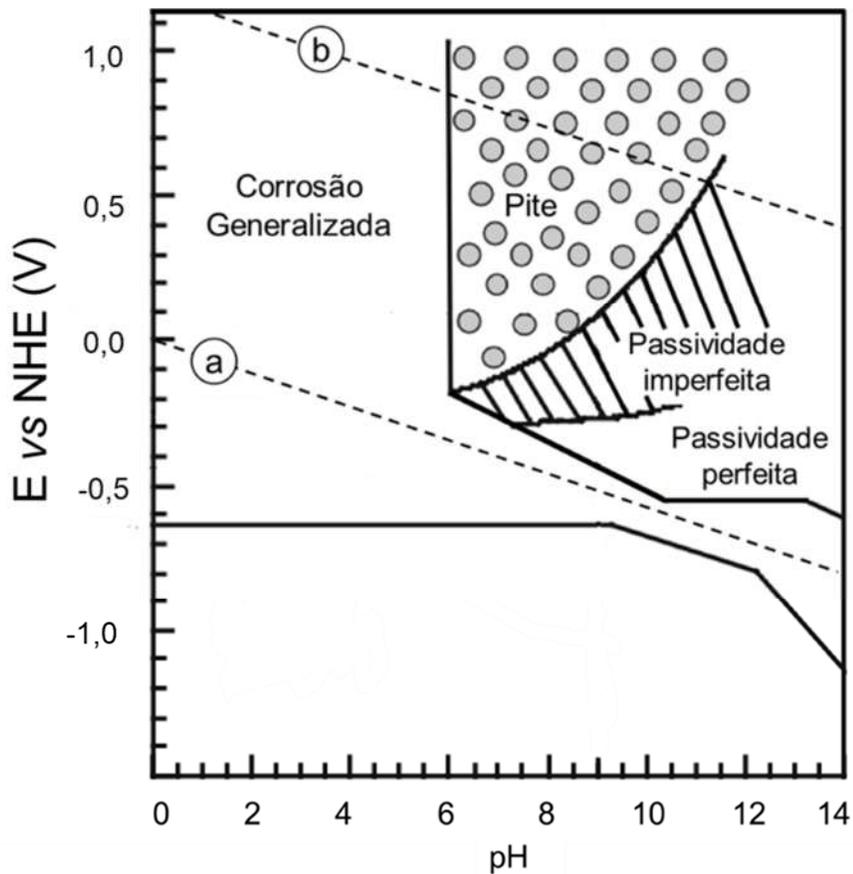
Figura 2. Diagrama teórico de Pourbaix para o ferro em água a 25°C. As linhas representam uma concentração de 10^{-6} M de íons de ferro.



Adaptado de (MCCAFFERTY, 2010, p. 104)

A fim de se conhecer a influência do íons cloreto sobre desvios no diagrama de equilíbrio do ferro, Pourbaix, (1972) desenvolveu um diagrama experimental, representado na Figura 3. Este diagrama é de singular interesse para este trabalho de pesquisa, pois um dos sistemas estudados é muito similar ao estudado por Pourbaix. Nota-se que o íon cloreto em concentração de 0,01M não altera muito as características do diagrama teórico, exceto por apresentar uma região de passividade imperfeita, ter-se a confirmação de uma região de passividade e desenvolver corrosão por pites em determinada faixa de pH e potencial de eletrodo. Esta última característica é muito importante, haja visto que normalmente espera-se corrosão generalizada no ferro, que de certa forma é fácil de se monitorar. Já a corrosão por pites, em geral é muito mais danosa às estruturas metálicas.

Figura 3. Diagrama de Pourbaix experimental para o ferro em 0,01M NaCl a 25°C.



Adaptado de (POURBAIX, 1972)

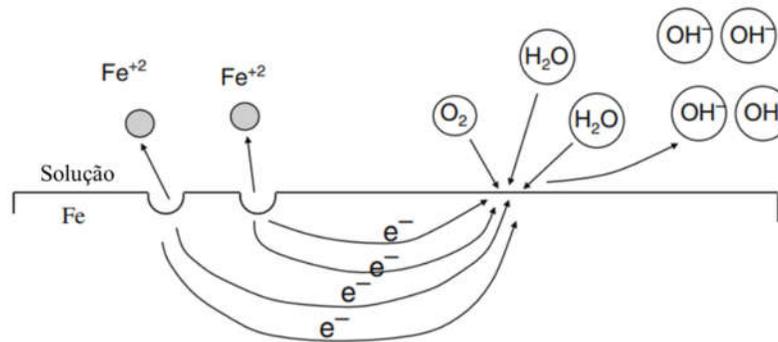
Evidentemente, outras características como estrutura cristalina, condição superficial, a presença de oxigênio, os sais dissolvidos, umidade, poluentes, ambiente e temperatura afetam a suscetibilidade a corrosão do aço e a forma como essa irá se desenvolver (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017). Os íons cloreto e sulfato afetam adversamente a resistência à corrosão da maioria dos metais e a presença de 100 ppm de íons cloreto na água já pode causar corrosão por pite no aço (NIU; NAKADA, 2015), quebrando o filme passivo em certos pontos críticos da superfície do metal facilitando a corrosão (ALOYSIUS *et al.*, 2018).

3.2. Corrosão do Ferro

A corrosão em meio aquoso é um processo eletroquímico. Ou seja, a corrosão normalmente não acontece por uma reação química direta do metal com o meio que o circunda, mas sim uma reação eletroquímica envolvendo a reação de duas meia-células.

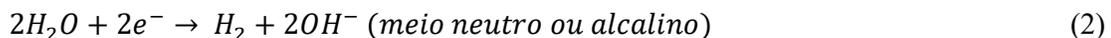
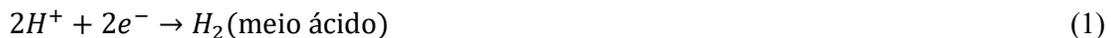
Em uma superfície livre, defeitos e heterogeneidades geram micro regiões com diferentes potenciais eletroquímicos, que por sua vez, geram micro regiões anódicas e catódicas. A Figura 4 representa um exemplo de como essa interação pode acontecer com o ferro em meio neutro aerado.

Figura 4. Representação esquemática da corrosão do ferro em meio neutro aerado.

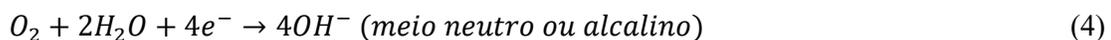
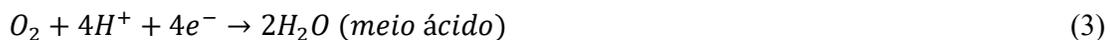


Adaptado de (MCCAFFERTY, 2010)

As semi-reações anódicas e catódicas irão influenciar no processo corrosivo dos materiais. Em meios aquosos as reações catódicas mais comuns são as equações (1) e (2) (WEST, 1970):



Reações catódicas de redução de oxigênio dissolvido, equações (3) e (4):



A reação anódica do ferro pode ser representada simplificada pela equação (5):



Ou pela equação (6):

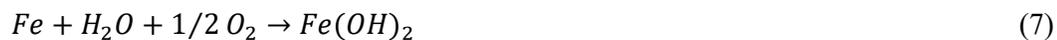


Uma das maneiras que o ferro pode corroer, discutida por Revie (2008), mostra os íons metálicos passando para a solução nas áreas anódicas, como representado pela equação (5), em uma quantidade eletroquimicamente equivalente à reação nas áreas catódicas. A reação anódica é rápida na maioria dos meios, como evidenciado pela pequena polarização apresentada pelo ferro quando é feito anodo empregando uma corrente externa. Portanto, quando o ferro corrói, a taxa de corrosão é geralmente controlada pela reação catódica, que é muito mais lenta (controle catódico).

Em soluções desaeradas e em meio ácido, a reação catódica é representada pela equação (1 e/ou 2). Esta reação prossegue rapidamente em meios ácidos; conforme o pH diminui, o potencial de equilíbrio do eletrodo de hidrogênio se torna mais positivo; a diferença de potencial entre as reações anódicas e catódicas se torna maior e a corrente de corrosão resultante aumenta. Por outro lado, esta reação prossegue lentamente em meio aquoso alcalino ou neutro. A taxa de corrosão do ferro em água desaerada à temperatura ambiente, por exemplo, é menor que 0,005 mm/ano (REVIE, 2008, p. 116).

A reação catódica em meio ácido pode ser acelerada pelo oxigênio dissolvido de acordo com a reação representado pela equação (3), um processo chamado despolarização. O oxigênio dissolvido reage com os átomos de hidrogênio adsorvidos aleatoriamente na superfície do ferro, independentemente da presença ou ausência de impurezas no metal. A reação de oxidação prossegue tão rapidamente quanto o oxigênio atinge a superfície do metal.

Somando estas reações obtém-se a reação representada pela equação (7):



Óxido ferroso hidratado ($FeO \cdot nH_2O$) ou hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$] compõem a camada barreira de difusão próxima à superfície do ferro através da qual o O_2 deve difundir. O pH da solução saturada de $Fe(OH)_2$ é de cerca de 9,5, de modo que na superfície do ferro, a solução aerada é sempre alcalina. A cor de $Fe(OH)_2$, embora branca quando a substância é pura, a cor pode ir do verde ao preto esverdeado por causa da oxidação incipiente pelo ar. Na superfície externa do filme de óxido, o acesso ao oxigênio dissolvido converte o óxido ferroso em óxido férrico hidratado ou hidróxido férrico, de acordo com a equação (8):



O óxido férrico hidratado é de cor laranja a marrom avermelhado e corresponde à maior parte da ferrugem comum, devido a sua menor energia livre de formação. Solução de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturado tem pH quase neutro. Magnetita hidratada, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, forma frequentemente uma camada intermediária preta entre a hematita hidratada. Portanto, os filmes de ferrugem normalmente consistem em três camadas de óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação.

Esta é uma das maneiras propostas para o ferro corroer, em uma dada condição. Muitos mecanismos de corrosão podem ser possíveis, dependendo do meio e outras condições.

3.2.1. Efeito do oxigênio dissolvido

Até meados de 1920 não se estudava a influência do oxigênio dissolvido no comportamento eletroquímico dos metais, já que a atenção era toda voltada para efeitos de halogênios.

Em um estudo sobre a corrosão do aço em soluções de LiCl, LiBr e LiI, concluiu-se que os principais efeitos eram devido a solubilidade do oxigênio nos eletrólitos ao invés da natureza do ânion. Os dados reportados na Tabela 1 mostram resultados onde apenas a concentração de gás é alterada. Nas soluções onde o oxigênio foi injetado, a taxa de corrosão do ferro aumentou num fator de 32 (LiCl), 23 (LiBr), e 36 (LiI) comparado as soluções sem fluxo de gás. O borbulhamento de hidrogênio devido ao efeito de retirada do oxigênio diminuiu a taxa de corrosão 3-4 vezes comparado às amostras de controle (FOLEY, 1970).

Tabela 1. Taxa de corrosão do aço em soluções de halogênios com lítio sob diferentes condições de aeração

Substância	Taxa de corrosão ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{ h}$) em solução		
	Controle	Aeração com O_2	Borbulhamento com H_2
LiCl	0,032	1,014	0,008
LiBr	0,033	0,768	0,012
LiI	0,037	1,32	0,008

Adaptado de (FOLEY, 1970).

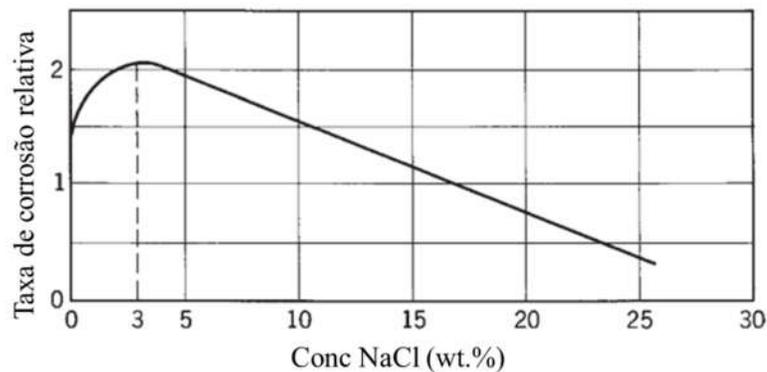
A partir destas observações e outras reportadas na literatura, foi demonstrado amplamente que, em eletrólitos neutros e em temperaturas até 80°C , o oxigênio possui grande influência na corrosão do ferro. Isso, é claro, torna mais difícil avaliar outros efeitos físicos e químicos. Além disso, outros efeitos estão relacionados ao oxigênio. Por exemplo, efeitos de temperatura e

concentração precisam ser examinados com atenção em relação à solubilidade de oxigênio no eletrólito sob condições específicas (FOLEY, 1970).

3.2.2. Efeito de sais dissolvidos na corrosão do ferro

O efeito da concentração de cloreto de sódio na corrosão do ferro em solução aerada a temperatura ambiente é mostrado na Figura 5. A taxa de corrosão primeiro aumenta com a concentração de sal e depois diminui, com o valor caindo abaixo da água destilada quando a saturação é alcançada (26 % NaCl).

Figura 5. Efeito da concentração de cloreto de sódio na corrosão do ferro em soluções aeradas, temperatura ambiente



Adaptado de (REVIE, 2008, p. 132)

Como a despolarização do oxigênio controla a taxa em toda a faixa de concentração de cloreto de sódio, é importante entender por que a taxa aumenta primeiro, atingindo um máximo em cerca de 3% de NaCl (concentração da água do mar) e depois diminui. A solubilidade do oxigênio na água diminui continuamente com o aumento da concentração de cloreto de sódio, explicando as menores taxas de corrosão nas maiores concentrações de cloreto de sódio. O aumento inicial parece estar relacionado a uma mudança na natureza protetora do filme do produto de corrosão, que atua como barreira de difusão para o prosseguimento do processo corrosivo. Em água destilada com baixa condutividade, ânodos e cátodos estão localizados relativamente próximos uns dos outros. Consequentemente, os íons OH^- formados nos catodos de acordo com a equação (19):



estão sempre próximos aos íons Fe^{2+} formados em ânodos próximos, resultando em um filme de $Fe(OH)_2$ adjacente e aderente à superfície do metal. Este filme atua como um filme de barreira de difusão.

Nas soluções de cloreto de sódio, por outro lado, a condutividade é maior; portanto, ânodos e cátodos adicionais podem operar muito mais longe um do outro (FOLEY, 1970). Em tais cátodos, o OH^- não reage imediatamente com o Fe^{2+} formado nos ânodos; em vez disso, essas substâncias se difundem na solução e reagem para formar $Fe(OH)_2$ longe da superfície do metal. Qualquer $Fe(OH)_2$ assim formado não fornece uma camada de barreira protetora na superfície do metal. Assim, o ferro corrói mais rapidamente em solução diluída de cloreto de sódio, porque mais oxigênio dissolvido pode atingir áreas catódicas. Acima de 3% de NaCl, a diminuição da solubilidade do oxigênio torna-se mais importante do que qualquer alteração na camada de barreira à difusão; portanto, a taxa de corrosão diminui (REVIE, 2008, p. 131).

Naturalmente esta abordagem é simplificada e resumida. O efeito de diversos sais (com halogênios ou não) na corrosão do ferro é alvo de muito estudo ao longo dos anos, sem uma concordância plena de distintos autores.

Kabanov, Burstein e Frumkin, 1947 afirmam que os íons Cl^- permitem (facilitam) a formação de Fe^{2+} , mas não participam efetivamente das reações eletroquímicas, ou seja o ferro iria corroer pelos mesmo mecanismos que já corrói.

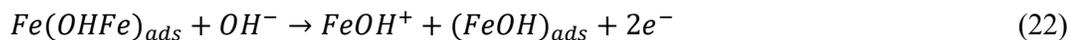
Lorenz, 1965 propõe em seus estudos que o efeito da adsorção do íon cloreto na dissolução anódica do ferro envolve uma adsorção competitiva das moléculas de água, OH^- e Cl^- . A descrição de Lorenz em seu estudo sobre o efeito dos íons halogênios na dissolução de ferro puro em ácido sulfúrico é similar e bem aceita com a de outros autores que atribuem uma contribuição significativa da adsorção. Lorenz também propõe um mecanismo de atuação destes halogênios. Um passo rápido, equação (20):



Seguido de um passo lento, eq (21):



E o passo determinante, eq (22):



E um passo rápido, eq (23):



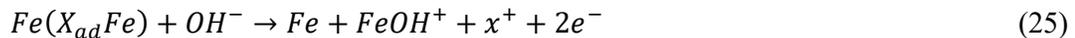
Em pH menores que 1,5-2, existe um notável efeito inibitório dos íons halogênios porque os íons Cl^- são adsorvidos e bloqueiam a reação catalítica, então a reação precisa acontecer conforme indicado abaixo, eq (24):



Lorenz obteve corrente/potenciais estáveis para o sistema representado abaixo:



Para x até 10^{-2} , não foi observado efeito do Cl^- . De 10^{-1} até 2 mols KCl , as curvas potencial/corrente deram inclinações diferentes (59 mV/dec) em vez de 33 mV/dec. O processo competitivo foi postulado como sendo, eq (25):



Desta maneira, em altas concentrações de halogênios, um mecanismo diferente pode estar envolvido. Existe uma reconhecida importância da desorção dos íons halogênios envolvidos nessas condições (LORENZ, 1965).

3.3. Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas (geralmente em pequenas quantidades) a uma solução potencialmente agressiva, aumentam a resistência à corrosão do metal. Os inibidores de corrosão modificam as reações eletroquímicas através de sua ação no eletrólito na interface metal/eletrólito, dificultando e/ou reduzindo a velocidade de reação anódica (inibidores anódicos), catódica (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). De forma geral os inibidores se caracterizam pela capacidade de bloquear/alterar o circuito eletroquímico formado pelo sistema agressivo (ALMEIDA, 2012; CARDOSO, 2005; MCCAFFERTY, 2010).

Os inibidores de corrosão possuem uma vasta aplicação nos mais diversos setores da indústria mundial, destacando-se aplicações na indústria de óleo e gás (principalmente na etapa de perfuração ácida), unidades de refino, em minerodutos, na decapagem ácida, na indústria química, no setor da construção civil (no reforço na resistência à corrosão de aço que compõe

o concreto), em sistemas de refrigeração e no setor de autopeças (ALMEIDA, 2012; RAJA; SETHURAMAN, 2008; SASTRI, 2012). Estudos recentes estimam que a demanda dos EUA para inibidores de corrosão aumentará 4,1% ao ano, ou seja, para US \$ 2,5 bilhões em 2017. Em 2012, foi estimado que a demanda do mercado de inibidores foi dividida em 26,6% para refinação de petróleo, 16,9% de serviços públicos, 16,7% de gás e produção de petróleo, 15,3% de produtos químicos, 9,5% de metais, 7,1% de polpa e papel e 8,0% outros (ALIOFKHAZRAEI, 2014; FINISHING, [s. d.]).

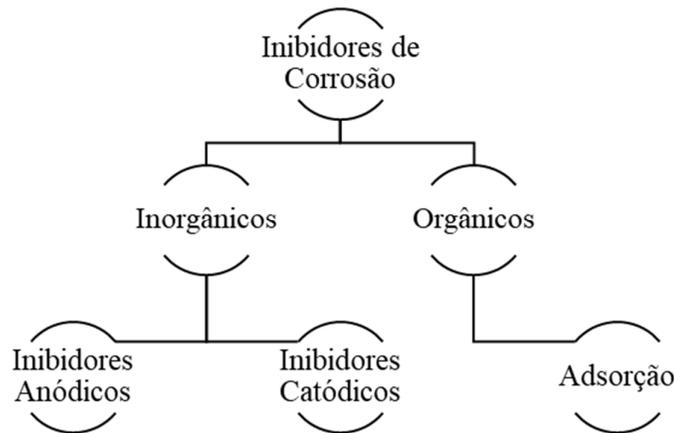
Inibidores apresentam vantagens como aplicação *in-situ* sem causar qualquer alteração significativa no processo ao qual são aplicados. No entanto, existem algumas considerações a se fazer na escolha no inibidor de corrosão (RAJA; SETHURAMAN, 2008):

- O custo do inibidor pode ser muito alto quando o material envolvido é caro ou quando a quantidade necessária é grande.
- A toxicidade do inibidor pode colocar em perigo a saúde humana ou de animais em geral.
- A disponibilidade do inibidor determinará a sua seleção e se a disponibilidade for baixa, o inibidor torna-se frequentemente caro.
- E, não menos importante, deve possuir potencial ecologicamente sustentável (*environment friendliness*).

Existem ainda outros fatores a se considerar. O sucesso na aplicação de um inibidor de corrosão segue de uma avaliação prévia do sistema a se inibir, quando a temperatura, metal, faixa de concentração, condições de convecção, toxicidade e danos ambientais são analisados (FREIRE, 2005; GENTIL, 2003). Atualmente, devido a mudanças no mercado de inibidores de corrosão, alguns deles estão sendo inutilizados. Isso é devido à alta toxicidade dos compostos de cromato, fosfato e arsênico, relacionados a vários problemas ambientais e de saúde. Dessa forma, foram impostas leis internacionais rigorosas no que diz respeito ao uso de substâncias contendo tais formulações. A restrição do uso destes inibidores alavancou a necessidade de desenvolvimento de outros que sejam igualmente efetivos sem apresentar os efeitos tóxicos que restringem o uso dos anteriores (SAJI, 2010; SAXENA *et al.*, 2018).

Os inibidores podem ser classificados de acordo com sua composição (orgânicos ou inorgânicos) e mecanismo de ação (anódicos, catódicos e de adsorção). Uma classificação simplificada é apresentada na Figura 6 (ALIOFKHAZRAEI, 2014; MENEZES, 2007).

Figura 6. Classificação dos inibidores de corrosão.



Fonte: Adaptado de (ALIOFKHAZRAEI, 2014).

3.3.1. Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos evidentemente interferem no processo anódico de corrosão por diversos mecanismos. Essas substâncias atuam nos sítios anódicos e reduzem a área anódica, geralmente pela formação de um filme de óxido protetivo, e polarizam a reação anódica. Normalmente estes são compostos inorgânicos adicionados em meios neutros ou alcalinos. Geralmente, os inibidores anódicos são sais que contêm ânions que formam compostos, pouco solúveis, com íons do metal em consideração. Estes são compostos iônicos de elementos de transição com um alto teor de oxigênio e são capazes de limitar as reações de corrosão que ocorrem no ânodo. Eles formam uma película passiva de produto de corrosão na superfície que está corroída, o que limita a corrosão. Os ânions oxidantes têm a capacidade de passivar o metal na ausência de oxigênio, por levarem o potencial do eletrodo para valores onde há uma formação espontânea de óxido do metal a inibir, às vezes associado a óxido do metal resultante da redução do ânion inibidor. Os ânions oxidantes típicos são cromato, nitrito e nitrato. Os não oxidantes, tais como fosfato, tungstato e molibdato, requerem oxigênio para realizar a passivação. A utilização dos inibidores anódicos requer cautela, pois este tipo de inibidor possui o que se chama de concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição). Caso esta concentração não seja alcançada, acontece a formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico que, por sua vez, acarreta uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos (GENTIL, 2003; SHARMA, 2011; WEST, 1970).

3.3.2. Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos são aqueles que interferem no processo catódico de corrosão. Substâncias que reduzem a área catódica pois atuam nos sítios catódicos, geralmente por formação de película barreira, e polarizam a reação catódica, ou seja, provocam um aumento da impedância da superfície e a restrição de difusão das espécies redutíveis. Estes inibidores são principalmente compostos orgânicos contendo átomos tais como N, O, S, P, etc., e são adicionados em meios ácidos. Os inibidores catódicos formam uma barreira de precipitados insolúveis sobre os sítios catódicos, cobrindo-o. Assim, restringem o contato de metal com o meio potencialmente agressivo, mesmo que esteja completamente imerso, evitando a ocorrência da reação de corrosão. Devido a isso, o inibidor catódico é independente da concentração (a partir de valores mínimos), portanto, eles são consideravelmente mais seguros do que os inibidores anódicos. Alguns exemplos de inibidores catódicos inorgânicos são os íons do magnésio, zinco e níquel que reagem com a hidroxila (OH^-) resultantes da própria reação catódica, que formando hidróxidos insolúveis como ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) que são depositados no sítio catódico da superfície metálica, protegendo-o. Também podem ser citados polifosfatos, fosfonatos, taninos, ligninas e sais de cálcio como exemplos que apresentam o mesmo mecanismo de reação (ALIOFKHAZRAEI, 2014; SHARMA, 2011).

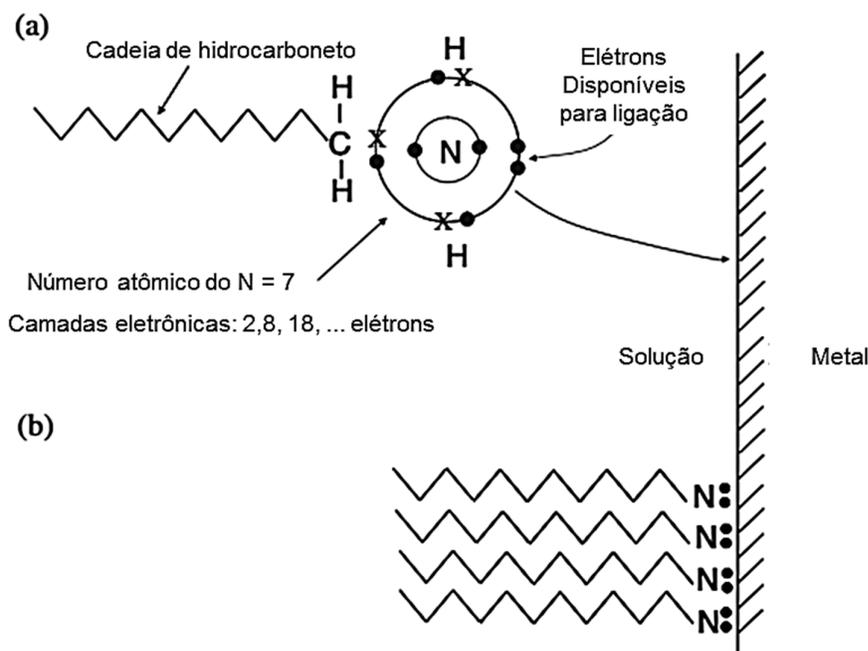
Os inibidores mistos possuem os mecanismos de atuação tanto dos inibidores catódicos quanto dos inibidores anódicos, e podem ser ou não formados pela mistura destes dois tipos de inibidores, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica (CARDOSO, 2005; GENTIL, 2003).

3.3.3. Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção formam uma ligação de quimissorção (adsorção química) ou fisissorção (adsorção física) com a superfície metálica e impedem as reações de dissolução eletroquímica em curso. A maioria dos inibidores orgânicos são inibidores do tipo de quimissorção. Por exemplo, Figura 7 (a) mostra esquematicamente que uma amina orgânica alifática possui um par de elétrons no átomo de nitrogênio que está disponível para doação para a superfície metálica. Além disso, as cadeias de hidrocarbonetos da molécula são orientadas para longe da interface em direção à solução de modo que uma proteção adicional seja proporcionada pela formação de uma série de cadeias de hidrocarbonetos hidrofóbicos localizadas em aminas adjacentes adsorvidas. Esta rede hidrofóbica serve para manter

moléculas de água e ânions agressivos, como Cl⁻, longe da superfície metálica, como mostrado na Figura 7 (b) (GENTIL, 2003; MCCAFFERTY, 2010).

Figura 7. (a) Adsorção química de aminas numa superfície metálica. Os pontos pretos sólidos denotam elétrons pertencentes ao átomo de N, enquanto que os Xs se referem a elétrons que pertencem ao H e C. (O tamanho do átomo de Nitrogênio é exagerado em relação ao resto da molécula.) (b) Formação de uma monocamada compactada na superfície do metal



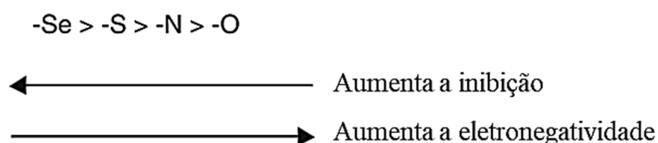
Adaptado de MCCAFFERTY, 2010.

Devido ao fato deste tipo de inibição ser o mais usual nos inibidores de corrosão de adsorção, será dada maior atenção a este tópico nesta revisão bibliográfica. Assim, Arellanes-Lozada et al., 2018, Mashuga et al., 2015, El-Mahdy et al., 2015, afirmam em suas pesquisas a respeito de inibidores de corrosão a base de líquidos iônicos, que o mecanismo de inibição de seus compostos (Líquidos iônicos baseados em amônia, 1-hexil-3-metilimidazólio, Líquido iônico a base de quitosana, etc) foi essencialmente por adsorção. Ainda Guo et al., 2017, 2018; Tawfik, 2016 em suas mais recentes publicações concluíram que os mecanismos de inibição de seus líquidos iônicos foram por adsorção. Dessa maneira pode-se afirmar que boa parte dos inibidores de corrosão baseados em produtos naturais funcionam com mecanismos de atuação por adsorção.

A quimiossorção envolve uma transferência de carga real ou compartilhamento de carga entre a molécula inibidora e a superfície metálica. Ao interagir com os átomos da superfície metálica, o inibidor impede a dissolução metálica. Simplificando, é um bloqueio de sítios de

superfície ativa. Como todas as espécies adsorvidas, as moléculas têm um certo tempo de residência na superfície e, portanto, desempenham um papel dinâmico ao participar de uma série de etapas de adsorção e dessorção. Os inibidores do tipo de quimissorção geralmente contêm átomos de N, S ou O, e a quimissorção ocorre através da doação de elétrons desses átomos para a superfície metálica. Numa série homóloga diferindo na identidade do átomo doador, a ordem da inibição da corrosão é indicado pela Figura 8 (MCCAFFERTY, 2010):

Figura 8. Serie homóloga de átomos em função da possível eficiência de inibição.

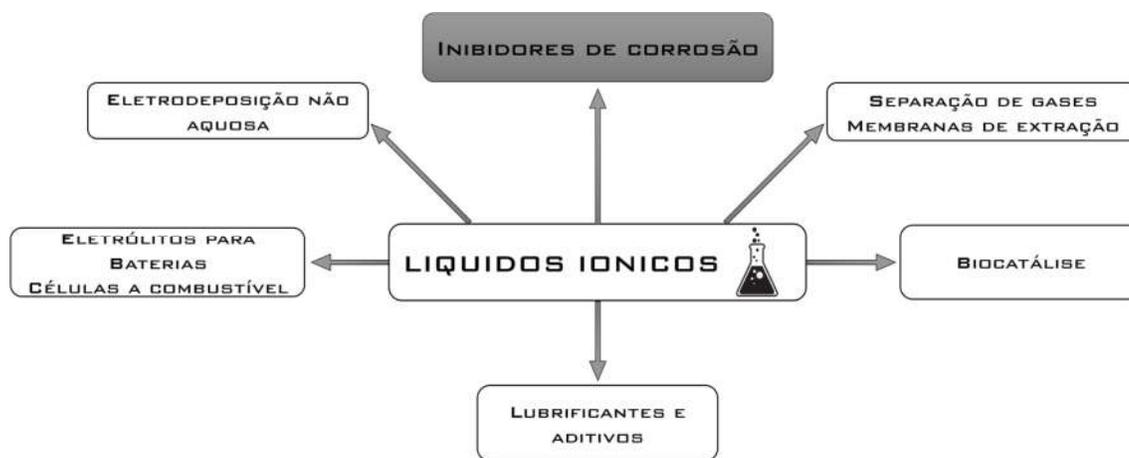


3.4. Líquidos Iônicos (LIs)

Líquidos iônicos (LIs) compreendem uma classe extremamente ampla de sais orgânicos que são atraentes para muitas aplicações devido a sua grande versatilidade podendo serem projetados para terem propriedades específicas para aplicações particulares (R. MACFARLANE *et al.*, 2014, p. 956–961; SHUKLA; SAHA, 2013; V. PLECHKOVA; R. SEDDON, 2008, p. 123–150). Esses são fracamente coordenantes e não conseguem formar retículos cristalinos, que comumente acontece nos sais inorgânicos. Por esta razão, muitas vezes apresentam temperaturas de fusão muito baixas. (SILVA, 2010, p. 28). Os líquidos iônicos são normalmente, mas não unicamente formados por um cátion orgânico e ânion inorgânico. É capaz se misturar e combinar os constituintes catiônicos e aniônicos dos LIs, funcionalizar suas cadeias laterais, ter um próton móvel, responsável por promover a formação de ligações de hidrogênio entre várias outras combinações. Isso permite que as propriedades dos LIs sejam tão variáveis e específicas quanto desejado, se destacando: uma linha *liquidus* em baixas temperaturas para ampla faixa de concentração, condutividade iônica, viscosidade, solúvel em diversos solventes e miscíveis/imiscíveis com uma ampla gama de solventes (FEI *et al.*, 2006), janela eletroquímica relativamente ampla, baixa toxicidade e baixíssima combustibilidade (ARELLANES-LOZADA *et al.*, 2018; MATTEDI *et al.*, 2011, p. 2-; TSUDA; HUSSEY, 2007; VEGA *et al.*, 2017). Os LIs podem ser reciclados, tornando os processos sintéticos mais baratos e potencialmente mais eficientes e ecologicamente corretos (WASSERSCHIED; KEIM, 2000; WELTON, 1999). Devido a toda essa versatilidade, os LIs podem ser usados em uma ampla gama de aplicações, , lubrificantes (ESPINOSA *et al.*, 2013; ORTEGA VEGA *et al.*, 2018;

ZHAO *et al.*, 2009), eletrólito não aquoso para eletrodeposição (CHEN *et al.*, 2012; FALCADE *et al.*, 2017), catálise (VEKARIYA, 2017), células de combustível, baterias (R. MACFARLANE *et al.*, 2014), como eletrólito inerte para verificar a difusividade de revestimentos de proteção (ECHEVERRÍA *et al.*, 2014), meios de armazenamento para gases tóxicos (TEMPEL; HENDERSON; BRZOWSKI, 2004), aditivos de desempenho em pigmentos (WEYERSHAUSEN; LEHMANN, 2005) e inibidores de corrosão (TROMANS; SILVA, 1997; VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017a), a Figura 9 ilustra algumas dessas aplicações.

Figura 9. Aplicações dos líquidos iônicos.



Inspirado em (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017a)

Par entender as propriedades singulares destes líquidos, é necessário conhecer suas interações. Vários estudos foram realizados como objetivo de relacionar as propriedades com a estrutura destes compostos. Vale ressaltar que não é possível se generalizar todas as relações que serão apresentadas a seguir, já que pequenas alterações da estrutura dos líquidos iônicos podem afetar suas propriedades de forma única, sendo necessários estudos específicos para cada combinação. Ainda assim, algumas características são comuns a uma ampla faixa de LIs.

Normalmente os líquidos iônicos possuem baixíssima pressão de vapor. Isso se deve a forte interação coulombianas/ligações de hidrogênio (SÁNCHEZ RAMIREZ, 2014, p. 38; SILVA, 2010, p. 30). A densidade dos líquidos iônicos, em geral, é maior do que a da água. A densidade dos líquidos iônicos foi estudada e encontrou-se uma relação de proporcionalidade entre a densidade e o número de carbonos nos grupos alquila do cátion 1,3 dialquilimidazólio. Quanto maior o número de carbonos nas cadeias alquílicas, menor a densidade, devido ao aumento do número de graus de liberdade rotacional, o que dificulta o empacotamento das espécies

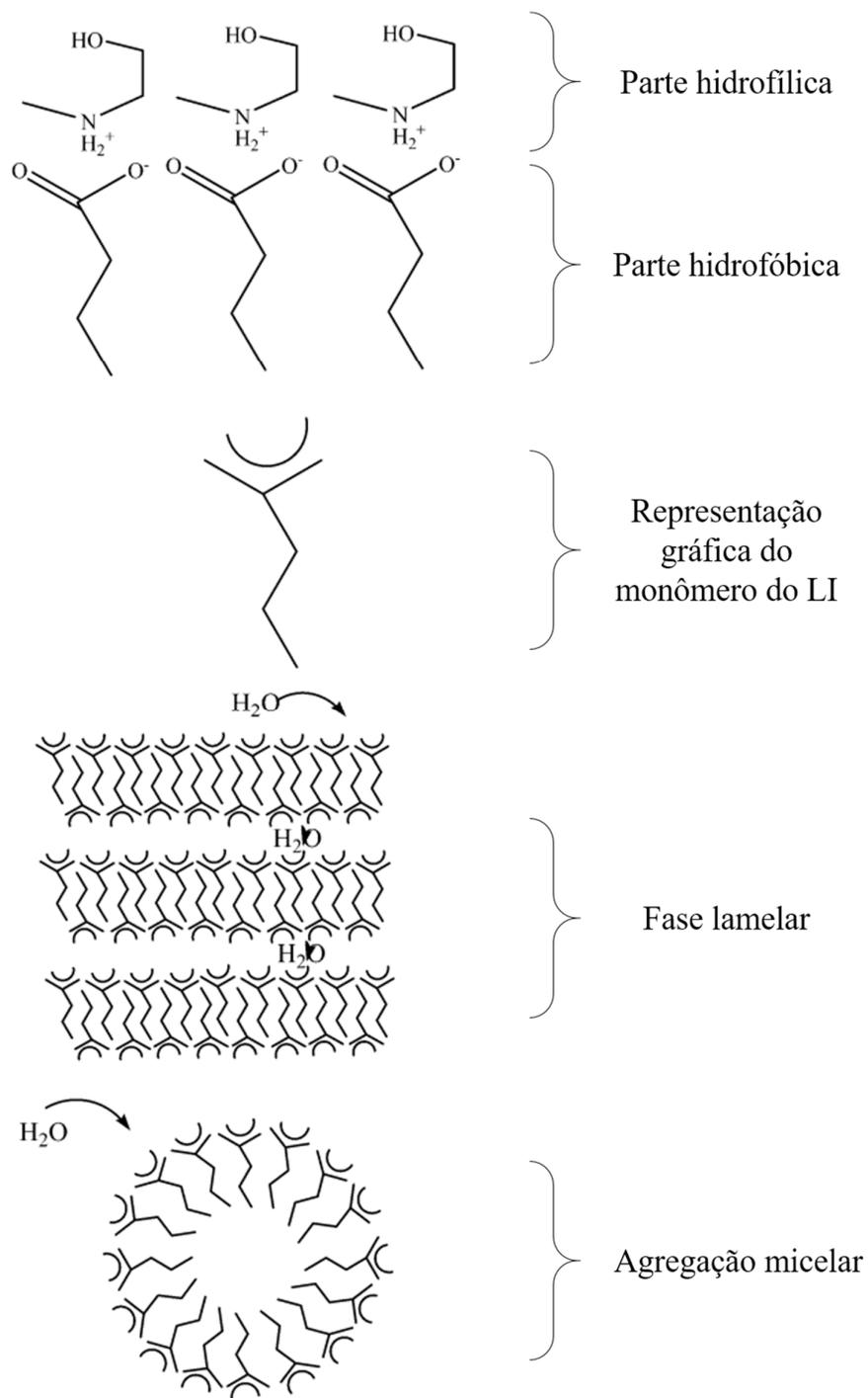
(FANNIN *et al.*, 1984). Por outro lado, (G. HUDDLESTON *et al.*, 2001) propôs que a densidade aumenta à medida que aumenta a massa do ânion, pois é possível que eles possam ocupar posições favoráveis perto e em torno do cátion, contribuindo mais com o aumento de massa do que de volume.

As propriedades de viscosidade e condutividade são inversamente relacionadas. Ou seja, existe uma interação van der Waals maior em líquidos iônicos que possuem elevado número de carbonos nas cadeias alquílicas diminuindo a mobilidade dos íons, o que causa um aumento de viscosidade e diminuição da condutividade.

Os líquidos iônicos puros podem apresentar estruturas bem organizadas, Álvarez *et al.*, (2010a, 2010b) e seu grupo de pesquisa, que possui parceria com o LAPEC, os quais forneceram os LIs para execução deste trabalho de pesquisa; estudou diversas propriedades de líquidos iônicos a base do cátion Oleato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio com vários tipos de ânions, incluindo vários ácidos carboxílicos, como o ácido oleico, que são muito similares aos usados neste trabalho de pesquisa. Álvarez sugere que dada a natureza anfifílica desses LIs, as cadeias alquílicas do ânion podem se agregar para formar uma fase lamelar ou micelar de cristal líquido, conforme representado na Figura 10.

Na estrutura lamelar mostrada na Figura 10, as cadeias alquílicas altamente hidrofóbicas das moléculas de ânion seriam empacotadas juntas na fase lamelar / micelar, deixando os grupos da cabeça do ânion carboxilato polar expostos ao espaço interlamelar / micelar hidrofílico, em contato próximo com o cátion e, eventualmente, com os traços de água. De fato, a formação de fases lamelar / micelar não é incomum nas moléculas anfifílicas.

Figura 10. Esquema que ilustra a fase cristalina lamelar ou micelar do m-2-HEAB

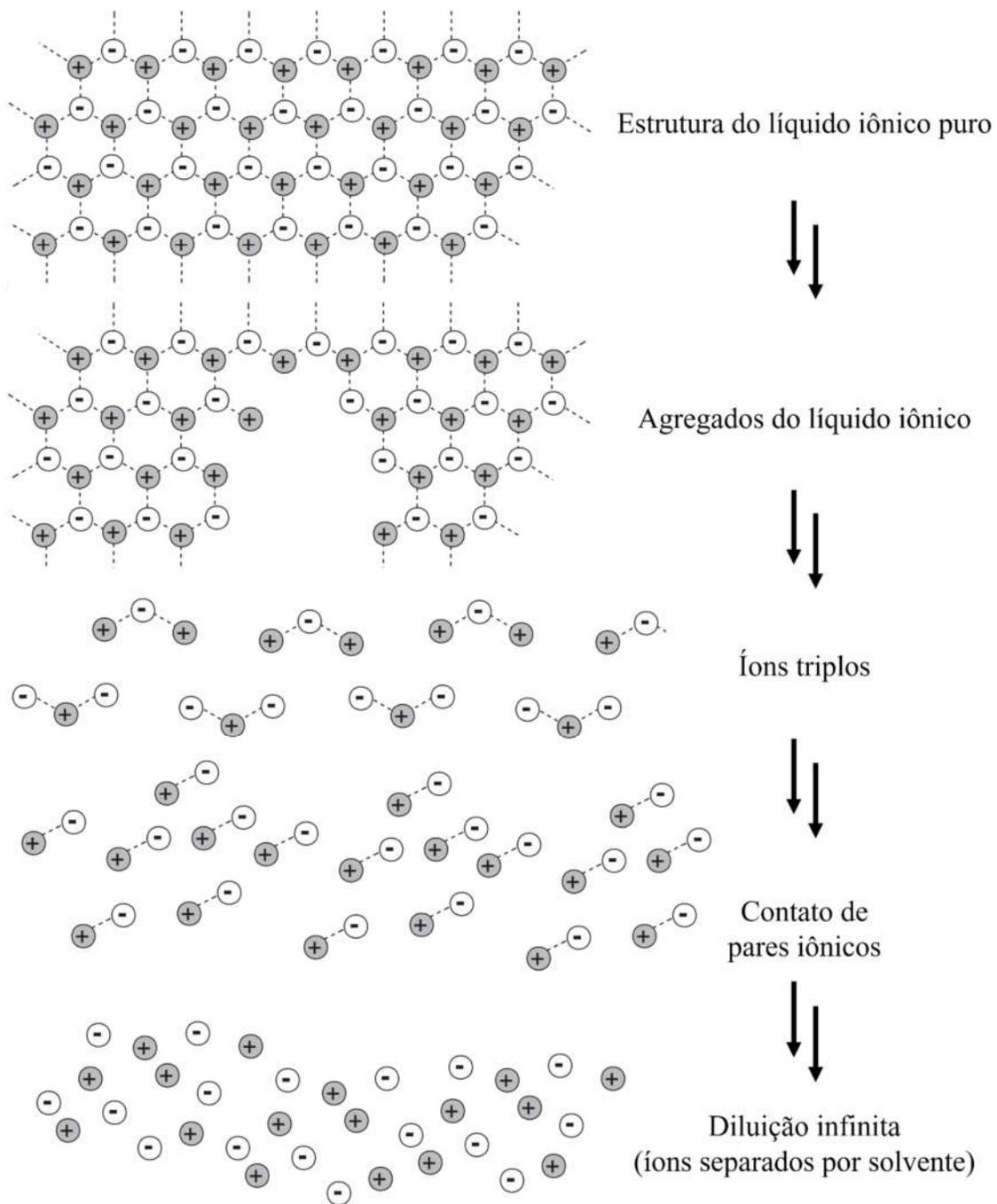


Fonte: adaptado de (ÁLVAREZ *et al.*, 2010a, 2010b)

Entretanto, de acordo com Dupont, (2004) em soluções diluídas de líquidos iônicos esta estrutura pode ser rompida, principalmente com solventes de elevada permissividade, havendo separação dos pares iônicos por mais de uma molécula de solvente; a Figura 11 apresenta um

modelo simplificado da desagregação de líquidos iônicos a base de 1,3- dialquilimidazólio em misturas com solventes.

Figura 11. Modelo simplificado da desagregação de líquidos iônicos a base de 1,3- dialquilimidazólio em misturas com solventes.



Fonte: adaptado de (DUPONT, 2004)

Os líquidos iônicos podem ser classificados em várias classes. Hajipour e Rafiee, 2015 classificaram os líquidos iônicos em onze classes, a saber, líquidos iônicos neutros, líquidos iônicos ácidos, líquidos iônicos básicos, líquidos iônicos com ânions anfóteros, líquidos iônicos funcionalizados, líquidos iônicos próticos, líquidos iônicos quirais, líquidos iônicos suportados, líquidos bio-iônicos, líquidos poli-iônicos e líquidos iônicos energéticos e também descreveram características comuns e propriedades desses líquidos iônicos. No entanto, Suresh E Sandhu, 2011 classificaram líquidos iônicos em apenas duas classes, a saber, líquidos iônicos catiônicos e aniônicos.

3.4.1. Líquidos iônicos como inibidores de corrosão

Na última década, a inibição da corrosão metálica utilizando líquidos iônicos atraiu considerável atenção devido às suas propriedades já mencionadas, que vão ao encontro com as características necessárias a um bom inibidor de corrosão. Os líquidos iônicos são candidatos promissores para substituir os inibidores de corrosão tradicionais e podem ser efetivamente adsorvidos na superfície metálica. Vários líquidos iônicos têm sido utilizados com sucesso como inibidores de corrosão para o aço doce; e algumas de suas características serão abordadas neste capítulo. Também serão descritos os comportamentos de adsorção do mecanismo de líquidos iônicos na superfície metálica em meios eletrolíticos comuns (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a).

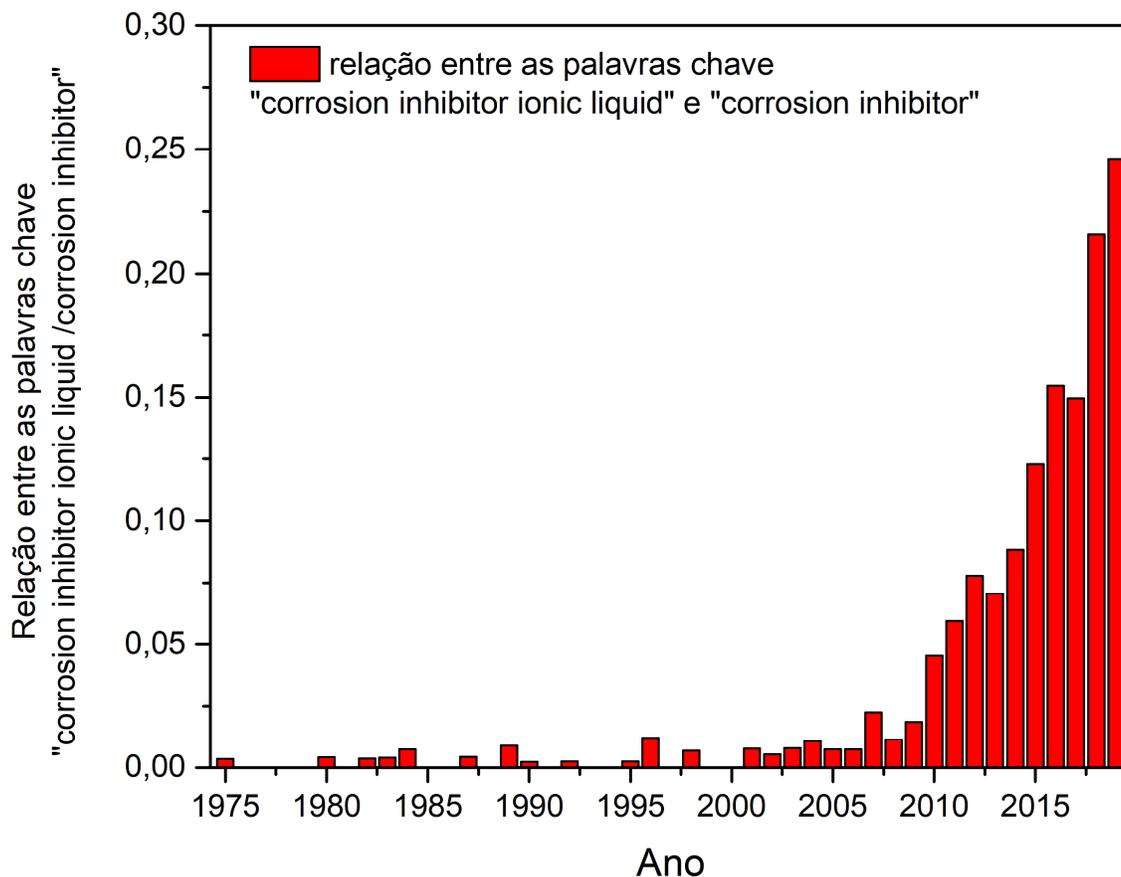
A inibição da corrosão usando líquidos iônicos (LIs) tem experimentado um crescimento notável e há exemplos do seu uso em diferentes meios corrosivos. Embora os compostos voláteis tradicionais tenham sido amplamente usados como inibidores de corrosão em diversos setores, a maioria deles é tóxica ao ser vivo e ao meio ambiente (MOBIN; ASLAM; ASLAM, 2017; UMOREN; SOLOMON, 2017; WINKLER *et al.*, 2016). Devido à sua pressão de vapor extremamente baixa, os LIs, se projetados com esse propósito, podem não evaporar e não contaminar o meio ambiente (KESKIN *et al.*, 2007). Além disso, algumas vezes o uso de inibidores orgânicos, particularmente poliméricos e compostos orgânicos de alto peso molecular, é limitado devido a sua solubilidade extremamente baixa no meio corrosivo polar (A.MIGAHED; A.ATTIA; E.HABIB, 2015; VERMA; QURAIISHI; EBENSO, 2014; WAN *et al.*, 2016). No entanto, os líquidos iônicos projetados para uso como inibidores de corrosão podem ser altamente solúveis nos ambientes corrosivos polares devido a sua natureza iônica (CANONGIA LOPES; COSTA GOMES; PÁDUA, 2006). Além disso, existe uma perspectiva

de modificar adequadamente a estrutura do ânion e do cátion de quaisquer líquidos iônicos, o que proporciona uma quantidade ilimitada de derivados potenciais possuindo numerosas propriedades físico-químicas, enquanto que este tipo de modificação não é possível com inibidores de corrosão voláteis.

O uso de compostos orgânicos contendo anéis heterocíclicos e grupos polares funcionais como amino, hidroxila, metila, metoxi, nitro, nitrila, etc. como aditivo é uma das alternativas mais importantes para proteger metais e ligas da corrosão (VERMA *et al.*, 2016a, 2016b). Estes compostos tornam-se eficazes pela adsorção sobre a superfície metálica na qual os heteroátomos dos grupos funcionais polares e os elétrons- π das ligações duplas e triplas atuam como centros de adsorção (VERMA *et al.*, 2015, 2016a, 2016b). Levantamento de literatura revela que vários líquidos iônicos sintéticos têm sido usados como inibidores de corrosão eficazes para aço-carbono em vários meios eletrolíticos.

A Figura 12 apresenta uma relação entre o número de documentos publicados por ano entre as palavras chave “*corrosion inhibitor*” e “*corrosion inhibitor ionic liquid*”, dados obtidos da plataforma SCOPUS. Nesse sentido, observa-se um aumento no valor dessa relação a partir dos anos 2000. Isso indica que as pesquisas sobre o uso de líquidos iônicos como inibidores de corrosão vêm aumentando com o passar dos anos. Em 2019 quase 25% dos documentos publicados sobre inibidores de corrosão foram sobre inibidores de corrosão a partir de líquidos iônicos. Esse crescimento se deve à utilização de líquidos iônicos devido sua ampla gama de possíveis propriedades, tornando-os promissoras substâncias para inúmeras aplicações (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017a). Desta forma fica clara a importância de se continuar pesquisando este assunto.

Figura 12. Número de publicações do tema (a) líquidos iônicos e (b) líquidos iônicos como inibidores de corrosão.



Likhanova et al., 2010 sintetizaram dois líquidos iônicos, brometo de 1,3-dioctadecilimidazólio (ImDC₁₈Br) e brometo de N-octadecilpiridínio (PyC₁₈Br) usando métodos de aquecimento convencionais e micro-ondas, respectivamente, e investigaram seu desempenho de inibição na corrosão do aço em H₂SO₄ 1 M. Constatou-se que a adsorção desses compostos na superfície do aço-carbono obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir. O estudo potenciodinâmico sugeriu que ambos os líquidos iônicos atuavam como inibidores do tipo misto. Esses autores propuseram um mecanismo de inibição da corrosão com base nos resultados obtidos nas análises de MEV-EDS, XRD e Mossbauer.

Guo; Zhu; Zhang, (2015) estudaram o efeito do cloreto de benzalcônio (BKC) sobre a corrosão de aço médio carbono em 0,1 M H₂SO₄ atingindo uma eficiência de 86 % com 700 mg/l e mostrando sua atuação mista sobre os ramos catódicos e anódicos das curvas de polarização. (ARELLANES-LOZADA et al., 2018) sintetizaram Metilsulfato de metiltriocilamônio (TMA) e metilsulfato de trimetiltetradecilamônio (TTA) para serem testados como inibidores de corrosão para aço API-X52 em 1M HCl, estes também

apresentaram um mecanismo de atuação mista, apresentando eficiências de 86 % (100 ppm) para o TMA e 68 % para o TTA (100 ppm). Guo et al., (2017) testaram os líquidos iônicos o hexafluorofosfato de 1-vinil-3-aminopropilimidazólio ([VAIM] [PF6]) e o tetrafluoroborato de 1-vinil-3-aminopropilimidazólio ([VAIM] [BF4]) como inibidores de corrosão para o aço em 1M HCl, apresentando eficiências de 90% e 54% para [VAIM] [PF6] e [VAIM] [BF4] respectivamente em 0,8 mM.

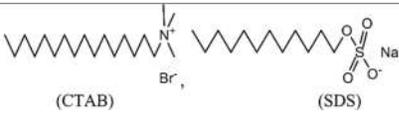
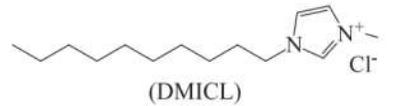
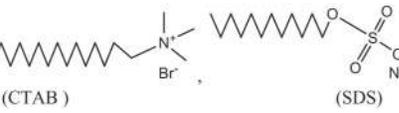
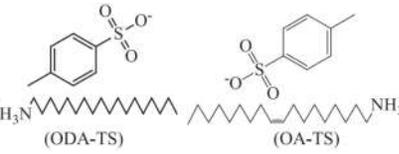
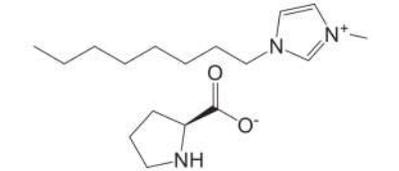
Tüken et al., 2012 estudaram o desempenho de inibição da dicianamida 1-etil-3-metilimidazólio (EMID) na corrosão do aço em H₂SO₄ 0,1 M usando várias técnicas experimentais. Os resultados mostraram que a EMID inibe corrosão metálica por adsorção na superfície metálica, o que foi confirmado pela diminuição dos valores de C_{dc} e aumento da cobertura superficial na presença do inibidor. A adsorção do EMID sobre superfície metálica obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir.

Zhang e Hua, 2009 investigaram o desempenho de inibição de dois líquidos iônicos, nomeados cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIC) e hidrogenosulfato de 1- butil- 3- metilimidazólio ([BMIM]HSO₄) sobre corrosão de aço leve em HCl 1 M, usando experimentos eletroquímicos e perda de peso. Os resultados mostraram que a eficiência de inibição de ambos os líquidos iônicos obedeceu à ordem: ([BMIM]HSO₄) > (BMIC). Constatou-se que a adsorção desses compostos na superfície do aço-carbono obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir.. O efeito da temperatura (303-333 K) também foi investigado em ambos os líquidos iônicos. Finalmente, vários parâmetros de ativação e termodinâmicos como energia de ativação (E_a), entalpia de adsorção (ΔH), entropia de adsorção (ΔS), constante de adsorção (K_{ads}) e energia livre padrão de Gibbs (ΔG⁰) foram calculados para explicar o mecanismo de adsorção e inibição de corrosão de ambos os líquidos iônicos.

Zheng et al., (2015) estudaram o desempenho inibidor de dois líquidos iônicos, brometo de 1-octil-3-metilimidazólio ([OMIM]Br) e brometo de 1-alil-3-octilimidazólio ([AOIM]Br) na corrosão de aço em H₂SO₄ 0,5 M usando perda de massa, técnicas eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e técnicas de cálculos químicos quânticos. Os resultados mostraram que ambos os líquidos iônicos atuaram como bons inibidores de corrosão e sua adsorção na superfície metálica obedeceu ao modelo cinético-termodinâmico de El-Awady. Os resultados potenciodinâmicos sugeriram que ambos os líquidos iônicos atuavam como inibidores do tipo levemente catódicos. A Tabela 2 representa as propriedades de inibição de

corrosão de vários outros líquidos iônicos que têm sido empregados como inibidores da corrosão do aço em diversos eletrólitos.

Tabela 2. Líquidos iônicos como inibidores de corrosão para aços em diferentes eletrolíticos, seu modo de adsorção e técnicas utilizadas para avaliação do desempenho de inibição.

Esquema sintético e/ou estrutura química dos líquidos iônicos	Técnicas usadas	Natureza da adsorção	Eletrolito	Eficiência máxima	Referência
 <p>(CTAB) (SDS)</p>	Técnicas eletroquímicas, MEV	Isoterma de Flory - Huggins, tipo misto	3,5% NaCl	65 %	(JAVADIAN; YOUSEFI; NESHATI, 2013)
 <p>(DMICL)</p>	Técnicas eletroquímicas, MEV	-----	NaCl (pH 3,8 e pH 6,8)	98 %	(YANG <i>et al.</i> , 2015)
 <p>(CTAB) (SDS)</p>	Técnicas eletroquímicas, MEV	Isoterma de adsorção de Flory-Huggins, tipo misto	2M HCl	91 %	(YOUSEFI; JAVADIAN; NESHATI, 2014)
 <p>(ODA-TS) (OA-TS)</p>	Técnicas eletroquímicas MEV, EDX, ângulo de contato	Isoterma de adsorção de Langmuir, tipo misto	1M HCl	96 %	(ATTA <i>et al.</i> , 2015)
	perda de massa, eletroquímica, MEV e cálculo químico quântico	Isoterma de Flory-Huggins, tipo misto	0,5M H ₂ SO ₄	80 %	(ZHENG <i>et al.</i> , 2014)

Um líquido iônico à base de quitosana foi sintetizado utilizando ácido oleico e ácido p-tolueno sulfônico e sua eficiência de inibição de corrosão foi determinada usando várias medidas eletroquímicas (EL-MAHDY *et al.*, 2015). Os resultados do estudo investigado revelaram que a presença do líquido iônico no meio corrosivo contendo cloreto diminuiu a taxa de dissolução metálica, bem como a produção de hidrogênio. A adsorção do líquido iônico seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir. Estudo de polarização sugeriu que o líquido iônico investigado atuou como inibidor do tipo misto.

3.4.2. Mecanismo de inibição de corrosão

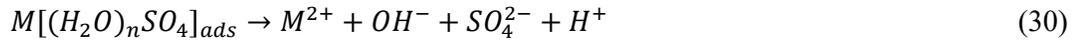
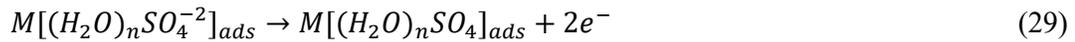
O mecanismo de inibição pode ser entendido conhecendo o modo de interação entre moléculas inibidoras e o eletrodo. Esses inibidores, em sua maioria, funcionam por adsorção (ALIOFKHAZRAEI, 2014; ARAMAKI; HACKERMAN, 1968), isso, por sua vez, depende da composição química, estrutura do inibidor, da natureza da superfície metálica e das propriedades do meio. Parâmetros estruturais e eletrônicos, como o tipo de grupo funcional e efeitos eletrônicos, são geralmente responsáveis pela eficiência de inibição de qualquer inibidor. Uma vez que o composto tem que bloquear os sítios de corrosão ativos presentes na superfície metálica, a adsorção ocorre pelos elétrons livres do inibidor que se ligam ao metal. Os extratos de plantas constituem compostos orgânicos contendo o seguinte (HARBORNE, 1998; MCCAFFERTY, 2010; SASTRI, 2012):

- Par de elétrons isolados presentes em um heteroátomo (por exemplo, N, S, P e O);
- Ligações π (estas moléculas são muito eficazes, mas muitas vezes prejudiciais ao meio ambiente);
- Ligação tripla (por exemplo, grupos ciano);
- Compostos heterocíclicos tais como piridina, imidazol e assim por diante.

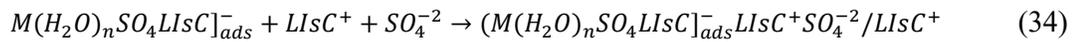
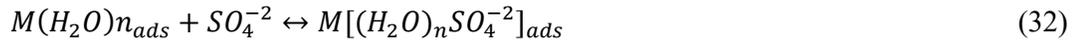
Como regra geral, afirma-se que inibidores contendo N são mais eficientes em HCl, e os contendo S são melhores em H₂SO₄. Também, várias observações mostram uma eficiência de inibição aprimorada por inibidores orgânicos em soluções de HCl, em comparação a soluções de H₂SO₄ (ELKADI *et al.*, 2000; SOROR; EL-ZIADY, 2003; VASUDEVAN *et al.*, 1995) e podem ser atribuídas ao fato de que os íons cloreto, menos hidratados que os íons sulfato, são fortemente adsorvidos na superfície do metal, criando uma carga negativa em excesso na superfície metálica, o que favorece a adsorção sinérgica do inibidor (NOOR, 2007).

Os grupos de moléculas contendo O e N se orientam sobre a superfície metálica de modo que podem cobri-la horizontalmente através de uma ligação fraca (adsorvida fisicamente) ou de uma ligação forte (adsorvida quimicamente). As moléculas orgânicas adsorvidas podem interagir umas com as outras, bem como com a superfície do eletrodo. No processo, as moléculas de água devem ser deslocadas da superfície metálica (SHARMA, 2011).

Um mecanismo de inibição da corrosão metálica (M) por líquidos iônicos em ácido sulfúrico é descrito abaixo. O mecanismo de inibição em outras soluções ácidas próticas, como em HCl e HNO₃, é semelhante devido à sua natureza similar. A única diferença em sua natureza é que eles possuem contra-íons diferentes (Cl⁻, NO₃⁻) ao invés do íon sulfato do ácido sulfúrico. Segundo Likhanova et al., 2010, dissolução anódica de metais (M) em solução aquosa ácida em H₂SO₄ pode ser representado da seguinte forma, eqs (27-30):



No entanto, na presença de líquidos iônicos, as reações anódicas podem ser representadas conforme, eqs (31-36):



onde, $LIsC^+$ e X^- representam as partes catiônica e aniônica dos líquidos iônicos (principalmente orgânicos), respectivamente. É importante mencionar que a concentração de íons sulfato é muito maior quando comparada à concentração da parte aniônica dos líquidos iônicos (X^-), o que resulta na formação de $[M(H_2O)_nSO_4^{-2}]_{ads}$ em maior proporção que $[MX^-]_{ads}$. No entanto, estas duas espécies carregadas aniônicas atraem a parte contrária

catiônica dos líquidos iônicos (LIsC⁺) por força de atração eletrostática (fisissorção) e formam a camada monomolecular como um complexo insolúvel na superfície metálica [(ASHASSI-SORKHABI; ES'HAGHI, 2009; LIKHANOVA *et al.*, 2010). A adsorção do LIsC⁺ na superfície metálica causa a mudança na polaridade da superfície que induz a adsorção do sulfato e dos íons X⁻, resultando na camada multimolecular [(LIKHANOVA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2001) As camadas multimoleculares são estabilizadas pela força de coesão de Van der Waals, atuando entre a parte orgânica dos líquidos iônicos, levando a um filme mais estreitamente adsorvido nas interfaces metal/eletrólito. Geralmente, a parte catiônica (LIsC⁺) interage com a superfície metálica e forma as camadas multimoleculares, enquanto o resto da parte dos líquidos iônicos forma hemi-micelas hidrofóbicas, ad-micelas e/ou agregação superficial (FUCHS-GODEC, 2006, p. 4; LIKHANOVA *et al.*, 2010). As camadas multimoleculares adsorvidas dos LIs isolam o metal (M) do ambiente corrosivo e o protegem da dissolução corrosiva.

A reação de produção de hidrogênio catódico pode ser representada pela seguinte equação de estequiometria simples (GENNERO DE CHIALVO; CHIALVO, 1998), eq (37), em meio neutro:



Geralmente, a reação de produção de hidrogênio (RPH) segue dois mecanismos muito comuns, isto é, o mecanismo de Volmer-Heyrovsky representado por Eqs. (38) e (39) ou de acordo com o mecanismo de produção de hidrogênio de Tafel representado pela Eq. (40). Em meio ácido, o mecanismo de produção de hidrogênio de Volmer Heyrovsky e Volmer-Tafel são mostrados abaixo (BHARDWAJ; BALASUBRAMANIAM, 2008; GENNERO DE CHIALVO; CHIALVO, 1998, 1999):



Durante a primeira etapa de reações catódicas, os íons de hidrogênio (ou íons hidrônio) são inicialmente adsorvidos na superfície metálica pelo mecanismo de Volmer, seguido pela descarga de hidrogênio gasoso pelo mecanismo de Heyrovsky e/ou Tafel, representados pelas Eqs. (39)-(40). Todas essas reações não ocorrem com a mesma taxa. Geralmente, um passo de

reação lenta é seguido por uma etapa de reação rápida (ATTA; FEKRY; HASSANEEN, 2011). Se a reação de Volmer for rápida, então as reações de Heyrovsky e/ou Tafel ocorrem com uma taxa mais lenta e vice-versa. A presença dos inibidores de corrosão orgânicos (LIs) na solução corrosiva pode retardar ou diminuir a taxa de formação de MH_{ads} ou retardar a transferência de elétrons para os íons hidrônio e suprimir as reações de Heyrovsky (39). Em geral, em meio corrosivo, o hidrogênio atômico adsorvido na superfície metálica é recombinado e produz as bolhas de gás hidrogênio. A formação da bolha e seu desprendimento é o segundo passo na REH. A formação de gás hidrogênio ocorre através da combinação átomo-átomo de hidrogênio, como denotado pela Eq. Volmer-Tafel. (40) ou pode resultar através da combinação de íon de átomo-hidrogênio, como representado por Volmer-Heyrovsky Eq. (39) (ATTA; FEKRY; HASSANEEN, 2011).

Na presença de inibidores (LIs), o processo catódico pode ser representado da seguinte forma, eq (41):

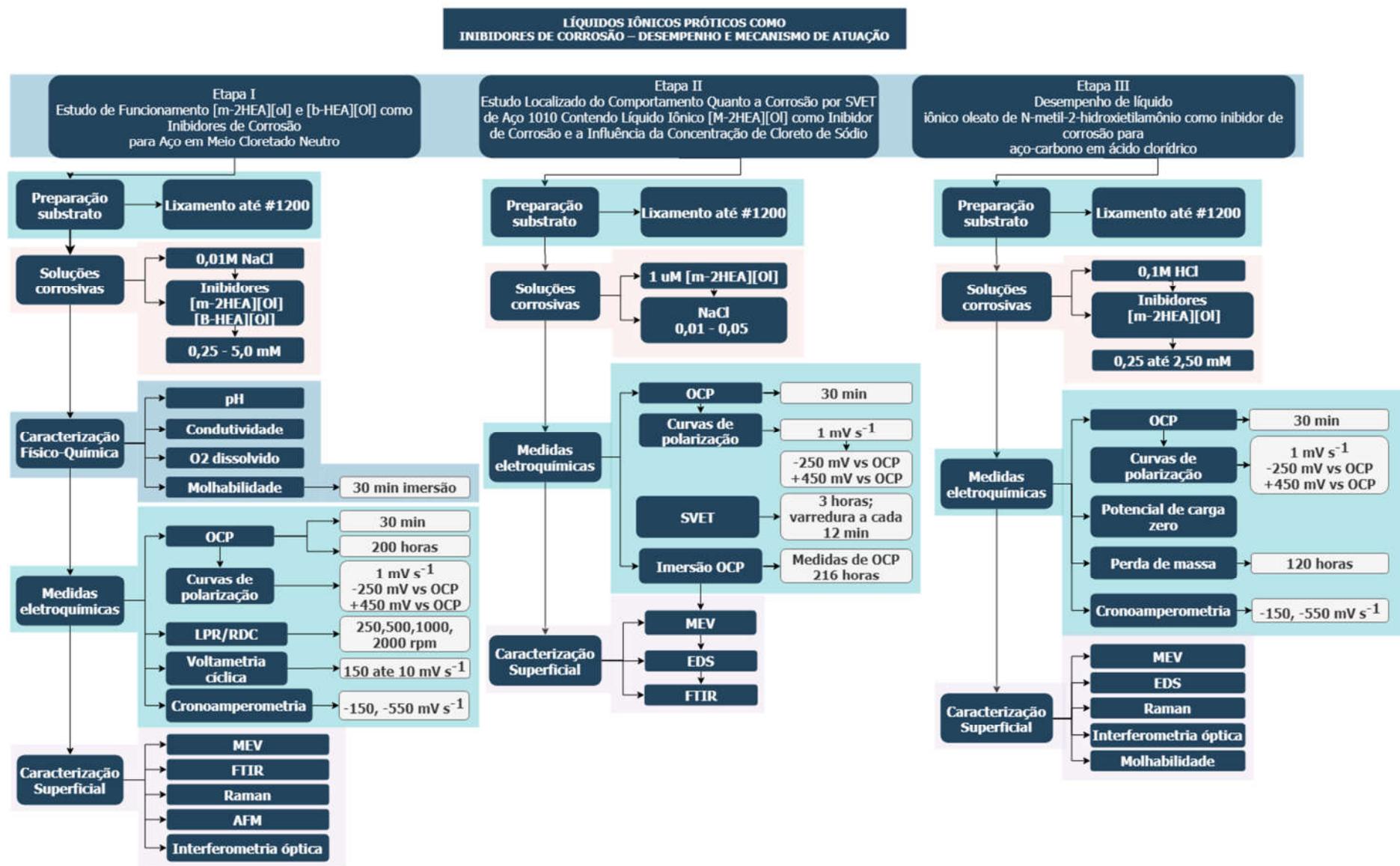


Inicialmente, a adsorção de íons hidrônio e a produção de gás hidrogênio ocorrem simultaneamente nos sítios catódicos. No cátodo, a parte catiônica dos líquidos iônicos (LIS^+) começa a competir com íons de hidrogênio por elétrons (LIKHANOVA *et al.*, 2010). Em geral, o LIS^+ tem maior tamanho molecular e, portanto, substitui o maior número de moléculas de água da superfície metálica. Depois, sua parte catiônica aceita elétrons do metal (M) que resulta na formação de líquidos iônicos eletricamente neutros (inibidores). As espécies neutras transferem (doação) sua não-ligação (de heteroátomos) e π -elétrons para os orbitais d dos átomos metálicos superficiais resultando na formação de ligações coordenadas entre metal e LIs (quimissorção) (ANTONIJEVIC; PETROVIC, 2008; LIKHANOVA *et al.*, 2010; VERMA; QURASHI; SINGH, 2016; ZHANG *et al.*, 2001). No entanto, os metais já são espécies ricas em elétrons; este tipo de doação provoca a repulsão inter-eletrônica que internamente resulta na transferência de elétrons dos orbitais d dos átomos de metal superficiais para os orbitais moleculares antiaderentes dos LIs (retro-doação) (KARTHIK; SUNDARAVADIVELU, 2016; NWANKWO *et al.*, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A sequência metodológica desta pesquisa é apresentada de acordo com a Figura 13. Como este trabalho de pesquisa foi dividido em 3 etapas e algumas dessas etapas seguiram a mesma metodologia, neste capítulo será apresentada a metodologia completa indicando quais análises foram realizadas em cada etapa do trabalho.

Figura 13. Fluxograma do trabalho de pesquisa



4.1. Preparação do substrato e Líquidos Iônicos

Uma chapa de aço AISI 1006 comercial de espessura 1,2 mm foi cortada em amostras cilíndricas, com Ø 20 mm. Estas passaram por um processo de preparação que consistiu em lixá-las utilizando lixas SiC de grana 120 até grana 1200, utilizando detergente neutro como lubrificante. Depois de lixadas as amostras foram lavadas com sabão neutro, acetona, álcool etílico, água deionizada e secadas com jato de ar frio. Todos os testes foram realizados com amostras recém preparadas, evitando assim qualquer tipo de interferência causada pelo armazenamento das mesmas. Este procedimento foi usado em todas as 3 etapas deste trabalho de pesquisa. A composição química das amostras é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química do aço utilizado no estudo.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B	Fe
	0,03%	0,008%	0,23%	0,014%	0,005%	0,07%	0,03%	0,0006%	99,6%

Tabela 4 apresenta o nome e a estrutura molecular dos LIs usados. Na etapa I do trabalho ambos [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] foram testados, para a etapa II e III apenas o [m-2HEA][OI] foi utilizado. Além disso, o uso deste LI está sujeito ao processo de depósito de patente BR 10 2019 015605-8.

Tabela 4. Estrutura do líquido iônico estudado (ORTEGA VEGA *et al.*, 2018)

LIs	Estrutura
[m-2HEA][OI] Oleato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio	
[B-HEA][OI] Oleato de bis-2- hidroxi-etilamônio	

4.2. Eletrólitos empregados para o estudo da corrosão

A escolha das concentrações de LIs em cada etapa do trabalho de pesquisa foi realizada a partir de testes exploratórios para a identificação inicial do potencial de inibição de cada LI. Também foram usadas concentrações que possibilitassem o maior levantamento de

informações a respeito do comportamento dos LIs objetivando maximizar as possíveis aplicações dos mesmos em ambientes que necessitam inibidores de corrosão.

4.2.1. Etapa I - Estudo de Funcionamento [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] como Inibidores de Corrosão para o Aço em Meio Cloretado Neutro – Mecanismos.

Os eletrólitos empregados nessa etapa foram preparados a partir do reagente NaCl e água deionizada na concentração de 0,01 M PA, marca Synth®. Todos os experimentos foram conduzidos em condições naturalmente aerados. Em ambas as situações, foram testadas várias concentrações dos líquidos iônicos ([m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI]), estes foram adicionados através da aferição da massa por balança analítica, a saber, $0,25 \times 10^{-3}$, $0,5 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$ e 5×10^{-3} M.

As massas molares dos mesmos são respectivamente, 387,6 g/mol e 357,57 g/mol para o [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI]. Reescrevendo as concentrações para ppm ter-se-á, 19 ppm, 193 ppm, 969 ppm, 1938 ppm, para o [B-HEA][OI] e 17 ppm, 179 ppm, 893 ppm e 1788 ppm para o [m-2HEA][OI].

Nota: Em concentrações mais altas de cloretos (a partir de 0,5 M) observou-se a formação de uma segunda fase em concentrações maiores que 2,5 M de LI, o que dificulta muito, ou até inviabiliza o uso desta concentração para aplicação de inibidor de corrosão, haja vista que não se saberia a concentração de inibidor que está solubilizada na solução, a presença de uma segunda fase pode gerar problemas de escoamento, entupimento de tubulação, entre outros problemas. Assim, sistemas exploratórios com 0,5 M NaCl + líquido iônico ([B-HEA][OI], [m-2HEA][OI]) formaram segunda fase e não são apresentados neste trabalho. Este comportamento não se repetiu quando se utilizou solução diluída de NaCl, 0,01M; assim, pode-se afirmar que a concentração de NaCl tem direta influência na solubilidade dos líquidos iônicos. É possível que a formação dessa segunda fase esteja ligada a interações entre os ânions e cátions do LI com o NaCl e facilitem a formação de micelas.

4.2.2. Etapa II - Estudo Localizado do Comportamento Quanto a Corrosão por SVET de Aço 1010 Contendo Líquido Iônico [m-2HEA][OI] como Inibidor de Corrosão e a Influência da Concentração de Cloreto de Sódio

Para esta etapa do trabalho foi fixada a concentração de inibidor [m-2HEA][OI] em 5 mM e variado a concentração de NaCl de 0,05 até 0,03 M para os testes globais. Para os testes localizados (SVET) foi utilizada a concentração de 1 μ M de [m-2HEA][OI] e uma faixa de 0,01 até 0,05 M de NaCl.

Nota: o LI [B-HEA][OI] não foi testado nessa etapa do trabalho já que ambos LIs apresentaram resultados similares, dessa forma se optou por testar apenas o [m-2HEA][OI], que apresentou comportamento ligeiramente superior na primeira etapa do trabalho.

4.2.3. Etapa III - Desempenho de Líquido Iônico Oleato de N-Metil-2-Hidroxietilamônio como Inibidor de Corrosão para Aço-Carbono em Ácido Clorídrico

Para todos os testes, foi utilizada uma solução 0,1 M de HCl recém-preparada a partir de reagentes P.A Synth® e água deionizada. Várias concentrações de [m-2HEA][OI] como inibidor de corrosão foram adicionadas a 0,1 M HCl, sendo estas, 0,25 mM, 0,5 mM 1,25 mM e 2,5 mM. Não foram observadas alterações de pH em todas as soluções preparadas, ficou em torno de 1,6.

Nota: Seguindo os mesmos critérios de escolha adotados para a segunda etapa deste trabalho, na terceira etapa do trabalho foi testado apenas o [m-2HEA][OI].

4.3. Caracterização Físico-Química

Afim de conhecer a influência dos líquidos iônicos em algumas características físico-químicas das soluções, foram realizados testes de pH, condutividade, oxigênio dissolvido e molhabilidade para as diversas concentrações testadas.

4.3.1. pH e condutividade

O pH das soluções contendo somente NaCl (branco) e as contendo os líquidos iônicos, foram medidas com um pHmetro Sanxin modelo MP521 LabpH/Conductivity Meter.

Para a medição da condutividade foi utilizado um condutivímetro da Bel Engineering modelo W12D.

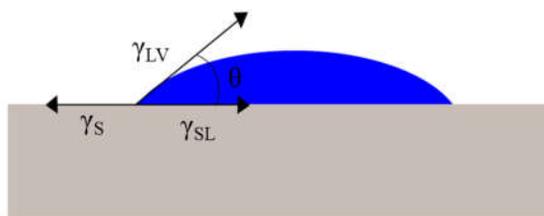
4.3.2. O₂ dissolvido

Um medidor de oxigênio dissolvido da marca AKSO, linelab DO ECO-04-1017 foi utilizado para aferir o oxigênio dissolvido dos vários sistemas com o objetivo de averiguar se os líquidos iônicos estudados afetavam de alguma forma este parâmetro.

4.3.3. Molhabilidade

O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo que se forma na interface líquido/ar/superfície. Especificamente, é o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície de interesse, conforme pode-se observar na Figura 14(DOS SANTOS, 2008; SANTOS, 2014).

Figura 14. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

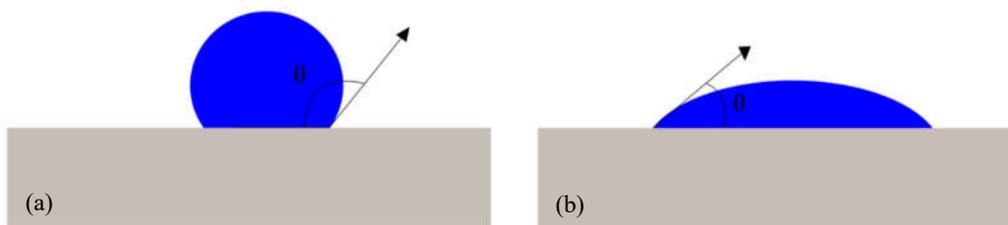


Fonte: Adaptado de Dos Santos, (2008) e Santos, (2014).

A molhabilidade é um parâmetro que se refere a quanto um líquido é capaz de se espalhar sobre uma superfície. Quando o ângulo de contato for maior de 90°, pode-se afirmar que a superfície é hidrofóbica em relação àquele líquido, quando o ângulo é menor que 90°, considera-se esta superfície hidrofílica em relação ao líquido que a molha. Da mesma maneira que o comportamento de uma superfície pode ser diferente em relação a diferentes líquidos que as molham, diferentes superfícies apresentam comportamentos distintos para um mesmo líquido que as molha (DOS SANTOS, 2008; SANTOS, 2014).

Abaixo apresenta-se uma representação esquemática (Figura 15), mostrando o ângulo de contato de uma superfície hidrofóbica e uma hidrofílica, respectivamente.

Figura 15. Representação do ângulo de formado entre a gota e a superfície; (a) hidrofóbica, (b) hidrofílica.



Fonte: Adaptado de Santos, (2014).

A molhabilidade de superfícies tem especial importância quando se trata de estudos em corrosão. Superfícies hidrofóbicas estão menos susceptíveis a sofrer ataques corrosivos, já que o eletrólito é menos capaz de molhar a superfície, por consequência impedindo a interação substrato/eletrólito. A formação de camadas finas de moléculas orgânicas através da adsorção das mesmas sobre a superfície metálica pode representar uma melhora sensível. A resistência a corrosão desta superfície pode aumentar se ela aumentar a hidrofobicidade da superfície. Assim o objetivo da aplicação desta técnica é avaliar se existe alteração da hidrofobicidade da superfície de aço após a exposição do mesmo a soluções contendo os líquidos iônicos (CAO *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2018).

As medidas foram realizadas pelo método da gota séssil a partir de um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) que aplica uma gota (0,700 μL) de água deionizada através de uma micropipeta e registra a imagem da gota. O ângulo de contato foi determinado com auxílio do software Surftens 4.5.

Quando uma gota de água é dispersada na superfície do aço, moléculas de LI já adsorvidas (por imersões de 30 min nas soluções estudadas) na superfície influenciam a adsorção de moléculas de água, dependendo da natureza hidrofílica/hidrofóbica da camada adsorvida. Este teste foi realizado na etapa I e III do trabalho de pesquisa.

4.4. Medidas Eletroquímicas

Os testes eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N com módulo de análise de impedância FRA32M em uma célula

eletroquímica de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo de platina e a amostra.

Estudos de triagem foram realizados nos LI através de polarização potenciodinâmica. Pautado nestes resultados foram escolhidos quais LIs e quais concentrações investigar.

4.4.1. Potencial de Circuito Aberto – PCA (*Open Circuit Potential – OCP*)

O potencial de circuito aberto é um parâmetro que indica a tendência termodinâmica de um material à oxidação eletroquímica em meio corrosivo.(MILNER, 1960).

A mudança ao longo do tempo do potencial de circuito aberto reflete uma mudança em um sistema que está sofrendo corrosão porque a mudança no potencial de circuito aberto depende da mudança em uma ou ambas as reações anódicas e/ou catódicas. Simplificadamente, um aumento no potencial de corrosão pode ser atribuído a uma diminuição na reação anódica com o crescimento de um filme passivo ou o aumento na reação catódica devido a um aumento no oxigênio dissolvido. Uma diminuição no potencial de corrosão pode ser atribuída a um aumento na reação anódica ou a uma diminuição na reação catódica (ISO 16429, 2004; JIS T 6002) (NIINOMI, 2010).

Catálise da reação anódica: Se o meio contém Cl^- , como os metais geralmente possuem cargas positivas superficiais, espera-se que a concentração dos íons Cl^- aumentem localmente, pois são atraídos por uma polaridade positiva. Como resultado, a reação anódica pode ser catalisada (aumento na densidade da corrente de troca ou uma diminuição na β_a) e E_{PCA} se deslocará para potenciais mais negativos. Observa-se a partir da definição de $\beta_a = RT/\alpha_a F$ que uma diminuição em β_a implica um aumento no coeficiente de transferência anódica, α_a indicando uma mudança significativa no mecanismo (LIENGEN et al., 2014 p253).

Inibição da reação catódica: Foi demonstrado que algumas películas de adsorção tem um efeito favorável na inibição da corrosão porque a reação catódica é inibida sem (aparentemente) afetar a reação anódica e como consequência o potencial de circuito aberto é deslocado na direção negativa e a densidade da corrente anódica é reduzida. É muito importante notar que, se ocorrer apenas uma supressão da reação catódica, uma diminuição da densidade de corrente anódica será observada; e a taxa de corrosão diminuirá correspondentemente. Observe-se que, a partir da definição de $\beta_c = RT/\alpha_c F$, é evidente que se β_c diminuir, então α_c deve ser aumentado.

Em termos do mecanismo catalisado por cloreto descrito acima, pode-se argumentar que, se a reação catódica é inibida na presença de cloreto adsorvido em comparação com o que ocorre na superfície nua, então a formação da camada de cloreto adsorvida resulta na inibição da reação catódica, resultando na mudança negativa observada no potencial de circuito aberto.

Inibição da reação anódica: Outra maneira de explicar uma mudança do PCA na direção positiva é a inibição da reação anódica. Cromatos podem inibir a reação anódica induzindo passividade, assim como filmes de produtos de corrosão anódico podem agir de forma similar. Um exemplo é a formação de carbonato de ferro, FeCO_3 , que acontece em ambientes carbonatados. Assim, a inibição da reação parcial anódica mudará o PCA na direção positiva e reduzirá a taxa de corrosão.

A Tabela 5 mostra esquematicamente possíveis relações de causa e efeito para variações do PCA.

Tabela 5. Variação esquemática do PCA e mudanças na densidade de corrente como função apenas das mudanças nas constantes de Tafel.

Constante de Tafel	PCA	Densidade de corrente	Mecanismo atuante
β_a aumenta	Aumenta (mudança para valores mais positivos)	i_a diminui \rightarrow proteção, se na região passiva	Inibição anódica
β_c aumenta	Diminui (mudança para valores mais negativos)	$ i_c $ diminui ou i_c se torna menos negativo \rightarrow proteção se na região passiva	Inibição catódica
β_a diminui	Diminui (mudança para valores mais negativos)	i_a se torna maior \rightarrow corrosão	Catálise da reação anódica
β_c diminui	Aumenta (mudança para valores mais positivos)	$ i_c $ aumenta ou i_c se torna mais negativo \rightarrow corrosão	Catálise da reação catódica.

Fonte: adaptado de (LIENGEN *et al.*, 2014)

Al-Otaibi et al., (2014) sugere que somente quando a alteração no valor de PCA é superior a 85 mV, ela pode ser reconhecida como uma evidência de classificação de um composto como um inibidor do tipo anódico ou catódico.

Medidas de potencial de circuito aberto foram conduzidas no eletrodo de trabalho (vs ECS) durante 1 hora (para 0,5M NaCl) e 30 min (para 0,01M NaCl) com objetivo de conduzir este ao seu estado *quasi*-estacionário (foi considerado “*quasi*-estacionário” dE/dt menores que 5×10^{-5} V/s), e avaliar eventuais efeitos do inibidor de corrosão em características eletroquímicas.

4.4.2. Curvas Polarização Potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico do aço na presença e ausência do inibidor na condição hidrostática foi estudado através de curvas de polarização catódicas e anódicas. As medidas foram conduzidas nas soluções agressivas previamente descritas (seção 4.2), naturalmente aeradas, as $25^\circ\text{C} \pm 2$ contendo diferentes concentrações do inibidor (seção 4.2). Para evitar a influência de camadas de óxidos ou influência de uma varredura sobre a outra, as curvas de polarização potenciodinâmicas foram conduzidas iniciando no E_{corr} até -250 mV vs PCA. Em seguida se liberava toda polarização externa, deixando o sistema re-estabilizar (~ 600 s), e após essa etapa, uma varredura iniciando no E_{corr} até +250 mV(ou +450mV vs PCA, para determinação de potencial de pite) vs PCA era realizada. A velocidade de varredura foi de 1 mVs^{-1} (ZOU; WANG; ZHENG, 2011). Os dados foram coletados e analisados com auxílio do NOVA ver. 2.1.4 afim de se obter os dados eletroquímicos dos sistemas estudados.

Para o cálculo da taxa de corrosão, utilizou-se a lei de Faraday (equação (45)) e em termos da taxa de penetração(ASTM G102-89, 2015):

$$TC = K_1 \frac{i_{\text{corr}}}{\rho} EW \quad (45)$$

Onde TC é dado em mm/ano, i_{corr} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

$K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$, mm g/ μA cm ano;

ρ = densidade em g/cm^3 ;

EW = massa equivalente, $EW = \frac{W}{n}$, onde W é o peso atômico do ferro e n é o número de elétrons envolvidos na oxidação do elemento.

A eficiência de inibição foi avaliada a partir das medidas de i_{corr} usando a relação eq (46:

$$\eta\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}^i}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (46)$$

Onde i_{corr}^0 e i_{corr}^i são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. Onde as densidade de corrente de corrosão foram obtidas através da extrapolação das retas de Tafel.

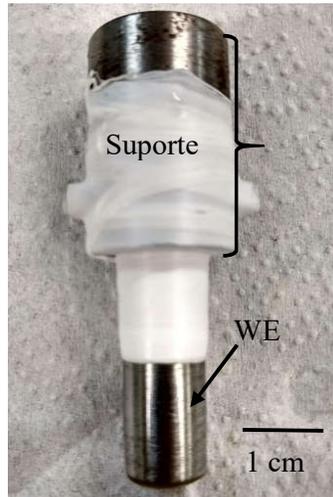
4.4.3. Resistência de polarização linear acoplado a módulo de eletrodo rotativo

Para avaliar o comportamento dos inibidores em condições hidrodinâmicas na etapa I da pesquisa, foram realizados testes de resistência a polarização linear, acoplados a um módulo de eletrodo rotativo, seguindo as prerrogativas da ASTM G59-97, 2014 e ASTM G185-06, 2016, que em síntese estabelece alguns critérios para o teste, a saber:

- A faixa de rotação deve estar entre 100 e 10000 rpm
- A relação entre altura/diâmetro do cilindro deve estar entre 0,3 e 3
- A relação entre área exposta e volume de solução deve ser pelo menos de 40 mL cm⁻².

A varredura aconteceu em uma faixa de potencial de -15 mV até +15 mV (*vs* E_{corr}) com uma velocidade de varredura de 0,1 mV s⁻¹, durante 1 hora, o que permitiu que as medidas estivessem em condições de estado estacionário (ZOU; WANG; ZHENG, 2011). Um modulo de eletrodo rotativo PINE modelo AFASR foi acoplado ao AUTOLAB para impor as condições hidrodinâmicas, testando as seguintes rotações: 250, 500, 1000, 2000 rpm, o que se reflete em velocidade linear de 0,13; 0,26; 0,52; 1,05 m s⁻¹. O eletrodo utilizado consistiu em um cilindro de aço 1010 de Ø 11,0 mm por 13 mm com área exposta de 4,49 cm², conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra.

Figura 16. Eletrodo cilíndrico rotativo utilizado nos testes de resistência de polarização linear em estado hidrodinâmico.



A taxa de corrosão (i_{corr}) é normalmente calculada para a resistência de polarização linear usando a equação de Stern-Geary, que é expressa (CALLOW; RICHARDSON; DAWSON, 1976; ZOU; WANG; ZHENG, 2011), eqs (47-49):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (47)$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad (48)$$

Rearranjando chega-se a:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (49)$$

No entanto, como obter i_{corr} de R_p na maioria das vezes é difícil porque β_a e β_c podem variar durante o tempo, apenas o R_p será apresentado, pois fornece uma medida indireta da taxa de corrosão para as diferentes condições (ZOU; WANG; ZHENG, 2011).

4.4.4. Cronoamperometrias

Na etapa I do trabalho testes cronoamperométricos foram realizados polarizando o eletrodo de aço para -550 mV e -150 mV (vs ECS) por 1 h. Estes potenciais foram escolhidos de forma que o potencial de -550 mV fosse um potencial catódico tanto para o sistema livre de inibidor

quanto para o sistema contendo inibidor. Da mesma forma o potencial de -150 mV é um potencial anódico para ambos sistemas testados. O potencial de -550 mV vs ECS possui um delta de aproximadamente 100 mV em relação ao PCA do sistema livre de inibidor; o para o sistema contendo inibidor esse delta é de ~250 mV. Nos sistemas anódicos, o delta para o sistema sem inibidor foi de ~300 mV (vs PCA) e para o sistema com inibidor o delta foi de ~150 mV (vs PCA). O objetivo do teste foi verificar (1) se os LIs eram capazes de inibir a corrosão em potencial anódico e (2) se os LIs eram capazes de inibir a reação catódica, em meio neutro, a redução do oxigênio dissolvido (FALLAVENA; ANTONOW; GONÇALVES, 2006; SHERIF; ERASMUS; COMINS, 2010).

Na etapa II os testes cronoamperométricos foram realizados polarizando o eletrodo de aço para -700 mV e -485 mV (vs ECS) por 1 h. Inicialmente, o eletrodo de aço foi polarizado por 10 min para iniciar a possível corrosão; depois disso, foi adicionado líquido iônico para avaliar o comportamento do sistema (FALLAVENA; ANTONOW; GONÇALVES, 2006; SHERIF; ERASMUS; COMINS, 2010).

O objetivo deste teste foi avaliar se a relação entre o potencial de carga zero e o potencial em que a amostra se encontra influenciava o comportamento na adsorção do inibidor, medido indiretamente pelo desenvolvimento da corrente vs tempo em cada potencial aplicado.

4.4.5. Imersão por longo período

Para avaliar o comportamento dos líquidos iônicos como inibidores de corrosão por longos períodos foram realizados testes de imersão por pelo menos 10 dias onde se registrava o potencial de circuito aberto (pelo menos 1 vez por dia) e o pH era medido (1 vez por dia), na etapa I e II do trabalho.

4.4.6. Potencial de carga zero (PCZ)

Os metais quando em imersos em solução podem ter um excesso ou uma deficiência de elétrons em sua superfície na interface metal/solução. Assim, a superfície do metal pode ter uma carga remanescente negativa ou positiva (MCCAFFERTY, 2010, p. 371–372).

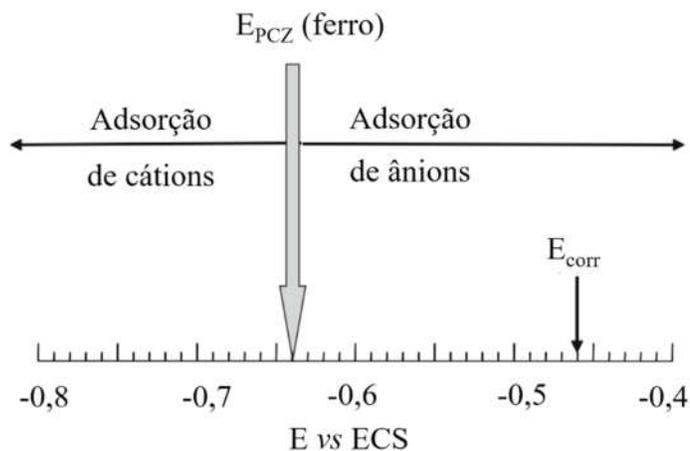
Quando as cargas remanescentes do metal são negativas, espécies carregadas positivamente são atraídas para a superfície e, quando as cargas do metal são positivas, as cargas negativas é quem são atraídas. Entre esses dois casos, existe um potencial de eletrodo no qual

a superfície tem carga zero, e esse potencial é chamado de potencial de carga zero (PCZ). Quanto mais próximo o potencial do metal estiver do seu PCZ, mais fácil será a adsorção de moléculas orgânicas neutras na superfície do metal (MCCAFFERTY, 2010, p. 371–372).

Os valores PCZ não são quantidades invariantes para um determinado metal, este varia com a natureza da solução, especialmente se a solução contiver ânions adsorvíveis. Mas a ideia é que, acima (mais positivo que) do PCZ, a adsorção de espécies com carga negativa é favorecida, e abaixo (mais negativo que) o PCZ, a adsorção de espécies com carga positiva é favorecida (CLARK *et al.*, 1974; SIVAKUMAR *et al.*, 2018).

A Figura 17 mostra um exemplo onde o potencial de carga zero do ferro está abaixo do potencial de corrosão, ou seja, nesta condição a adsorção de ânions seria favorecida. Caso este eletrodo fosse polarizado abaixo do potencial de carga zero, a adsorção de cátions seria favorecida.

Figura 17. Representação esquemática da relação entre potencial de carga zero, potencial de corrosão e favorecimento de adsorção de cátions e ânions. Adaptado de (MCCAFFERTY, 2010, p. 373)



Nesse sentido a determinação do potencial de carga zero pode fornecer indícios sobre qual tipo de espécie é favorecida a adsorver, ou seja, uma informação muito útil no estudo de inibidores de corrosão.

Na etapa II, o potencial de carga zero (PZC) foi determinado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), usando o método relatado em outros estudos (ASHASSI-SORKHABI; ES'HAGHI, 2009; DOUADI *et al.*, 2017; MORETTI; GUIDI; FABRIS, 2013). As medições foram realizadas usando sinais AC de 5 mV pico a pico na faixa de frequências de 10^3 a 10^2 Hz e aplicando diferentes potenciais, com e sem [m-2HEA][OI]. Esse intervalo foi

usado porque, em suficientemente altas frequências a capacitância das reações faradaicas são curto circuitadas. Essa varredura de frequência foi repetida em várias condições de potenciais desejados. O potencial correspondente ao valor mínimo de C_{dl} é considerado o PCZ do eletrodo (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; MORETTI; GUIDI; FABRIS, 2013; XU *et al.*, 2013).

4.5. Perda de massa

As medidas de perda de massa foram realizadas tomando ASTM G31-72 (2004) (ASTM G31-72, 2004) como referência e foram realizadas apenas na terceira etapa deste trabalho de pesquisa. Uma estufa de laboratório (FANEM modelo 315 SE) e o controlador de temperatura Evolution MT-512E 2HP foram utilizados para garantir 25 ° C. O volume da solução foi de 500 mL e as amostras de aço com 6,7 cm² de área exposta foram imersas em soluções de ácido clorídrico 0,1 M por 120 h (5 dias), com e sem oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio. No final dos testes, as amostras foram removidas, cuidadosamente lavadas em água deionizada, secas com ar frio e depois pesadas pela balança analítica Shimadzu AY220. Além disso, as amostras foram fotografadas para fornecer informações sobre aspectos macroscópicos da corrosão. A taxa de corrosão (CR) foi obtida pela equação (62):

$$CR = \frac{K.W}{A.t.D} \quad (62)$$

Onde K é uma constante (8,76x10⁴ para mm ano⁻¹), W é a perda de massa em g, A é a área em cm², t é o tempo em horas (h) e D é a densidade do material (7,874 g cm⁻³). A eficiência da inibição ($\eta\%$) foi calculada a partir dos dados de perda de peso de acordo com a equação (63), onde W_0 é a perda de massa para o sistema sem inibidor e W é a perda de massa dos sistemas contendo inibidor.

$$\eta\% = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (63)$$

4.6. Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura - TEVV (*SVET - Scanning Vibrating Electrode Technique*)

A Técnica de Eletrodo Vibratório de Varredura (*Scanning Vibrating Electrode technique - SVET*) tem sido aplicada à pesquisa de corrosão há cerca de três décadas. A técnica foi originalmente desenvolvida por biólogos nas décadas de 1960-1980 (JAFFE; NUCCITELLI,

1974; NICHOLSON; FREEMAN, 1975; SCHEFFEY, 1988) para medir correntes iônicas envolvidas na diferenciação celular, (SAUNDERS, 1986) morfogênese, (NUCCITELLI, 1988) regeneração de tecidos (REID; NUCCITELLI; ZHAO, 2007). A aplicação aos estudos de corrosão começou com Isaacs nos anos 80 (ISAACS, 1985), que, na mesma década, junto com Vyas fizeram uma revisão usando essa abordagem experimental e introduziram o acrônimo *SRET (Scanning Reference Electrode Technique)* para designar o grupo de técnicas de mapeamento baseadas em eletrodos de referência sem vibração (ISAACS; VYAS, 1981). O SRET e o SVET são usados para estudar corrosão galvânica, (ISAACS, 1988a; SIMÕES *et al.*, 2007) corrosão por pites, (ISAACS; KISSEL, 1972; WILLIAMS; COLEMAN; MCMURRAY, 2010) corrosão por frestas, (ISAACS; HUANG; JOVANCICEVIC, 1996) corrosão sob tensão, (ISAACS, 1988b) corrosão microbiológica (FRANKLIN; WHITE; ISAACS, 1991), revestimentos inorgânicos (ISAACS, 1987), metais pintados (ISAACS *et al.*, 1996), inibidores de corrosão, (BASTOS; FERREIRA; SIMÕES, 2006; COELHO; COSSEMENT; OLIVIER, 2018; ISAACS; DAVENPORT; SHIPLEY, 1991) corrosão de juntas soldadas (VORUGANTI *et al.*, 1991) e polímeros condutores (BERTONCELLO; MANHABOSCO; DICK, 2015). Esta lista está longe de estar completa. As referências foram selecionadas porque são o primeiro estudo usando SVET em cada uma dessas aplicações ou mostram exemplos significativos e representativos dos recursos de SVET.

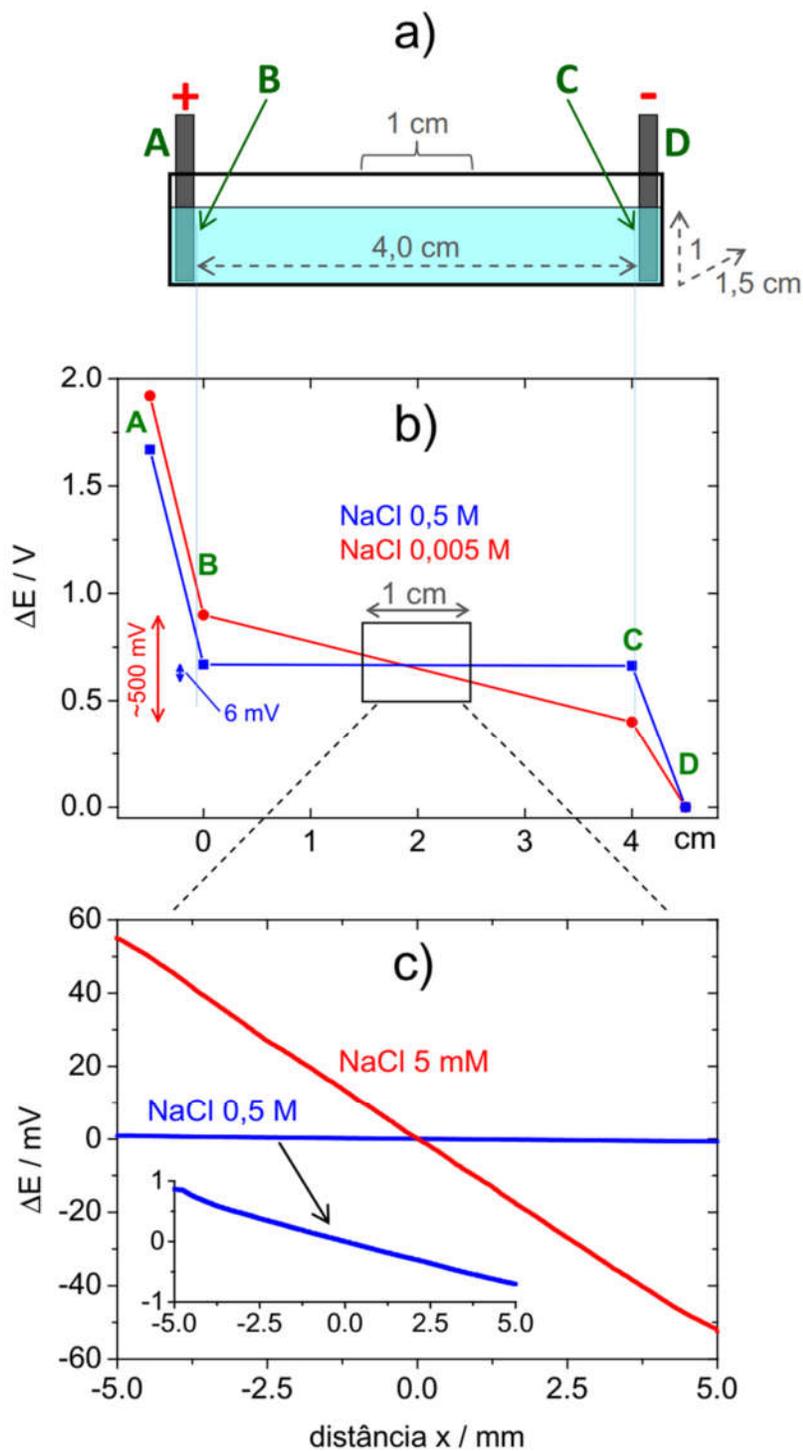
A melhor forma de entender o funcionamento do SVET na medição do potencial e da corrente em solução é considerar uma célula com placas paralelas como a que se apresenta na Figura 18a) por onde circula uma corrente contínua de 100 μA . A Figura 18b) mostra a diferença de potencial medida em vários pontos do circuito, com destaque para a queda ôhmica em solução, a qual se reduz apreciavelmente quando a concentração (e conseqüentemente a condutividade) da solução aumenta. O perfil da queda ôhmica foi obtido também com um microeletrodo de referência que se moveu relativamente a outro mantido fixo (Figura 18c). A diferença de potencial na solução foi em torno de 120 mV cm^{-1} para a solução com 5 mM de NaCl e 1,5 mVcm^{-1} para a solução 0,5 M (cem vezes mais concentrada) e com uma condutividade 78 vezes maior. A densidade de corrente na solução, i , pode ser calculada usando a seguinte equação (BASTOS *et al.*, 2013) :

$$i = kE = -k \frac{\Delta V}{\Delta r}$$

onde k é a condutividade da solução, E é o campo elétrico na solução e ΔV é a diferença de potencial entre duas posições em solução separadas por Δr e alinhadas perpendicularmente

com as placas de grafite. A Figura 19a) apresenta a densidade de corrente obtida para as duas soluções, usando $\Delta r = 20 \mu\text{m}$. Embora se tenha bastante ruído, de forma evidente para a solução com 0,5 M NaCl, o valor médio da densidade de corrente é semelhante e pode ser comparado com o valor teórico, que é de $100 \mu\text{A}/1,5 \text{ cm}^2 = 66,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ para a geometria de célula usada.

Figura 18. (a) Esquema da célula com placas de grafite paralelas contendo NaCl 5 mM ou 0,5 M, (b) diferença de potencial medida em vários pontos do circuito quando passa uma corrente de 100 μA , (c) queda ôhmica medida no centro da célula usando um microelétrodo de referência relativamente a outro mantido numa posição fixa.

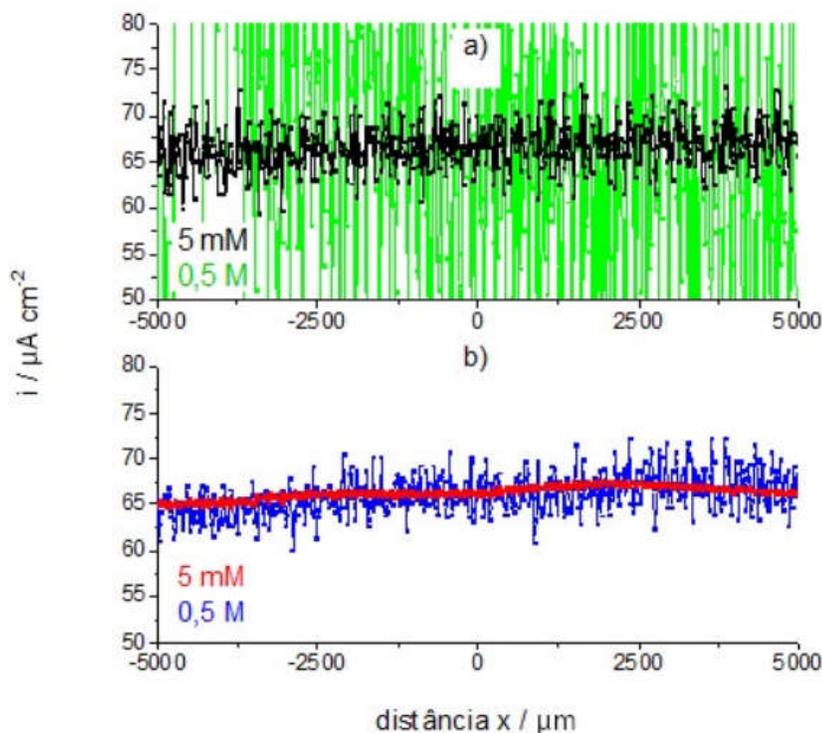


Fonte: adaptado de (BASTOS *et al.*, 2013)

O que se foi descrito é um exemplo de medida SRET. Uma variante desta técnica emprega dois eletrodos de referência (por vezes eletrodos de ouro ou de platina com negro de platina) com posições fixas e Δr em geral entre 10 e 100 μm (ROSENFELD; DANILOV, 1967). A diferença de potencial entre os dois eletrodos é dada imediatamente e a densidade de corrente i é obtida pela multiplicação por k .

Normalmente, a densidade de corrente dada pela SRET apresenta bastante ruído, um problema que se agrava com o aumento da condutividade do meio usado. Pode-se reduzir significativamente o ruído e aumentar a sensibilidade da técnica fazendo o eletrodo vibrar. Com a vibração o sinal medido passa a apresentar uma forma sinusoidal suscetível de ser amplificada e filtrada num amplificador *lock-in*.

Figura 19. a) Densidade de corrente local calculada a partir da SrEt e b) medida pela SVET.



Fonte: adaptado de (BASTOS *et al.*, 2013)

Esta é a base da técnica SVET e a principal diferença em relação à SRET. O fundamento continua a ser uma medida de potencial, ΔV , entre os extremos da vibração do eletrodo, Δr , usando-se a equação (1) para obter a densidade de corrente. A Figura 19 b) apresenta a corrente medida por SVET nas condições experimentais anteriores verificando-se um valor de corrente muito próximo do teórico mas com muito menos ruído quando comparado com os resultados

SRET. Ambas as técnicas fornecem valores das correntes iônicas a partir de medidas do potencial em solução. O SVET tem como principais vantagens a maior sensibilidade e menor ruído. Por outro lado, como o eletrodo da SRET não vibra e como pode ter a extremidade da sonda menor (entre 0,1 e 1 μm , enquanto o eletrodo da SVET raramente é inferior a 10 μm), pode aproximar-se mais das fontes de corrente permitindo melhor resolução espacial.

Para investigar os efeitos do [m-2HEA][OI] e a influência da concentração de cloreto de sódio em nível localizado a técnica SVET foi empregada. Foi utilizado um equipamento e software fornecidos pela Applicable Electronics TM.

As sondas isoladas de Pt-Ir (MicroProbes TM) com platina negra depositada na ponta da sonda foram empregadas como microeletrodos para medições de SVET. A sonda foi vibrada em dois planos perpendiculares, vertical (Z) e horizontal (X), nas frequências de 124 Hz (Z) e 325 Hz (X), respectivamente. O diâmetro da sonda foi de 14 μm , a amplitude de vibração foi de 28 μm (pico a pico) e foi posicionado 100 ± 2 μm acima da superfície da amostra. Somente os dados obtidos no plano vertical de vibração (Z) foram considerados para análise posterior.

As densidades de corrente foram registradas em uma grade 21 x 21 em várias soluções contendo diferentes quantidades de cloreto de sódio (0,01M, 0,02M, 0,03M a 0,05 M) com e sem inibidor na concentração de 1 μM de [m-2HEA][OI]. Essa quantidade de inibidor foi escolhida após testes preliminares para garantir que a resposta da sonda permanecesse estável e confiável por pelo menos 3 horas. As concentrações de inibidor acima de 5 μM causaram decaimento da capacitância da sonda além de 5% em menos de 3 h de imersão. Tais precauções foram tomadas, uma vez que já foi relatado que inibidores orgânicos podem adsorver na microsonda, alterando sua capacitância, e aumentando o nível de ruído das medições (SNIHIROVA *et al.*, 2019). As distribuições de densidade de corrente foram registradas a cada 12 minutos durante 3 horas. A área varrida foi de cerca de 0,5 mm x 0,5 mm. As medições foram realizadas em temperatura ambiente, pelo menos em duplicata, até que a reprodutibilidade fosse verificada. O volume da célula foi mantido constante, 7 ml, através da adição regular de água Millipore e, assim, impedindo a interferência da evaporação nos resultados registrados.

4.7. Caracterização superficial

4.7.1. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Foram realizadas análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo da Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, sobre o substrato antes/após os testes eletroquímicos (polarização potenciodinâmica, SVET) com o propósito de observar a morfologia do ataque corrosivo ou não, assim como alterações pertinentes do substrato, na etapa I, II e III da pesquisa.

Na etapa III, a morfologia da superfície de amostras de aço após exposição à solução de HCl 0,1 M na presença e ausência de [m-2HEA][OI] durante 120 h (5 dias) foi examinada. Complementarmente também foi aplicado EDS quando pertinente.

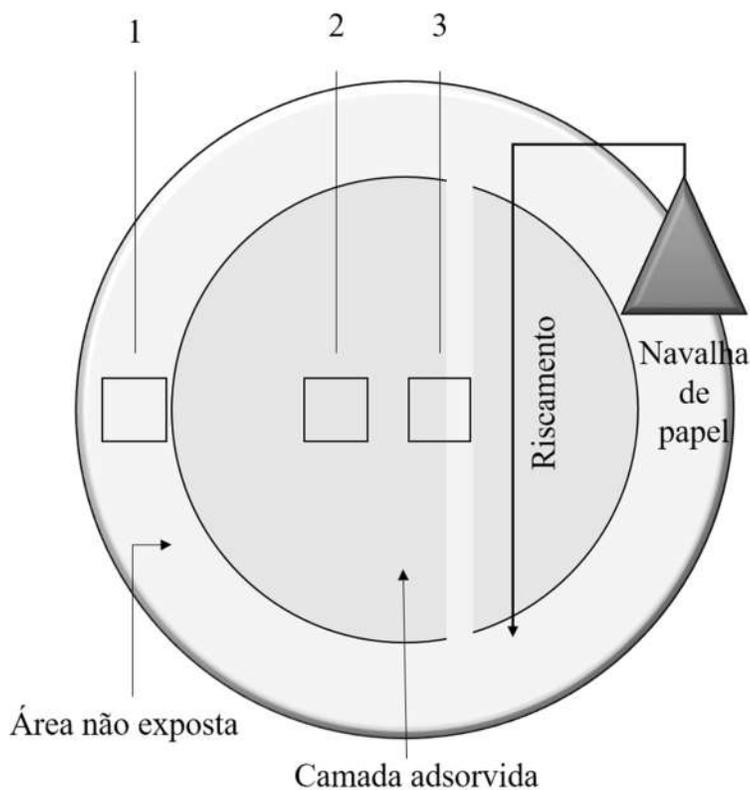
4.7.2. Interferometria óptica

Um interferômetro óptico Bruker Contour GT-K (luz verde) foi utilizado para avaliar a topografia da corrosão e realizar análises de rugosidade, quando pertinente.

4.7.3. Microscopia MFA (Microscopia de Força Atômica)

Na etapa I do trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9500J3 com uma faixa de 50 μm x 50 μm para a varredura. Para execução das medidas, amostras foram submersas em solução contendo 5 mM de [m-2HEA][OI] + 0,01 M NaCl durante 120 horas com o objetivo de o líquido iônico formar uma camada suficientemente espessa para detecção no equipamento MFA. Após o tempo de imersão as amostras metálicas foram cuidadosamente retiradas e limpas com água deionizada. Afim de se identificar a camada adsorvida e se ter uma estimativa de sua espessura, após a limpeza (jato de água deionizada e secagem com jato de ar frio) a superfície metálica foi “riscada” com uma navalha de papel para posterior análise. Uma navalha de papel foi utilizada para permitir um corte sem danos ao substrato metálico. As imagens foram realizadas três regiões, substrato limpo (1), camada de LI adsorvida (2) e interface entre substrato e camada adsorvida (3), conforme a Figura 20 indica esquematicamente.

Figura 20. Representação esquemática das regiões analisadas no MFA



4.7.4. Espectroscopia Raman

Nas etapas I e III um sistema de espectrômetro Renishaw inVia para análise espectral Raman foi utilizado (laser 785 nm) sobre a superfície para analisar os componentes químicos da superfície. As amostras ficaram imersas:

- Por pelo menos 10 dias em 5 mM [m-2HEA][OI] + 0,01M NaCl (etapa I),
- Por 5 dias em diversos sistemas (Parte III) – 0,1 M HCl; 0,1 M HCl + 0,25 mM [m-2HEA][OI]; 0,1 M HCl + 0,50 mM [m-2HEA][OI], 0,1 M HCl + 1,25 mM [m-2HEA][OI], 0,1 M HCl + 2,50 mM [m-2HEA][OI].

4.7.5. Espectroscopia FTIR ATR

Na etapa I e II foi utilizada espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em reflexão total atenuada (ATR) na superfície das amostras a fim de obter informações

a respeito da natureza da camada e produtos de corrosão formados. Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} utilizando um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific. Como normalmente os espectros de Raman fornecem informações mais precisas sobre compostos inorgânicos e o FTIR fornece informações mais confiáveis sobre compostos orgânicos, ambas técnicas foram utilizadas.

5. Etapa I - ESTUDO DE ATIVIDADE [m-2HEA][OI] E [B-HEA][OI] COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO EM MEIO CLORETADO NEUTRO – MECANISMOS.

O objetivo desta etapa do estudo foi avaliar o efeito da inibição no aço AISI 1006 em soluções aquosas neutras de 0,01 M NaCl, de dois LIs [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] assim como verificar a influência de diferentes condições hidrodinâmicas no comportamento quanto a corrosão do aço na presença e ausência dos LIs. Foram utilizadas as técnicas PCA, curvas de polarização, LPR-RCE, cronoamperometrias, medidas de ângulo de contato, interferometria, MEV, MFA, FTIR e Espectroscopia Raman descritas na seção 4.

5.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1.1. Características das soluções

A Tabela 6 apresenta a condutividade, O₂ dissolvido e pH das soluções estudadas. Observa-se que em relação a condutividade não houve alterações significativas na faixa de concentrações testadas. Quanto ao O₂ dissolvido, também não houve mudanças marcantes, mostrando que os líquidos iônicos não influenciam a quantidade de oxigênio dissolvido, pelo menos na faixa de concentrações testadas. Isto não indica necessariamente que as reações eletroquímicas envolvendo O₂ ocorram na mesma taxa, já que entre outros fatores, o coeficiente de difusão afeta diretamente a corrente limite de oxigênio, então se os LIs afetarem essa propriedade dentro da dupla camada elétrica, pode haver mudanças na corrente limite de O₂ (MCCAFFERTY, 2010)

Um aumento gradual do pH foi observado à medida que a quantidade de líquido iônico na solução foi aumentada, como exibido na Tabela 6. Para a maior concentração testada (5 mM) foi observado um aumento perceptível, de 5,73 (branco) para 9,58 e 8,97, para [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] respectivamente. Os grupos amônia e aminas (presentes nos LIs) possuem um par de elétrons isolado, ou seja, elas atuam como uma base, pois podem doar esses elétrons. Essa afirmação segue a teoria Gilbert Newton Lewis (1875-1946), que estabelece que uma base é toda espécie química doadora de elétrons. Para aplicação como inibidor de corrosão para o aço, esse efeito pode ser benéfico, pois, de acordo com o diagrama de Pourbaix, o ferro pode entrar em uma região de passividade em pH mais altos (MCCAFFERTY, 2010; POURBAIX, 1972). Para esclarecer a influência do pH no comportamento de inibição, foram realizados testes eletroquímicos usando solução de NaCl 0,01M em pH = 9.

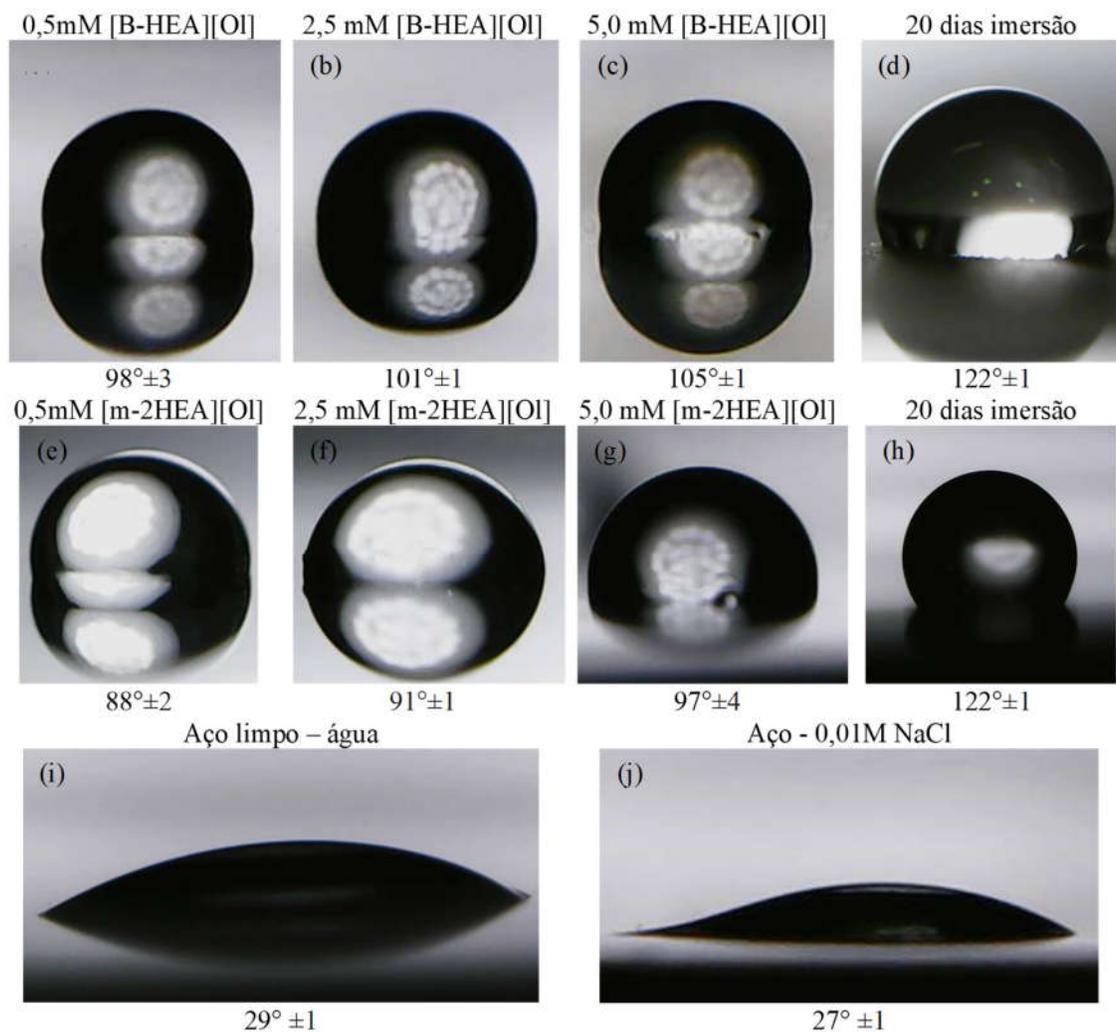
Tabela 6. Dados de pH, condutividade e oxigênio dissolvido para as soluções testadas (desvio padrão entre parênteses).

	pH	Condutividade($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxigênio dissolvido(mg.L^{-1})
0,01M NaCl	5,73 (0,04)	838 (9,71)	6,45 (0,43)
[m-2HEA][OI] 0,25 mM	8,36 (0,05)	844 (7,23)	5,66 (0,33)
[m-2HEA][OI] 0,50 mM	8,60 (0,07)	842 (4,36)	5,64 (0,08)
[m-2HEA][OI] 1,5 mM	9,33 (0,09)	855 (3,33)	5,70 (0,21)
[m-2HEA][OI] 2,5 mM	9,42 (0,03)	860 (1,73)	5,74 (0,34)
[m-2HEA][OI] 5,0 mM	9,58 (0,02)	854 (8,02)	5,74 (0,34)

[B-HEA][OI] 0,25 mM	7,91 (0,06)	855 (4,61)	6,63 (0,77)
[B-HEA][OI] 0,50 mM	8,26 (0,04)	845 (1,53)	6,61 (0,81)
[B-HEA][OI] 1,5 mM	8,56 (0,02)	849 (3,52)	6,38 (0,60)
[B-HEA][OI] 2,5 mM	8,51 (0,01)	866 (7,00)	6,30 (0,66)
[B-HEA][OI] 5,0 mM	8,97 (0,01)	840 (3,06)	6,37 (0,77)

A Figura 21 mostra o ângulo de contato da água para aço limpo e aço após imersão na solução com e sem líquido iônico. O aço limpo mostrou ângulo de contato de água de $29^{\circ} \pm 1$, o que demonstra que a superfície estava limpa e a água era capaz de molhar a superfície. Um baixo valor de ângulo de contato ($27^{\circ} \pm 1$) foi encontrado para aço após imersão em solução sem inibidor, o que se deve à presença de produtos de corrosão hidrofílicos que causaram o espalhamento das gotículas de água na superfície do metal (GUO *et al.*, 2017; OBOT; MADHANKUMAR, 2016; PANDARINATHAN *et al.*, 2014).

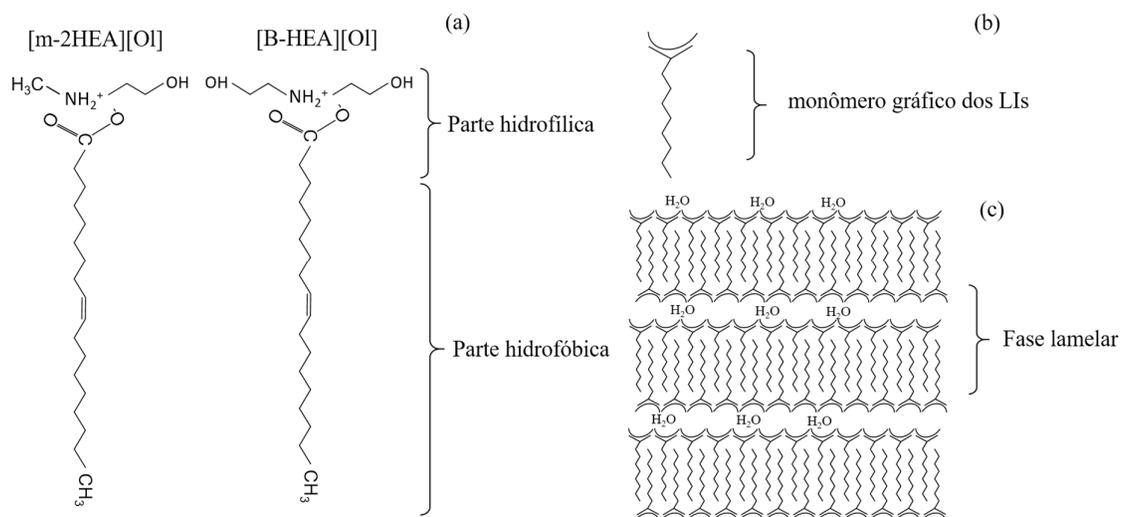
Figura 21. Ângulos de contato para o aço (em água) com as diversas concentrações de líquidos iônicos.



Além disso, a Figura 21 mostra o ângulo de contato com água das placas de aço previamente imersas em solução de teste com [B-HEA][OI] (0,5 mM, 2,5 mM, 5,0 mM e após 20 dias de imersão, respectivamente) e [m-2HEA][OI] (0,5 mM, 2,5 mM, 5,0 mM e após 20 dias de imersão, respectivamente). É sabido que comportamento hidrofóbico de superfícies ocorre em ângulos de contato acima de 90°. Para os casos estudados, em todas as concentrações foi observado um aumento no ângulo de contato comparado ao eletrólito sem inibidor. Os ângulos obtidos foram iguais ou superiores a 90°, o que confere à superfície do aço características hidrofóbicas. Em ângulos de contato maiores, torna-se mais difícil para o líquido molhar a superfície, o que, conseqüentemente, dificulta a interação de agentes corrosivos e substrato metálico.

A hidrofobicidade da superfície observada pode ser atribuída a moléculas de líquido iônico adsorvidas no aço, que, está relacionado ao caráter anfifílico dos LIs, que é uma estrutura que tem uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica, propositalmente projetado para isso. Nestes líquidos iônicos, as cadeias alquílicas de moléculas aniônicas tem comportamento hidrofóbico, enquanto a parte aniônica carboxilada polar tem caráter hidrofílico, assim como a porção catiônica (ÁLVAREZ et al., (2010a, 2010b). A Figura 22 (a) apresenta uma ilustração esquemática correlacionando a estrutura química dos LIs com o seus caráter hidrofílico/hidrofóbico.

Figura 22. Ilustração esquemática correlacionando a estrutura de [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] com características hidrofóbica/hidrofílicas.



Fonte: Inspirado em (ÁLVAREZ *et al.*, 2010a, 2010b)

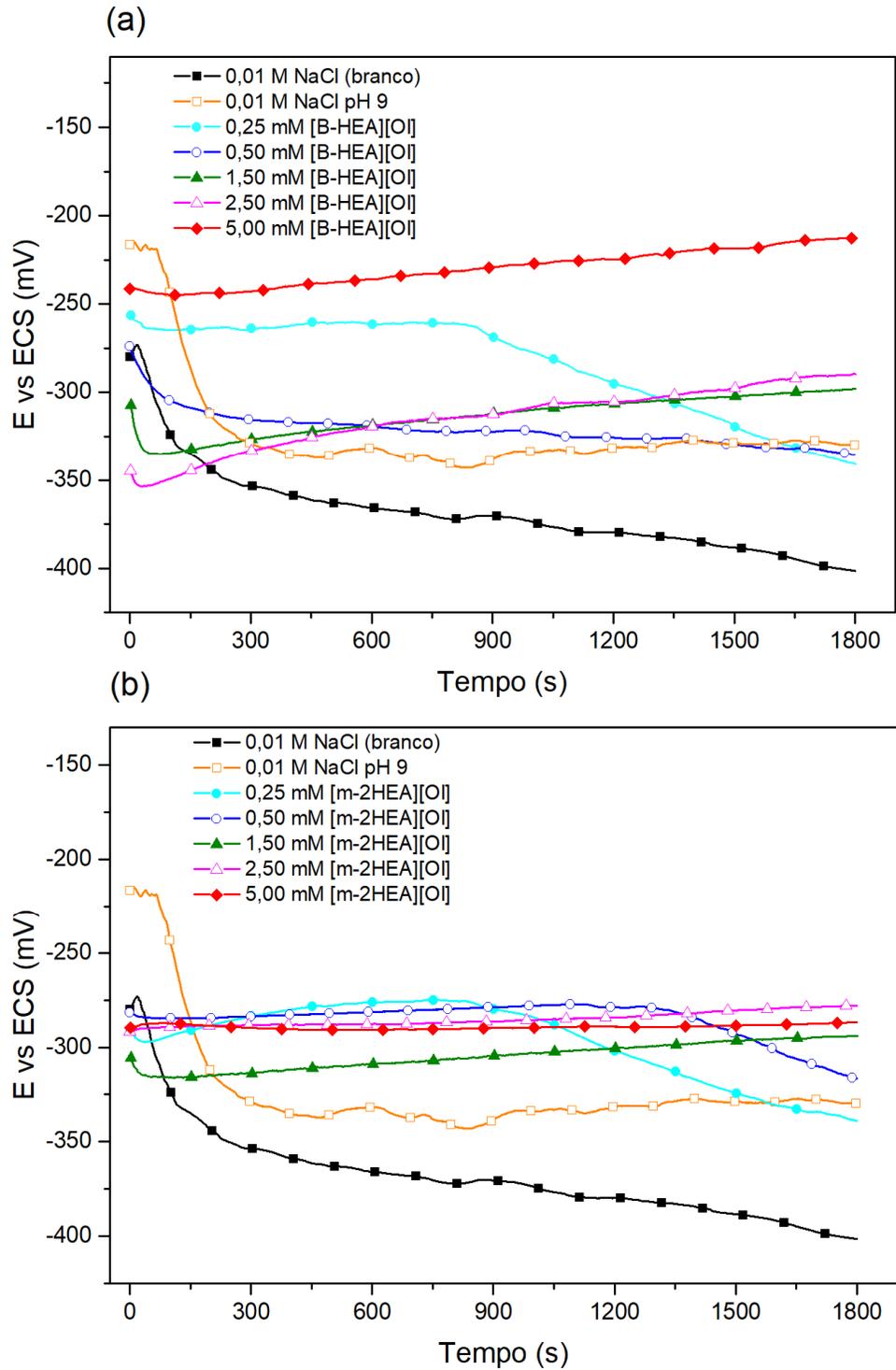
Além disso, é possível atribuir uma relação entre a concentração de LI na solução e o ângulo de contato; em outras palavras, o ângulo de contato aumentou com o aumento da concentração de LI no eletrólito. Esta observação está diretamente ligada com a estrutura química dos LIs, quanto mais LI em solução, maior é a capacidade de os mesmos deslocarem moléculas de água (e cloreto) e adsorverem na superfície do aço, aumentando o grau de cobertura dos LIs (LI, 2009). Como os mesmos devem adsorver pela parte hidrofílica, a parte hidrofóbica ficará voltada para a solução, conferindo a superfície do aço um caráter hidrofóbico. Como provavelmente a parte responsável pelo aumento do ângulo de contato é o ânion (parte hidrofóbica), não se deveria observar grandes diferenças entre as medidas de [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] o que é confirmado conforme a Figura 21.

Além disso, após 20 dias de imersão, o ângulo de contato aumentou em comparação com a mesma situação em 30 min de imersão, que indica que os LIs agem desde os primeiros minutos mas continuam agindo durante longos períodos, ou seja, a adsorção dos mesmos é lenta, e/ou outros fenômenos podem acontecer em maiores tempos de exposição. De fato, em longos períodos de exposição, estes LIs podem se formar agregados lamelares. Nesta estrutura, representa na Figura 22(b e c), as cadeias alquílicas aniônicas altamente hidrofóbica seriam empacotadas na fase lamelar deixando os grupos que contém o ânion carboxilato polar expostos ao espaço interlamelar hidrofílico, em contato com as espécies catiônicas e, também com presença de água (ÁLVAREZ ET AL., (2010). Esse comportamento, somando ao fato de os LIs também poderem participar de uma adsorção competitiva entre moléculas de LI e moléculas de água e cloreto, pode explicar uma melhora no grau de cobertura de LI (e consequente melhora no caráter hidrofóbico da superfície) quando as imersões foram mais longas.

5.1.2. Medidas de PCA - Potencial de circuito aberto

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço em NaCl 0,01 M na presença e ausência de LIs em várias concentrações a 25 ° C é mostrada na Figura 23 (a) e (b). Quando o aço limpo é exposto ao ar, geralmente é coberto com uma camada de óxido transparente, no entanto se este for imerso em um ambiente agressivo, como soluções de cloreto, ocorrerá a corrosão acompanhada de uma perda dessa película formada ao ar, que pode ser reconhecido por uma queda no potencial de circuito aberto (TOWNSEND; CLEARY; ALLEGRA, 1981). Esse comportamento foi encontrado para o aço em solução sem inibidor (0,01M NaCl pH = 6). Nos primeiros 60 segundos de PCA é possível observar um valor de PCA relativamente alto. Após esses 60 s, o PCA caiu constantemente, pois houve um colapso da camada de óxido formado pelo ar, com o início da dissolução do ferro e a formação de produto de corrosão (TOWNSEND; CLEARY; ALLEGRA, 1981). Os íons cloreto têm particular influência nesse processo, sendo bem aceito que a quantidade de íons cloreto esteja diretamente relacionada à rapidez com que essa quebra do filme ocorre. Provavelmente, isso é causado pela atração dos íons Cl^- , devido ao seu alto coeficiente de difusão, acelerando esta quebra e a formação de produtos de corrosão, como afirmam Gabrielli *et al* e Liengen *et al* (GABRIELLI *et al.*, 2006; LIENGEN *et al.*, 2014; TOWNSEND; CLEARY; ALLEGRA, 1981).

Figura 23. Medições de PCA para aço em NaCl 0,01 M na presença e ausência de (a) [m-2HEA][OI] e (b) [B-HEA][OI].



Os resultados para NaCl 0,01M pH 9 também são mostrados na Figura 23 (a) e (b). O comportamento é semelhante ao do aço sem inibidor na presença de solução de cloreto em pH 6, com apenas uma diferença específica: o tempo para quebra do óxido formado pelo ar foi

maior em pH 9. Em outras palavras, o aumento do pH influenciou a estabilidade dessa camada de óxido formado pelo ar.

O aço imerso na solução de NaCl contendo LIs, de 1,5 mM a 5 mM para os dois LIs ([m-2HE]A][OI] e [B-HEA][OI]), apresentou valores de PCA mais estáveis. Esse fenômeno pode ser atribuído à adsorção de LIs na superfície do metal (GUO *et al.*, 2017). O PCA mudou na direção positiva em relação ao sistema sem inibidores, o que pode ter várias causas: neste caso, provavelmente é causado pela inibição da reação anódica, devido à adsorção de LIs na superfície do aço (NIINOMI, 2010, p. 114), o que será confirmado por polarização e outros testes. Quanto às concentrações de LIs de 0,25 mM e 0,5 mM, a cobertura provavelmente não foi suficiente para proteger o aço e os íons Cl⁻ foram capazes de alcançar a superfície e promover a corrosão em alguns pontos críticos, diminuindo os valores de PCA. Fazendo uma comparação com o diagrama de Pourbaix experimental do aço em solução contendo cloreto (Figura 3), observa-se que a faixa de potenciais em que se encontram os sistemas com adição de 0,25 e 0,5 mM de LI estão na região de “passividade imperfeita” postulado por Pourbaix. Isso também pode ter influenciado esses sistemas terem sofrido corrosão após um curto período de imersão. Como a maior parte dos sistemas permaneceu estável ao longo de 1800 s, esse tempo de imersão foi utilizado para outros ensaios eletroquímicos (VIEJO *et al.*, 2010).

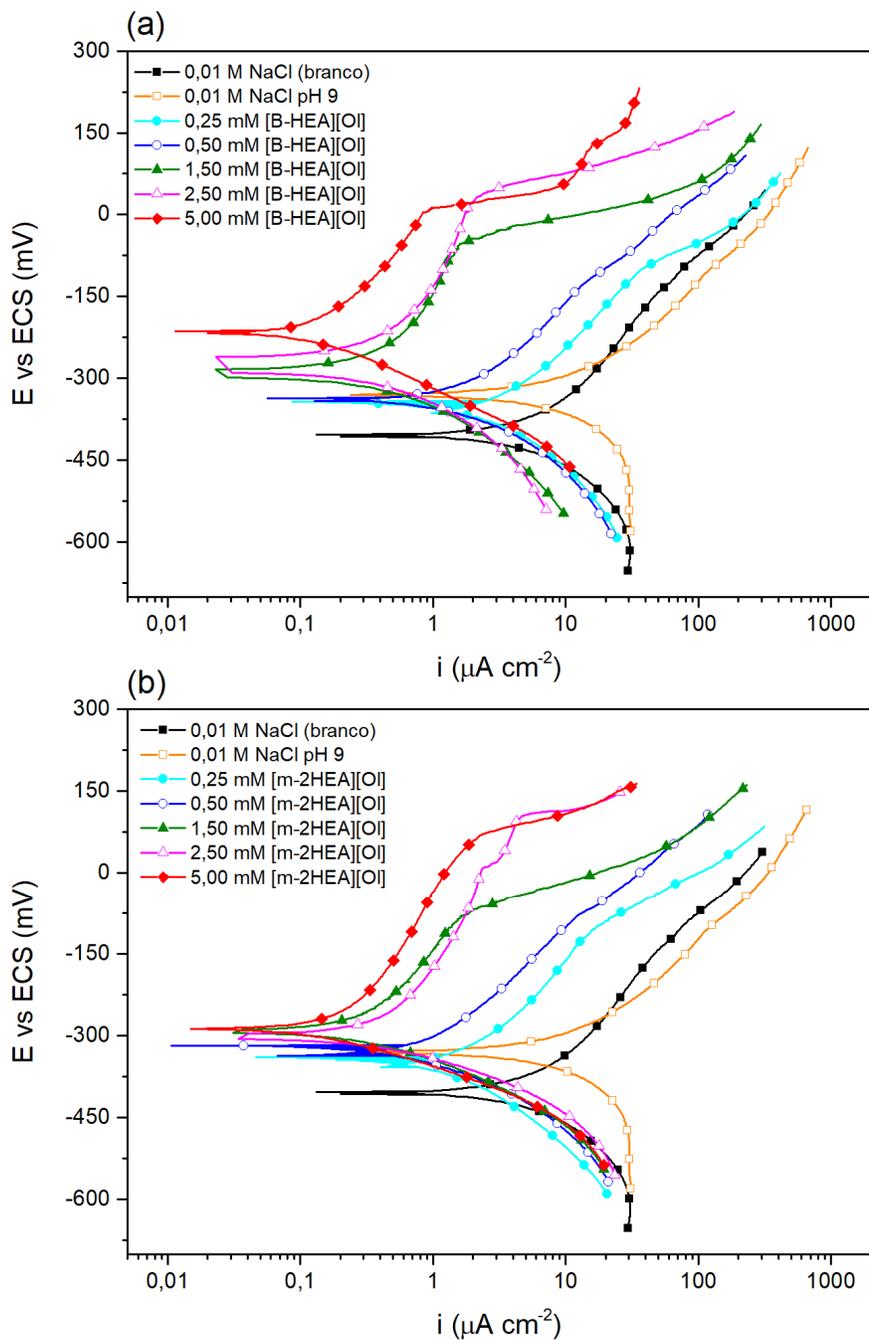
Cabe salientar que as medidas de PCA são úteis para indicar qual tipo de inibição determinada substância possui, no entanto não fornecem informações a respeito da eficiência dessas substâncias. Quando o potencial de circuito aberto muda para valores positivos (como no caso estudado), é esperado que a reação anódica está sendo mais inibida que a catódica, mesmo tratando-se eventualmente de inibidores do tipo misto.

5.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas a fim de obter conhecimento sobre a cinética das reações catódica e anódica (SINGH; MOHAPATRA; PANI, 2016). As curvas de polarização para aço em 0,01 M NaCl com e sem [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] em diferentes concentrações a 25 ° C são mostradas na

Figura 24. No caso das porções catódicas das curvas, tanto as soluções com [B-HEA][OI] quanto [m-2HEA][OI] apresentaram uma pequena diminuição nas densidades de corrente, com pouca mudança na forma das curvas, o que sugere uma pequena supressão na reação catódica, ou seja, na reação de redução de oxigênio. Além disso, as menores densidades de corrente para ambos os LIs estudados ([B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI]) podem ser atribuídas aos LIs adsorverem sobre a superfície metálica e por consequência, bloquear o acesso de íons agressivos a superfície do aço.

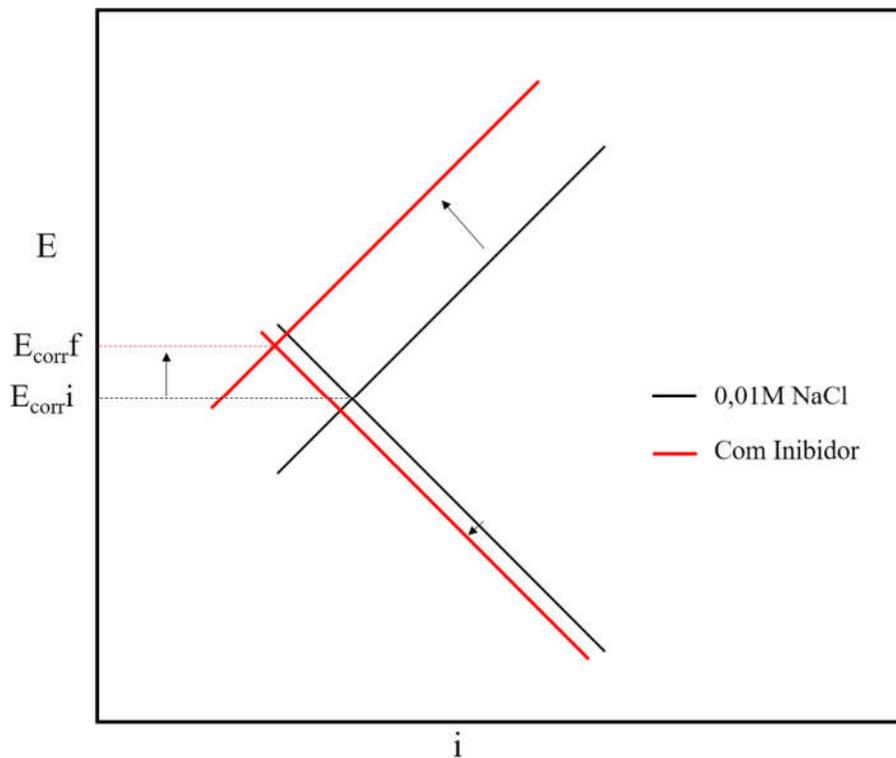
Figura 24. Curvas de polarização do aço em solução de NaCl 0,01 M na ausência e presença de diferentes concentrações dos inibidores estudados (a) [B-HEA][OI] (b) [m-2HEA][OI] a 25 °C.



Deslocamento do potencial de corrosão foram observadas no sentido positivo (direção anódica) para todos os sistemas estudados e são devidos principalmente à polarização da reação anódica (a Figura 25 ilustra esse efeito na curva de polarização). Essas alterações variaram de 30 a 190 mV, dependendo da concentração de LI. De acordo com Al-Otaibi et al., (2014) e outros pesquisadores um inibidor é classificado como anódico ou catódico quando o

deslocamento do E_{corr} é de pelo menos 85 mV em relação ao medido na solução em branco (FERREIRA *et al.*, 2004; SINGH; QURASHI, 2010b). Além disso, as curvas de polarização mostram que as reações anódicas e catódicas são afetadas, mas o efeito nas reações anódicas é mais proeminente. Assim, o inibidor estudado atuou como um tipo misto, mas predominantemente como inibidor anódico (SINGH; MOHAPATRA; PANI, 2016).

Figura 25. Representação esquemática do efeito da adição dos líquidos iônicos como agindo como inibidores de corrosão



As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidas das curvas de polarização por extrapolação de Tafel do ramo catódico ao potencial de corrosão, que fornece a taxa líquida da reação catódica no potencial de corrosão. Usando teoria de Wagner e Traud do potencial misto (WAGNER; TRAUD, 1938), essa também é a taxa líquida da reação anódica no potencial de corrosão. Este método foi utilizado porque o ramo anódico parece não estar sob controle de ativação, condição que deve ser obedecida para se utilizar o método de Tafel (MCCAFFERTY, 2005), Assis *et al.* usaram estratégia semelhante em seus estudos (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006). Além disso, a reação catódica de oxigênio tem problemas de controle de difusão, mas, neste caso estudado, o potencial onde se observa corrente limite está longe do potencial de corrosão, portanto, é esperado um controle de ativação próximo ao potencial de

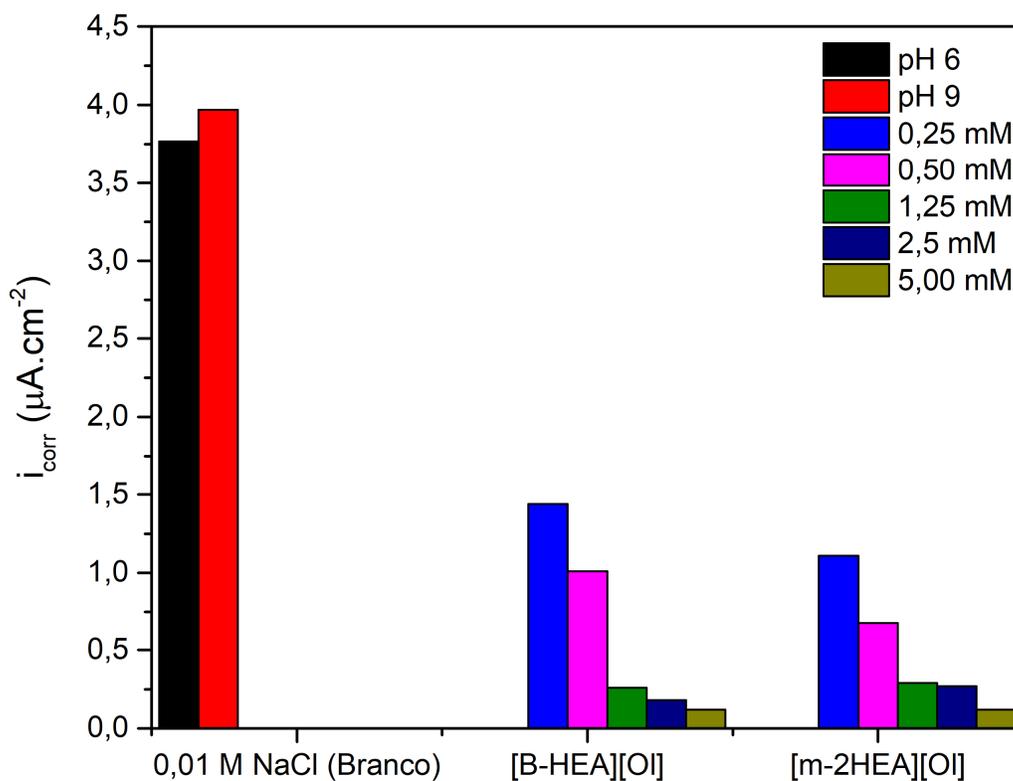
corrosão. Zou et al encontraram resultados semelhantes em seus estudos (ZOU; WANG; ZHENG, 2011).

As curvas de polarização anódica (

Figura 24 (a) e (b)) apresentam comportamento passivo na presença de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] em 1,5 mM a 5,0 mM, o que confirma essa tendência de atuar como inibidor anódico, apresentando densidades de corrente de corrosão de 0,12 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] em concentração de 5 mM. A solução 0,01M NaCl apresentou um valor de densidade de corrente de corrosão de 3,77 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que resulta em 97% de eficiência de inibição para [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] (Tabela 7). A

Figura 26 apresenta uma comparação entra as correntes de corrosão de todos os sistemas estudados. Observa-se que a diminuição da corrente de corrosão é notável desde a menor concentração testada até a maior.

Figura 26. Comparação das correntes de corrosão dos sistemas estudados em 0,1 M NaCl na presença e ausência de líquidos iônicos como inibidores de corrosão.



Além disso, é observada uma região passiva com densidades de corrente inferiores a 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ em uma janela de 200 mV, o que não ocorreu no aço sem a presença de inibidor. Além disso, na

Figura 24 (a) e (b) pode ser identificado potencial de pite aproximadamente a -100 mV para a concentração de 1,5 mM e 0 mV vs ECS para a concentração de 2,5 e 5,0 mM para ambos os LIs. Isso demonstra a capacidade de ambos os LIs em inibir a reação anódica de maneira semelhante à de uma camada passiva (AZAMBUJA; MARTINI; MÜLLER, 2003; MAKAR; TROMANS, 1996). Para as concentrações de 0,25 mM e 0,5mM de LI e sem inibidor, processo de corrosão inicia sob condições de potencial de circuito aberto e não é possível determinar o potencial de quebra adequadamente (SEMINO; GALVELE, 1976) .

Parte dessa ação pode ser devido à elevação do pH da solução, que diminui o potencial necessário para a formação de óxido de ferro em soluções aeradas (AZAMBUJA; MARTINI; MÜLLER, 2003; MAKAR; TROMANS, 1996). Para esclarecer o comportamento de desempenho de ambos os inibidores, foram obtidas curvas de polarização do aço em NaCl 0,01 M na ausência de LIs em solução neutra (pH = 6) e em pH = 9, pois a adição de LIs aumenta o pH da solução. Assim, foi investigado se o desempenho dos LIs estava estritamente relacionado ao aumento do pH. A

Figura 24 (a) e (b) (linha laranja) mostra o perfil desses, e pode-se observar que o aumento do pH não diminuiu a corrente de corrosão do aço sem a presença dos inibidores.

Tabela 7. Parâmetros de polarização potenciodinâmica do aço-carbono na ausência e presença das LIs estudadas como inibidor de corrosão.

Inibidor	Concentração	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV vs ECS)	η (%)	E_{pite} (mV vs ECS)
	0,01 M NaCl (Branco)	3,77	-408	-	--
	0,01 M NaCl pH = 9	3,97	-332	-	--
[B-HEA][OI]	0,25 mM	1,44	-376	62	--
	0,50 mM	1,01	-343	73	--
	1,50 mM	0,26	-285	93	-50
	2,50 mM	0,18	-262	95	25
	5,00 mM	0,12	-218	97	4
[m-2HEA][OI]	0,25 mM	1,11	-365	71	--
	0,50 mM	0,68	-337	82	--
	1,50 mM	0,29	-289	92	-77
	2,50 mM	0,27	-296	93	7
	5,00 mM	0,12	-286	97	60

5.1.4. Isotermas de adsorção e cálculos termodinâmicos

Para avaliar o processo de adsorção dos líquidos iônicos na superfície do aço, as isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e Frumkin foram testadas de acordo com as seguintes equações (52-54) (CARDOSO *et al.*, 2005; SOUZA; SPINELLI, 2009):

$$\text{Langmuir: } \theta/(1 - \theta) = KC \quad (52)$$

$$\text{Temkin: } \exp(2a\theta) = KC \quad (53)$$

$$\text{Frumkin: } \log(\theta/(1 - \theta)C) = \log K + a\theta \quad (54)$$

onde θ é o grau de cobertura superficial obtido a partir das curvas de polarização ($\theta = (i_{corr}^0 - i_{corr}^i)/i_{corr}^0$), C é a concentração molar do inibidor, K é a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção e a é o parâmetro de interação lateral.

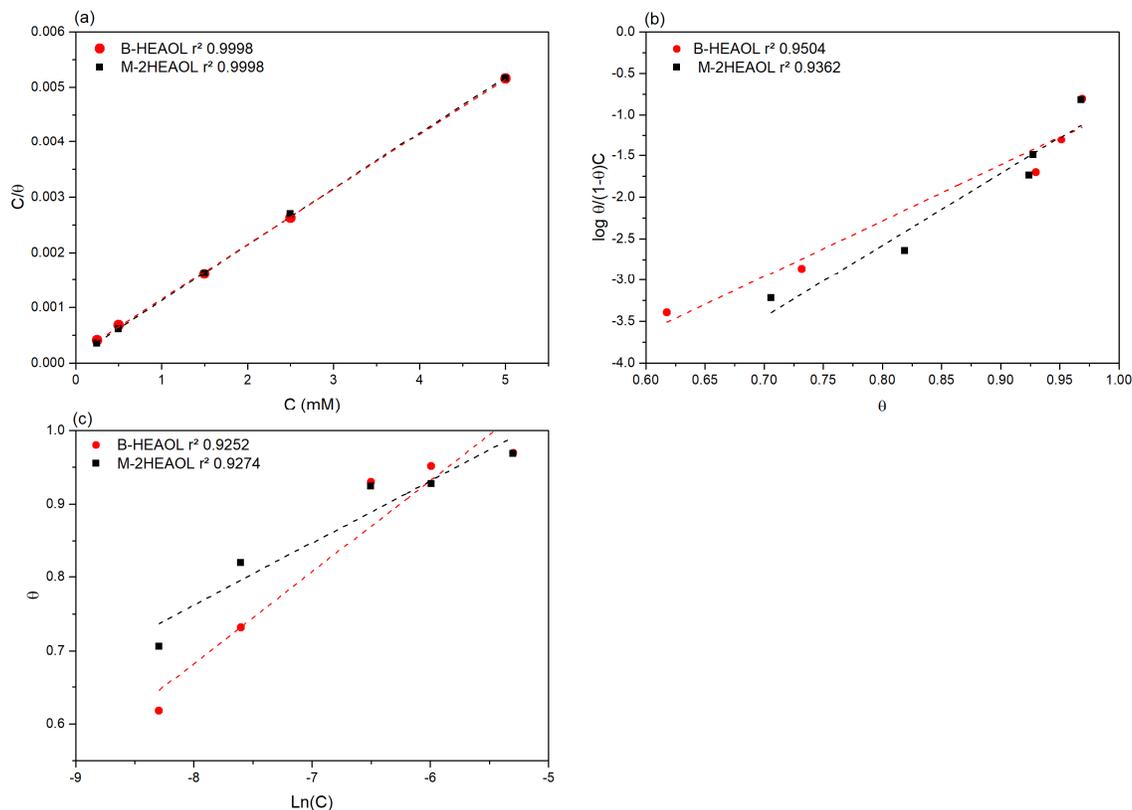
As três isotermas testadas se ajustaram bem aos dados experimentais (Figura 27), indicando que ambos os líquidos iônicos adsorveram na superfície do aço. Para a isoterma de Langmuir (Figura 27 a), o valor do coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,9998 para ambos os LIs, enquanto para o Temkin (Figura 27 b e c) foi de 0,9253 e 0,9275 e Frumkin foi de 0,9505 e 0,9363 para o [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI], respectivamente. A energia livre de adsorção ($\Delta_{ads}G^0$) foi calculada a partir da isoterma de Langmuir, uma vez que apresentou a melhor correlação com os dados experimentais, conforme a equação (55) (ARELLANES-LOZADA *et al.*, 2018):

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} \quad (55)$$

onde T é a temperatura absoluta, R é a constante universal de gás e 55,5 representa a concentração de água em mols.

A constante de equilíbrio de adsorção-dessorção K foi determinada como 6622,5 para [B-HEA][OI] e 9009,0 para [m-2HEA][OI], levando a $\Delta_{ads}G^0 = -31,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-32,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para [m-HEA][OI] e [B-HEA][OI], respectivamente.

Figura 27. Isotermas de (a) Langmuir, (b) Frumkin, (c) Temkin para a adsorção de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] na superfície do aço em NaCl 0,01 M.



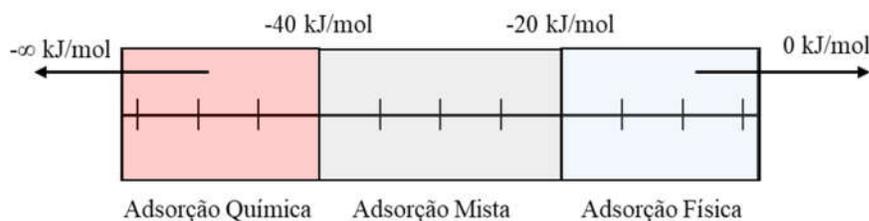
Além disso, diferentes estudos sugerem que a análise de $\Delta_{\text{ads}}G^0$ ajuda a estabelecer o tipo de adsorção entre um metal e um inibidor (ARELLANES-LOZADA *et al.*, 2018; BOUKLAH *et al.*, 2006). É geralmente aceito que o valor de $\Delta_{\text{ads}}G^0$ em torno de -20 kJ mol^{-1} ou superior (menor energia de adsorção) indica interação eletrostática (fisissorção) entre a superfície metálica carregada e as moléculas orgânicas carregadas na maior parte da solução. Entretanto, valores de $\Delta_{\text{ads}}G^0$ por volta de -40 kJ mol^{-1} ou menos (energia de adsorção mais alta) envolvem compartilhamento de carga ou transferência de carga entre a superfície do metal e moléculas orgânicas (quimissorção) (KR. SAHA *et al.*, 2016; SINGH; QURAIISHI, 2010a, 2010b). Já entre -20 kJ mol^{-1} e -40 kJ mol^{-1} é esperado o tipo misto de adsorção (KR. SAHA *et al.*, 2016), a Figura 28 apresenta de forma esquemática estas classificações. No entanto, a adsorção das moléculas inibidoras na superfície metálica não pode ser simplesmente considerada um fenômeno puramente físico ou químico (KR. SAHA *et al.*, 2016). Complementarmente à possibilidade de quimissorção, as moléculas inibidoras também podem ser adsorvidas na superfície metálica por meio de fisissorção (DÖNER *et al.*, 2011; SOLMAZ, 2014a, 2014b; YÜCE; SOLMAZ; KARDAŞ, 2012).

Uma vez que os valores de $\Delta_{\text{ads}}G^0$ estavam em torno de -30 kJ mol^{-1} , indica que a adsorção dos LIs possui um grau de fisissorção juntamente com quimissorção. Portanto, pode-se supor

que as moléculas de LIs adsorvam nas superfícies de aço através de um fenômeno de adsorção do tipo misto. Vale ressaltar que a quimisorção é predominante sobre a fisissorção (KR. SAHA *et al.*, 2016). Em outras palavras, o aço pode desenvolver algumas interações eletrostáticas e algum compartilhamento de carga com moléculas de LIs.

As isotermas de Frumkin e Temkin (Figura 27 b e c) também mostraram uma boa correlação com os dados experimentais. A inclinação positiva (termo *a*) para ambas as isotermas indica a existência de uma interação lateral atrativa na camada de adsorção (AMIN, 2006; DEYAB; KEERA; EL SABAGH, 2011; DEYAB; ZAKY; NESSIM, 2017). É importante dizer que essa discussão é válida para uma condição específica de temperatura e tempo de imersão já que tempos de exposição prolongados podem mudar a forma com que os LIs adsorvem.

Figura 28. Representação esquemática de ΔG^0_{ads} correlacionado a mecanismos de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.5. Resistência de polarização

Com o objetivo de compreender melhor os LIs estudados em uma condição mais próxima da aplicação industrial, foi realizada a técnica de avaliação de resistência à polarização linear acoplada a um módulo de eletrodo rotativo para caracterizar seu comportamento em condições hidrodinâmicas. Os testes foram realizados utilizando-se 5 mM para ambos as LIs, uma vez que foi a concentração com melhores resultados nas condições hidrostáticas.

O número de Reynolds (*Re*) é usado para determinar se o fluxo é laminar ou turbulento. É calculado a partir do valor da velocidade de rotação, que está na faixa de 0 a 2000 rpm/min no presente estudo. Os números de Reynolds foram calculados usando a Eq. (56) (DOUADI *et al.*, 2017; MUSA *et al.*, 2009):

$$Re = \frac{Ud\rho}{\mu} < 200 \text{ para fluxo laminar} \quad (56)$$

onde: *U*, *d*, ρ e μ , são velocidade linear ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), diâmetro do eletrodo cilíndrico rotatório (RCE) em centímetros (cm), densidade do fluido ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e viscosidade absoluta ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), respectivamente. Os valores de *Re* calculados são apresentados na Tabela 8 e confirmam que

os experimentos foram realizados sob condições de fluxo turbulento para todas as velocidades testadas.

Tabela 8. Variação no número de Reynolds para várias velocidades de fluxo nos casos estudados

μ (g cm ⁻¹ s ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	U (cm s ⁻¹)			
1,002x10 ⁻²	0,998	13,08 (250 RPM)	26,17(500 RPM)	52,33 (1000 RPM)	104,67 (2000 RPM)
		Re			
		1303	2606	5212	10424

A Figura 29 mostra os dados para todas as rotações testadas com 5 mM de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI], conforme comentado anteriormente, concentração que apresentou melhor resultado na condição hidrostática. É perceptível a diferença entre R_p da solução sem inibidor e ambas as soluções contendo LIs em todo o experimento. O aço sem inibidor apresentou alguma queda de R_p durante o teste, começando com 2,8 kΩ cm² e terminando com 1,8 kΩ cm², indicando que o regime de fluxo turbulento agrava a corrosão.

Esse efeito normalmente está relacionado a alguns fatores:

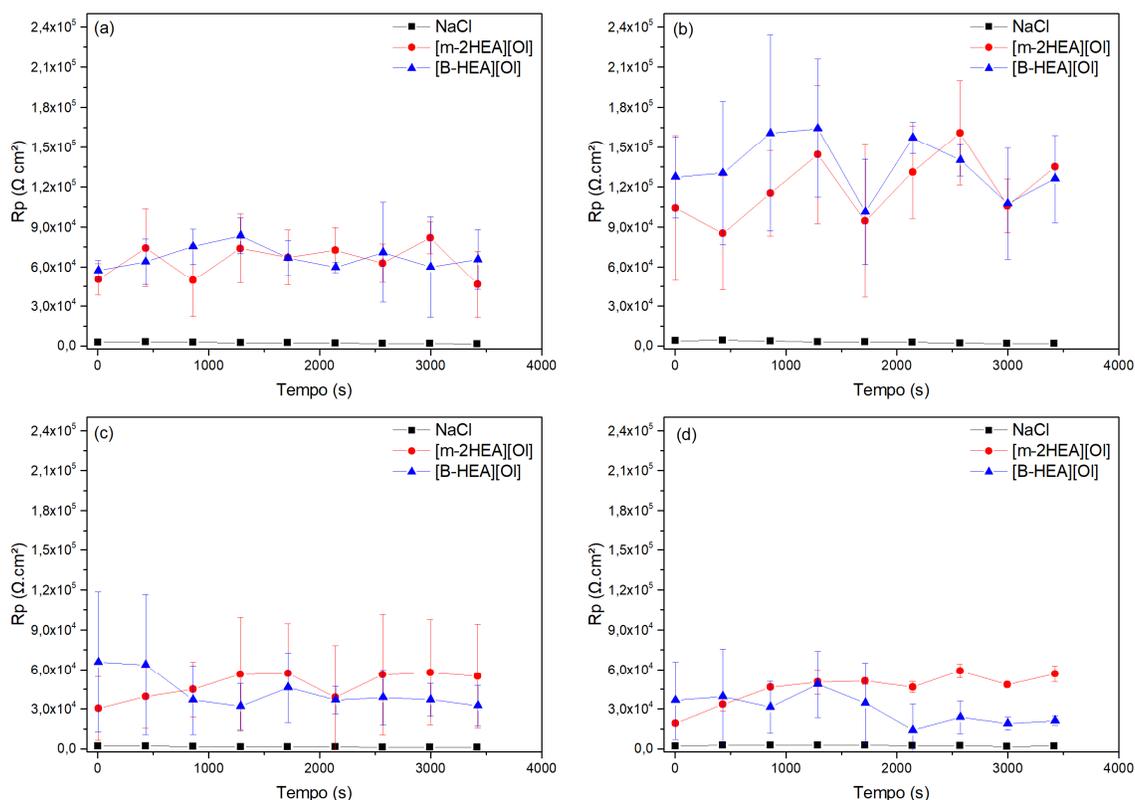
- (a) Com o aumento da rotação existe também um aumento do transporte de oxigênio dissolvido do seio da solução para a superfície do metal por difusão. A taxa de reação de redução de oxigênio é geralmente limitada pela velocidade com a qual o oxigênio alcança a superfície do metal. Estudos anteriores (FOROULIS, 1979; SCHEERS, 1992; SLAIMANA; HASAN, 2010) indicaram que a maior turbulência devido a altas velocidades resulta em uma concentração mais uniforme de O₂ perto da superfície do eletrodo (HASAN; SADEK, 2014).
- (b) O aumento da rotação também causa um efeito mais intenso de convecção dos produtos de corrosão da dupla camada para o seio da solução, devido a força centrípeta, expondo mais a superfície ativa do aço.
- (c) Em rotações mais altas, há maior oferta de oxigênio (REVIE, 2008, p. 91–106), competindo com o Cl⁻ para formação de uma camada passiva no aço, que provavelmente não acontece, pois Matsushima em (UHLIG, 2000, p. 529) mostrou que em quantidades maiores que 100 ppm de cloreto não acontece mais essa passivação.

Nas duas soluções de LIs, o aço apresentou valores de R_p pelo menos uma ordem de grandeza maior ao longo de todo o experimento. Parece que a turbulência não é capaz de desfazer o vínculo existente entre as moléculas de LI e a superfície do aço, indicando que nessa faixa de rotação testada, a velocidade do fluido não prejudica a adsorção do inibidor que protege

a amostra e, portanto, dificulta a interação dos íons oxigênio e cloreto com a superfície do aço. Esse comportamento resulta em uma eficiência de inibição superior a 90% para ambos os LIs em condições de fluxo turbulento em todas as rotações estudadas.

As Figura 29 (b), (c) e (d) mostram dados para 500, 1000 e 2000 rpm, respectivamente. Pode-se observar que o comportamento do processo corrosivo em cada solução permaneceu semelhante para todas as rotações. Dessa forma, é possível afirmar que o desempenho de ambos os inibidores não é significativamente afetado pelo regime de fluxo, ou seja, os parâmetros operacionais e a consequente alteração da camada de difusão não afetaram significativamente o comportamento corrosivo dos sistemas estudados, pois as variações observadas estão dentro da margem do erro experimental (NESIC; SOLVI; SKJERVE, 1997).

Figura 29. Evolução da R_p estimada por LPR com aumento do tempo para (a) 250 rpm, (b) 500 rpm, (c) 1000 rpm, (d) 2000 rpm para três sistemas, 0,01 M NaCl, 5 mM [m-2HEA][OI] +0,01 M NaCl e [B- HEA][OI] 5 mM + NaCl 0,01 M.



5.1.6. Medidas de potencial de circuito aberto e pH em longos períodos

Medidas de potencial de circuito aberto e pH ao longo de 600 h são apresentadas para os sistemas contendo 5 mM de ambos líquidos iônicos e em 0,01 M NaCl na Figura 30. Pode-se observar que o potencial de circuito aberto iniciais para os sistemas contendo líquido iônico são

muito próximos ao sistema sem adição de inibidor, no entanto já nas primeiras horas nota-se uma diferença significativa entre esses sistemas, os contendo líquido iônico apresentam uma tendência de aumentar os potenciais na direção anódica (menos negativo). Considerando que os resultados anteriores que mostraram um comportamento intenso na supressão da reação anódica, pode-se esperar que esse aumento de potencial esteja relacionado à diminuição da reação anódica.

Esse comportamento se mostrou muito similar para ambos líquidos iônicos estudados, indicando que as alterações na estrutura molecular deles afetam pouco esse quesito de investigação. Como o ânion de ambos LIs ([m-H2EA][OI] e [B-HEA][OI]) é o mesmo e, provavelmente quem se adsorva mais fortemente sejam estes ânions, já que a carga remanescente do aço em circuito aberto é positiva, não seria esperado resultados muito diferentes entre eles. A presença do cátion pode ser importante na formação de agregados lamelares (conforme discutido no item 6.1), onde a presença deste faz com que a cabeça hidrofílica do ânion fique próxima ao cátion.

Por volta de 500 h observa-se uma queda brusca no potencial para ambos sistemas, onde se observa a quebra da camada protetora gerada pelo inibidor, iniciando a corrosão do sistema. Esta corrosão foi detectada como sendo corrosão por frestas, a partir de uma avaliação visual. Vale salientar que este resultado pode estar ligado a uma limitação geometria do teste, e não necessariamente que o inibidor seja ineficaz acima de 500 h.

Observando-se o pH desses dois sistemas (Figura 30b), é possível perceber que ambos iniciam em pH alcalinos (acima de 9 para ambos líquidos iônicos) e apresentam uma queda até um valor de ~8,5 mantendo este valor até o fim o tempo testado. Essa diminuição está provavelmente relacionada ao fato de o CO₂ presente no ar se dissolver na água formando ácido carbônico até a saturação, conforme as eqs (58 e 59):

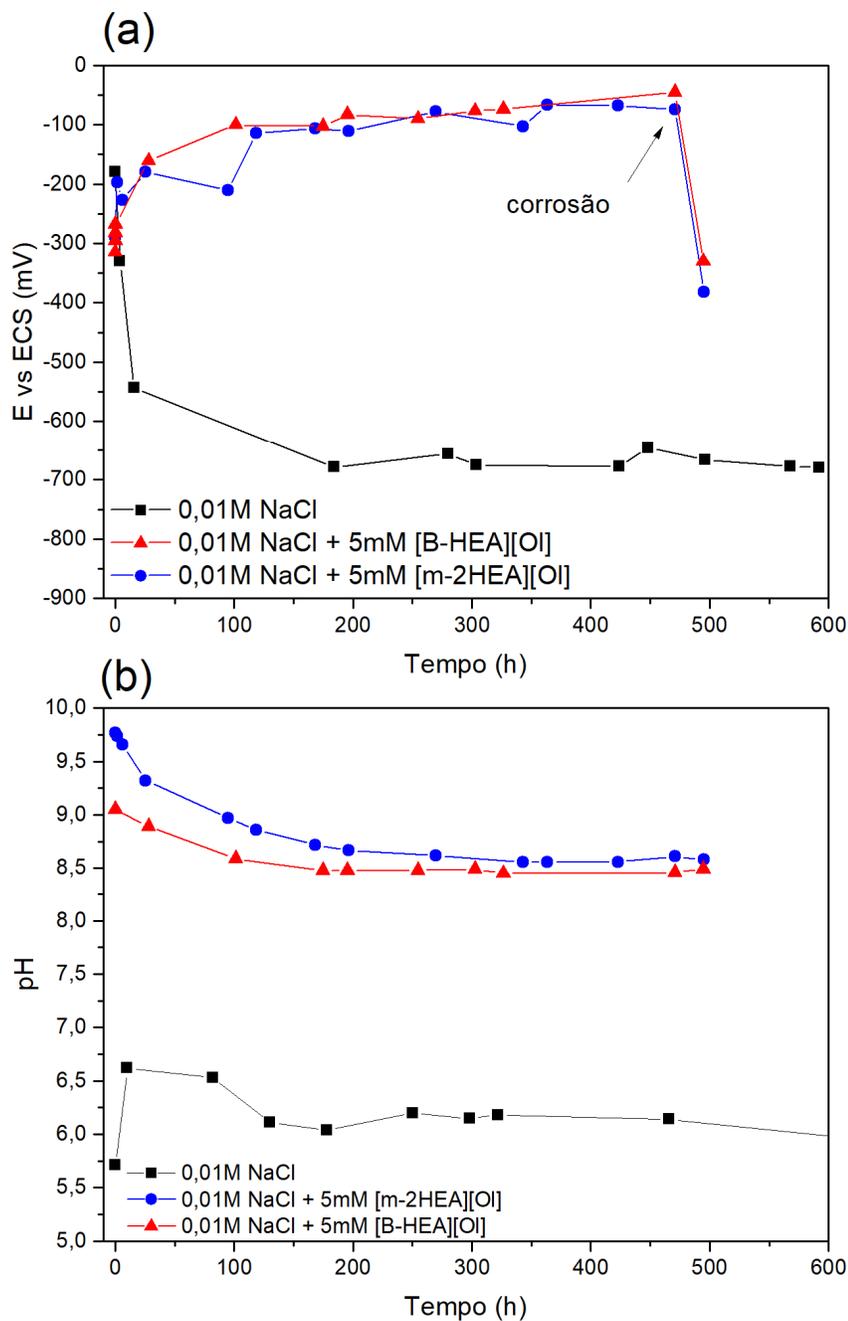


Estudos recentes colocam os líquidos iônicos como substâncias promissoras no que diz respeito a captura de CO₂, sendo que aqueles baseados em bases conjugadas de ácidos carboxílicos parecem ser particularmente promissores (CARVALHO *et al.*, 2009; MATTEDI *et al.*, 2011). Um estudo recente mostrou que o [m-2HEA][OI] (MATTEDI *et al.*, 2011) tem grande capacidade de captura de CO₂, dessa forma, pode-se sugerir que a queda do pH da

solução está associada a presença dos líquidos iônicos que capturam o CO₂ presente na atmosfera.

Em relação ao sistema sem inibidor, o potencial cai continuamente durante aproximadamente 200 h até um patamar de ~ -700 mV vs ECS e se mantém até o fim das 600 h; nota-se um acúmulo de produtos de corrosão intenso em frente a superfície da amostra e na solução. Em relação ao pH desse sistema, o mesmo inicia em pH neutro (por volta de 5,5) e se mantém dentro desse valor com pouca oscilação. Isso indica que nas soluções contendo apenas 0,01 M de NaCl a saturação de CO₂ não altera o pH, assim como os produtos de corrosão gerados pelo ferro também não alteram significativamente o pH da solução.

Figura 30. (a) Potencial de circuito aberto de sistemas com 0,01 M NaCl com e sem adição de líquidos [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] (b) pH de sistemas com 0,01 M NaCl com e sem adição de líquidos [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI].



5.1.7. Cronoamperometrias

A fim de entender melhor o efeito dos LIs na inibição da corrosão do aço em potenciais anódicos e catódicos, experimentos cronoamperométricos foram realizados a -150 mV vs ECS e -550 mV vs ECS. A variação da corrente com o tempo para o potencial de -150 mV vs ECS

para o aço em NaCl 0,01M e aço na presença de [B-HEA][OI] 5mM e [m-2HEA][OI] 5mM (ambos com NaCl 0,01M) é apresentado na Figura 31, a Figura 32 mostra o grau de recobrimento em função do tempo. A variação da corrente com o tempo para o potencial de - 550 mV vs ECS dos mesmos sistemas é apresentado na Figura 33.

Os valores de corrente para o aço em NaCl 0,01M sem inibidor mostram um breve aumento na corrente (1), seguido de uma diminuição na mesma (2) para então em 500 s iniciar um aumento constante da corrente (3), indicados na Figura 31(a) pelas regiões (1), (2), (3). A corrente na região (1) muito provavelmente é devido ao carregamento da dupla camada elétrica, aumentando as correntes capacitivas geradas devido ao início do ensaio cronoamperométrico, que acontece porque o eletrodo de trabalho estava numa condição de potencial aberto e então é polarizado abruptamente gerando um excesso de corrente capacitiva.

Na região (2) pode estar ocorrendo dois fenômenos simultaneamente – acontece o carregamento da dupla camada elétrica e a corrente capacitiva cessa, permanecendo apenas a corrente faradaica.

Outra hipótese levantada por alguns pesquisadores (SHERIF, 2011; SHERIF; ERASMUS; COMINS, 2010) pode ser devido a formação de $FeCl_2$ e/ou $FeCl_3$ de acordo com as eqs (57-60):



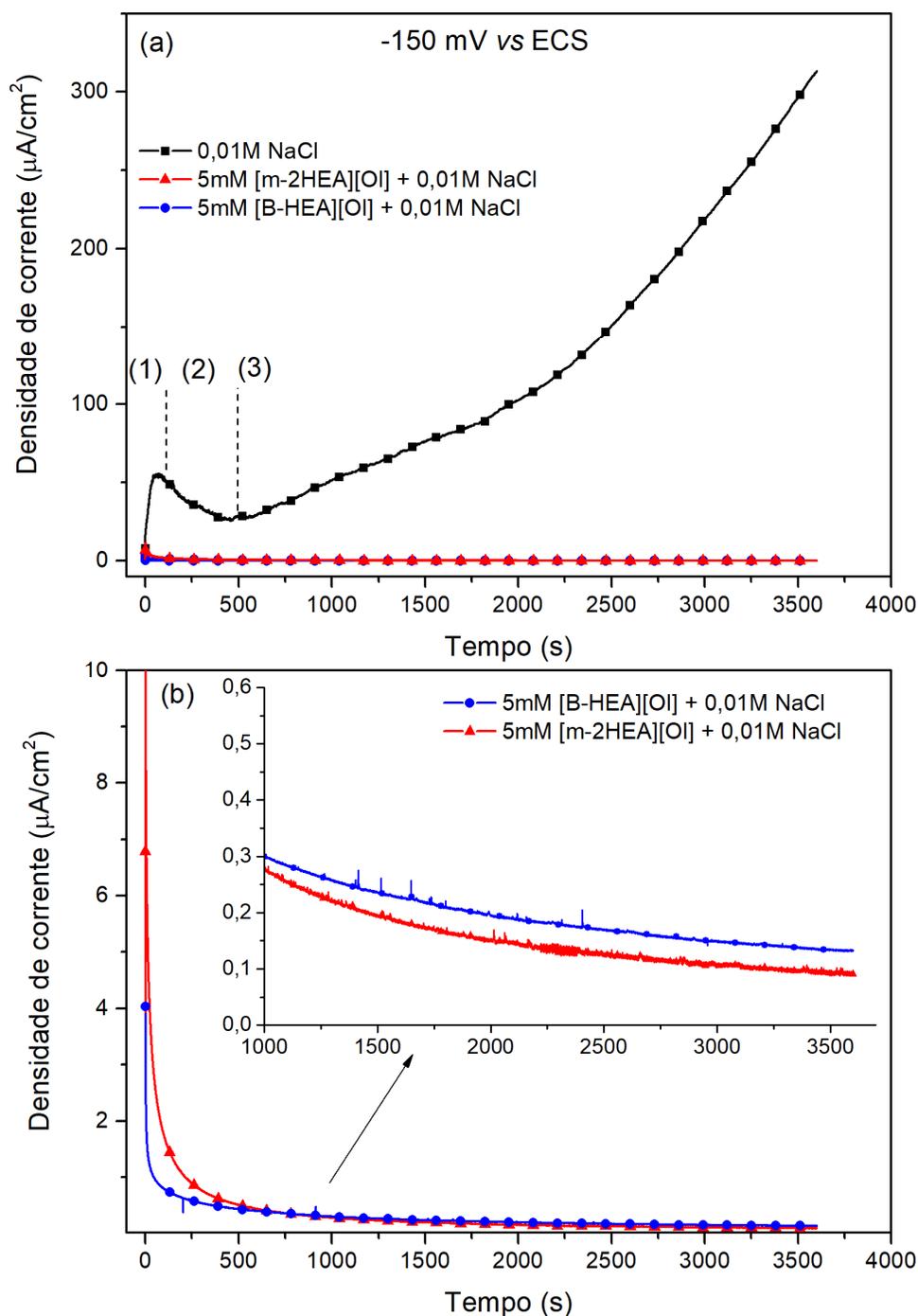
A concentração de $FeCl_2$ e $FeCl_3$ cresce devido ao potencial aplicado, e neste caso também considera-se que o cloreto perde suas águas de solvatação para reagir e por isso chega a saturação local, precipitando e formando um filme misto poroso de $FeCl_2$ e $FeCl_3$ na superfície do eletrodo de ferro.

Cabe ressaltar que outras linhas de pesquisa na corrosão não concordam integralmente com a suposição de que exista cloreto de ferroso ($FeCl_2$) e cloreto férrico ($FeCl_3$) precipitado na superfície do ferro pelo fato de que suas solubilidades são altas, 5 M e 5,7 M respectivamente. Dessa forma não teria razão acontecer a precipitação de tais sais.

Na região (3) a corrente aumenta devido ao potencial de -150 mV vs ECS compreender a região ativa do ferro e as reações 57 a 60 estarem sendo controladas por controle difusional.

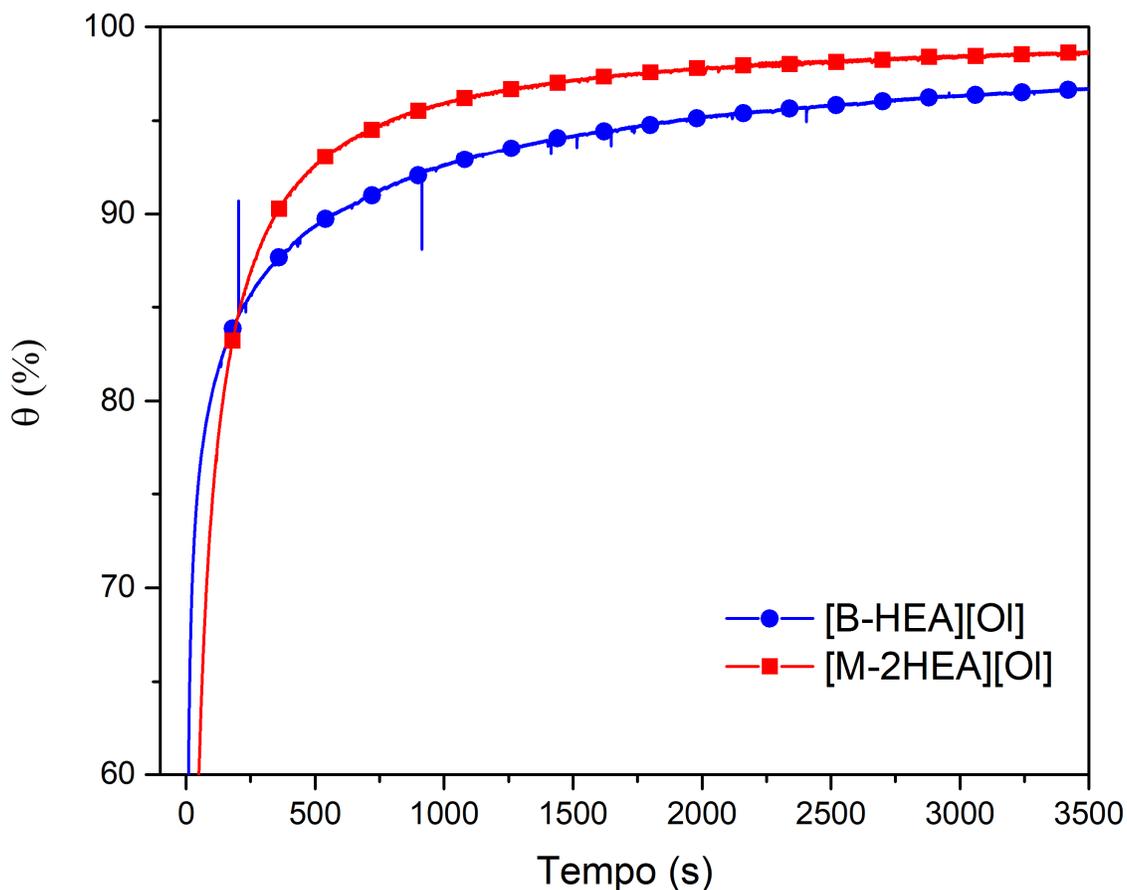
Nesta faixa de potencial exista também possibilidade de ocorrência de corrosão por pite no ferro, que se confirma devido aumento gradual da corrente com o tempo (e observação visual), já que este potencial está acima do potencial de pite para o ferro em soluções contendo cloreto, a cada novo pite formado é esperado que a corrente aumente. (POURBAIX, 1972; SHERIF, 2011; SHERIF; ERASMUS; COMINS, 2010).

Figura 31. Cronoamperimetrias em -150mV vs ECS para (a) $0,01\text{M NaCl}$, 5mM [B-HEA][OI] ($0,01\text{M NaCl}$) e 5mM [m-2HEA][OI] ($0,01\text{M NaCl}$); (b) detalhe da corrente vs tempo para os sistemas contendo LIs.



Já os valores de corrente em função do tempo para os dois sistemas contendo 5mM de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] mostram um comportamento bem diferente. Observa-se uma queda constante da corrente com o passar do tempo por direta interferência da adição dos líquidos iônicos. Este efeito sugere uma interação estável entre os líquidos iônicos e a superfície do eletrodo. Essa interação pode ser atribuída a adsorção das moléculas dos líquidos iônicos mesmo em potenciais anódicos. O formato da curva cronoamperométrica, mostrando uma diminuição da corrente com o passar do tempo sugere que a taxa de reação anódica está diminuindo, pois provavelmente pois os sítios ativos presentes na superfície vão sendo ocupados por moléculas de LI com o passar do tempo (FALLAVENA; ANTONOW; GONÇALVES, 2006). Esse aspecto foi usado para calcular o grau de recobrimento da superfície, a partir de uma isoterma de adsorção, mostrado na Figura 32.

Figura 32. Isotherma de adsorção calculada a partir da curva de corrente versus potencial durante a polarização anódica do aço a -150 mV (ECS), na presença de 5mM de [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI].



A estratégia usada para obter esses dados foi baseada na seguinte equação (61):

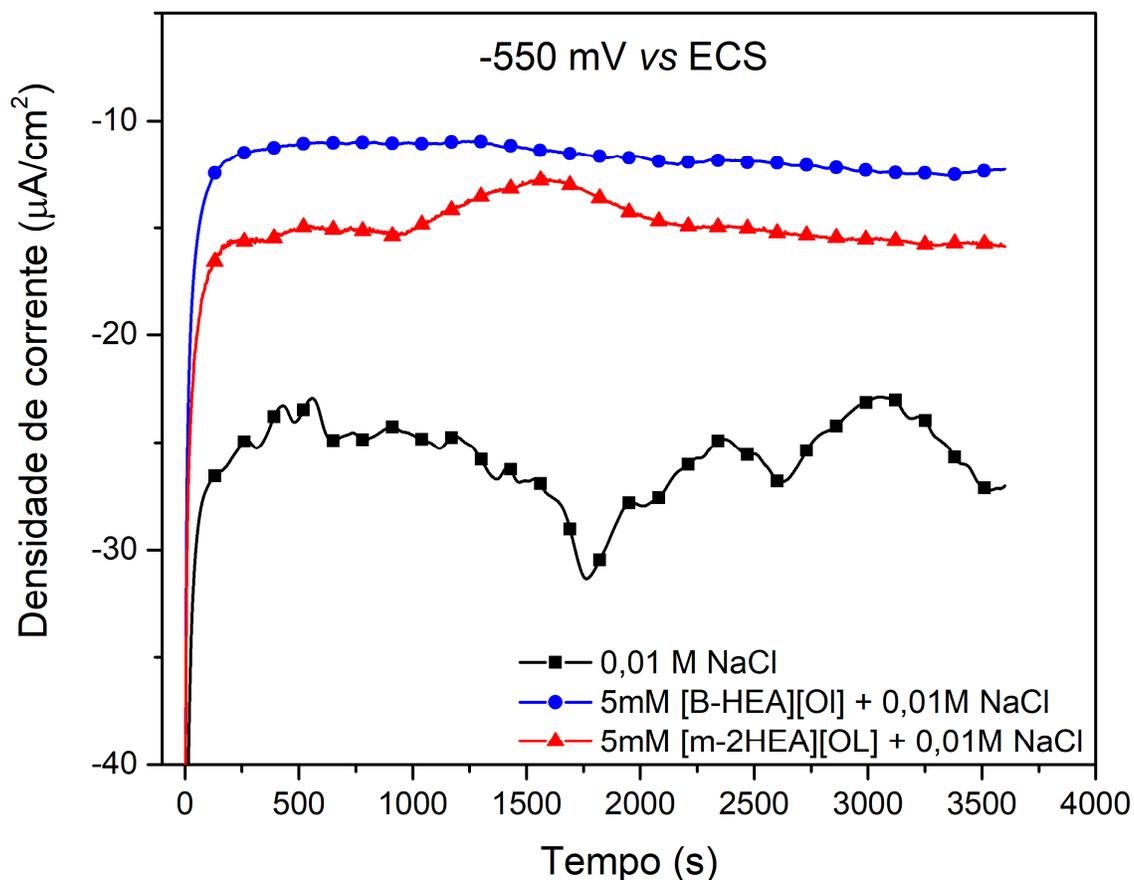
$$\theta = 1 - \frac{i_t}{i_0} \quad (61)$$

Onde I_t foi a densidade de corrente observada em diferentes tempos e I_0 é a corrente do sistema no início do teste $t \rightarrow 0$.

Conforme observado, mais de 95% do eletrodo foi ocupado pelas moléculas de líquidos iônicos, referente a condição inicial, onde eventualmente já poderiam ter moléculas adsorvendo. Isto reforça o argumento de que os líquidos iônicos estudados possuem a característica de melhorar seu grau de proteção em condições de polarização anódica, assim como mostra a eficiência das moléculas em se adsorverem de forma estável sobre a superfície metálica.

As cronoamperometrias em potenciais mais negativos (catódicos), representados na Figura 33, apresentam comportamento que diferem singularmente em relação aos testes em potenciais anódicos. Em -550 mV vs ECS observa-se que todos os testes realizados (com e sem inibidor) mostram o mesmo comportamento, ou seja, a corrente catódica se mantém estável ao longo do tempo. Nos sistemas testados com líquidos iônicos é notável uma diminuição na corrente catódica em torno de 2 vezes. Dessa forma pode-se afirmar que os líquidos iônicos atuam na supressão da reação catódica (redução de O_2 dissolvido), no entanto com menos eficiência do que na reação anódica; e a supressão na reação catódica não melhora com o tempo.

Figura 33. Cronoamperometrias em -550mV vs ECS para (a) 0,01M NaCl, 5mM [B-HEA][OI] (0,01M NaCl) e 5mM [m-2HEA][OI] (0,01M NaCl).



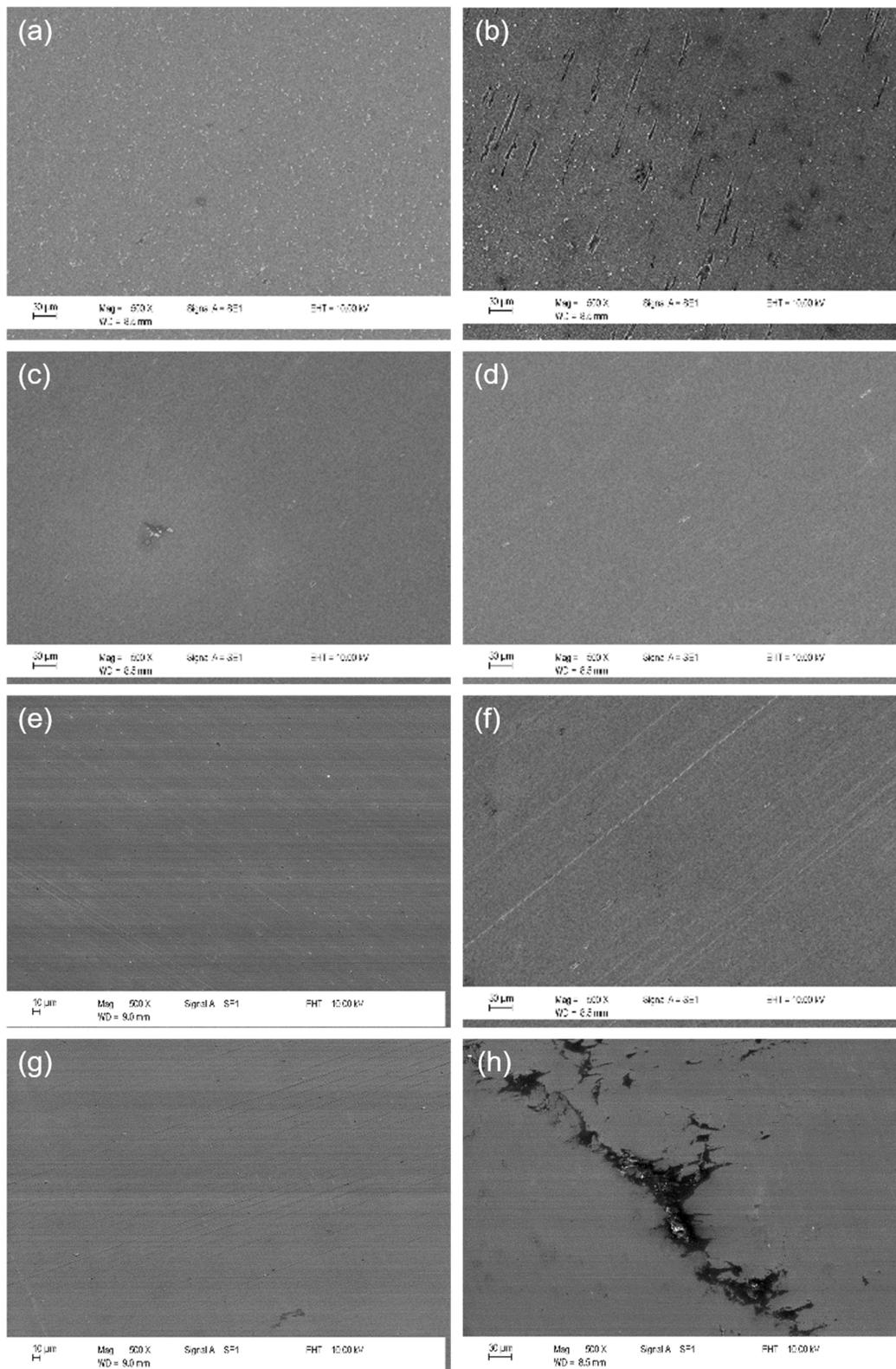
Isto está em acordo com o a bibliografia, West, (1970), p. 129 afirma que é muito difícil se reprimir a reação de redução de oxigênio, apenas através do uso de sequestrantes de oxigênio, como hidrazina ou sulfetos, já Uhlig, (2000, p. 1091) também comenta que para se reprimir a reação de redução de oxigênio em meio neutro, ânions inorgânicos, como fosfatos, silicatos e boratos podem ser usados pois formam filmes protetores que diminuem a taxa de reação catódica limitando a difusão de oxigênio à superfície do metal. No entanto, como os inibidores apresentaram resultados condizentes com inibidores do tipo misto, esta redução na corrente catódica é provavelmente um efeito de bloqueio geométrico da superfície ativa. Assim acontece um aumento da dificuldade de difusão do oxigênio dissolvido até a superfície metálica, diminuindo a intensidade da reação catódica (ROBERGE, 1999, p. 842).

5.1.8. Análise superficial

A Figura 34 apresenta a morfologia da superfície do aço antes e após os testes de polarização quando na presença e ausência de inibidor. A Figura 34 (a) e (b) mostra a superfície de aço em 0,01 M NaCl (pH 6 e 9) após as polarizações potenciodinâmicas, observa-se uma superfície com morfologia irregular e marcas de corrosão em toda a superfície, indicando graves

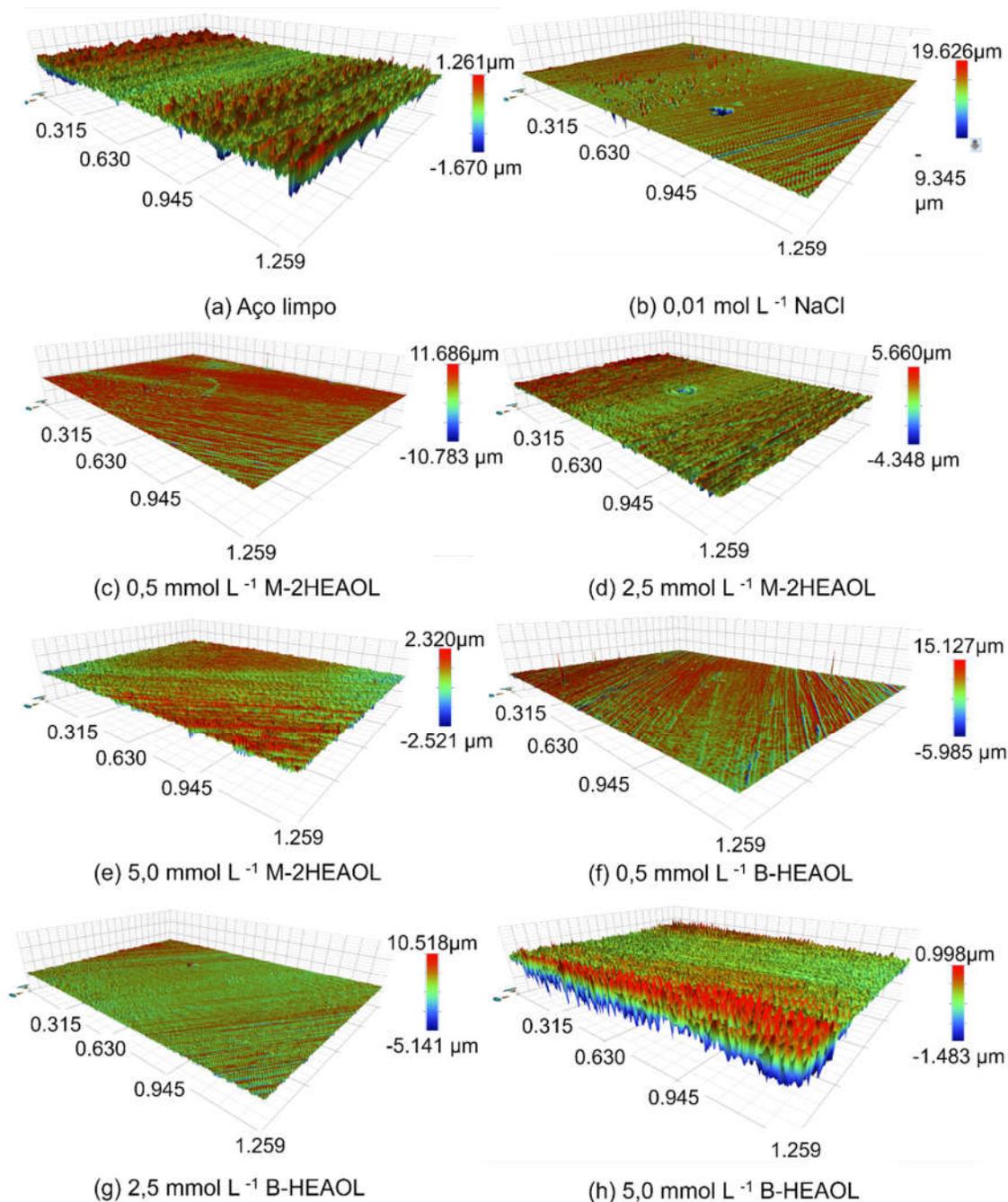
danos superficiais no substrato metálico. As Figura 34 (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostram o registro de 5 mM, 2,5 mM e 0,5 mM de [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI], respectivamente. Observa-se a presença de menor quantidade de produtos de corrosão no aço, onde o dano estrutural é notavelmente menor em comparação com a amostra sem inibidores. Pode-se observar corrosão por pites em todos os casos, que sugerem a formação de uma camada passiva causada pela adsorção dos LIs, que também foram observadas e discutidas nas curvas de polarização. Além disso, os pites são observados em todos os sistemas testados, uma vez que as amostras foram propositalmente polarizadas até a região de formação de pite e, como notado anteriormente, o potencial de pite foi deslocado na direção positiva, especialmente na concentração de 5 mM para ambos inibidores testados.

Figura 34. Imagens de MEV de (a) aço limpo antes do teste de polarização e aço após os testes de polarização nos eletrólitos (b) NaCl 0,01 M, (c) NaCl 0,01 M + [m-2HEA][OI] 5 mM, (d) NaCl 0,01 M + 2,5 mM [m-2HEA][OI], (e) NaCl 0,01 M + [m-2HEA][OI] 0,5 mM, (f) NaCl 0,01 M + [B-HEA][OI] 5 mM, (g) NaCl 0,01 M + [B-HEA][OI] 2,5 mM e (h) NaCl 0,01 M + [B-HEA][OI] 0,5 mM



A Figura 35 mostra as imagens em perspectiva 3D obtidas por interferometria óptica, sendo possível observar que a amostra de aço após o ensaio eletroquímico em 0,01 M NaCl apresentou marcas de corrosão em toda a área estudada. Por outro lado, as Figura 35 (c),(d),(e),(f) e (g) mostram um único ponto de corrosão, permanecendo a maior parte da área não afetada pelo ataque corrosivo. É possível notar que as concentrações estudadas para ambos os inibidores mostraram marcas de corrosão quase imperceptíveis, mesmo em testes de polarização potenciodinâmicas.

Figura 35. Topografia obtida por interferometria óptica na presença e ausência de LIs



A Tabela 9 mostra a profundidade máxima de pite, onde o aço sem inibidor apresenta 16 μm de profundidade, enquanto a concentração de 5 mM para ambos os LIs não é superior a 5 μm . A solução de concentração 0,5 mM para [m-2HEA][OI] apresentou pior resultado, com 11 μm de profundidade de pite.

Sabendo que a rugosidade média das amostras lixadas ficou por volta de 3,2 μm pode-se perceber que mesmo em altos potenciais anódicos, a corrosão de sistemas contendo [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] como IC é mais suave do que sem LIs, inclusive tendo valores de profundidade de pite apenas um pouco maior do que a rugosidade média das amostras.

Tabela 9. Profundidade máxima de pite para diferentes soluções.

Soluções	Profundidade máxima de pite (μm)
0,01 M NaCl	16
0,01M NaCl + 5,0 mM [m-2HEA][OI]	5
0,01M NaCl + 2,5 mM [m-2HEA][OI]	4
0,01M NaCl + 0,5 mM [m-2HEA][OI]	11
0,01M NaCl + 5,0 mM [B-HEA][OI]	3
0,01M NaCl + 2,5 mM [B-HEA][OI]	5
0,01M NaCl + 0,5 mM [B-HEA][OI]	4

5.1.9. Espectroscopia FTIR

Espectro de infravermelho com transformada de Fourier usando módulo ATR foi usado em amostras imersas 20 dias em 0,01M NaCl + 5 mM [m-2HEA][OI], com o objetivo de o inibidor agir e formar uma camada mais espessa sobre a superfície de aço e assim ser detectado pela técnica. A adsorção física é geralmente reversível e a técnica de FTIR pode não ser capaz de detectar. No entanto, quando a quimissorção ocorre, o espectrômetro FTIR é um instrumento poderoso que pode ser usado para determinar o tipo de ligação para moléculas orgânicas adsorvidas na superfície de um sólido (LUO; GUAN; HAN, 1998). Um espectrômetro FTIR foi usado (*ex situ*) para identificar possíveis adsorções e fornecer novas informações sobre a formação de ligações na superfície do aço após o tempo de imersão. A Figura 36 mostra o espectro de FTIR do líquido iônico [m-2HEA][OI] e o espectro de FTIR observado na superfície do aço depois de ter sido exposto a NaCl 0,01 M e [m-2HEA][OI] 5 mM durante 20 dias.

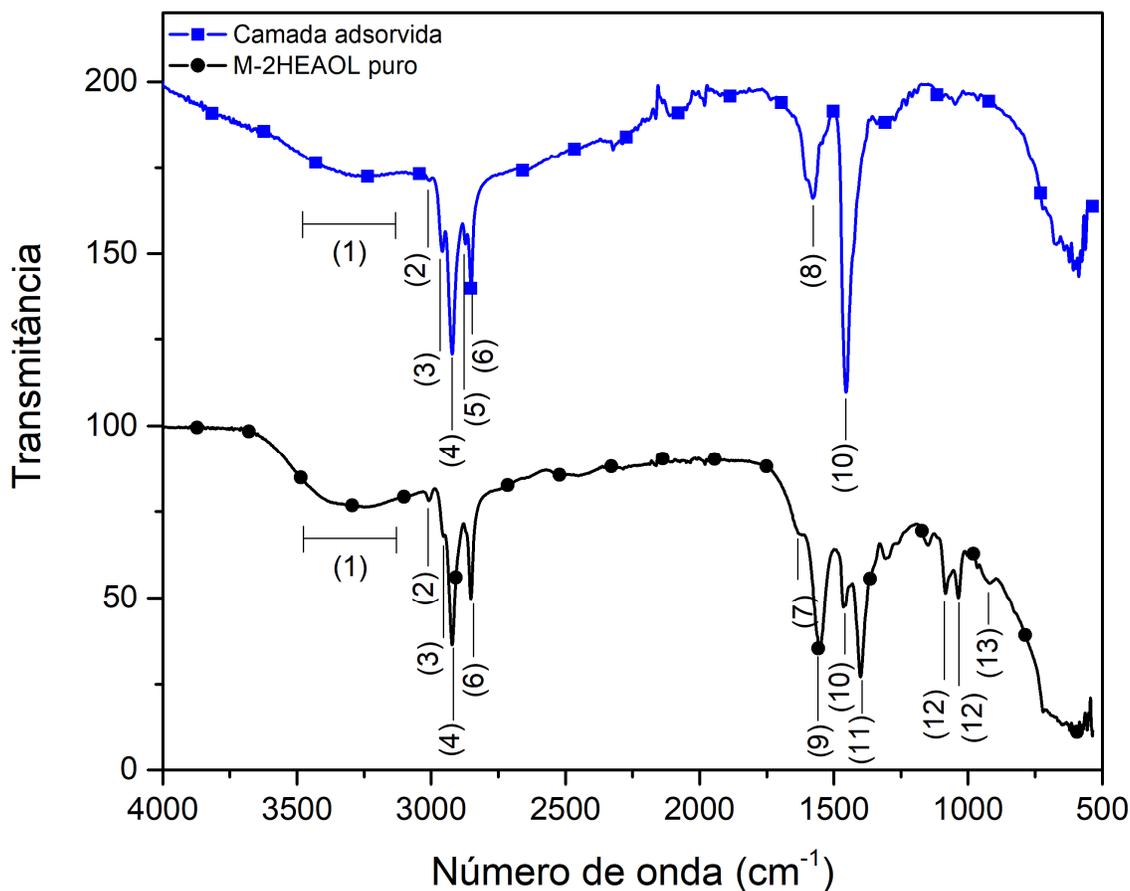
O FTIR do [m-2HEA][OI] apresenta algumas vibrações características na faixa de 3000-2700 cm^{-1} . Na região entre 2960 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , as vibrações associadas a ligações simples C-H foram evidenciadas. Além disso, a 2850 cm^{-1} , foi identificada uma vibração atribuída à

ligação C-H do radical metila. Em relação às ligações sp^2 do carbono, elas foram identificadas a 3008 cm^{-1} ($C=C$).

A faixa entre 3600 e 3200 cm^{-1} é de vibrações OH da molécula de água. Em 1560 - 1530 cm^{-1} estão as vibrações relacionadas à ligação N-H (1556 cm^{-1}), que estão associadas à porção positivamente carregada do líquido iônico (hidroxietilamônio). Além disso, as vibrações da ligação N-H também ocorreram em 1084 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} e 950 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; STUART, 2004). Na faixa de 1220 - 1020 cm^{-1} estão possivelmente associados à ligação C-N que estaria relacionada à molécula de hidroxietilamônio. Em relação à estrutura do oleato em 1456 cm^{-1} , um pico associado à vibração

do íon alcóxido () é observado.

Figura 36. Espectro de FTIR da superfície do líquido iônico e do aço [m-2HEA][OI] após o tempo de exposição em $0,01\text{M NaCl} + 5\text{ mM [m-2HEA][OI]}$.



O FTIR na superfície do aço é bastante semelhante ao espectro [m-2HEA][OI], que já indica a presença de LI na superfície do aço. A região de 3000 - 2700 cm^{-1} não apresentou diferença em relação ao espectro de LI.

No entanto, quando o espectro foi analisado em vibrações menores, na faixa de 1600-1400 cm^{-1} ; outras vibrações foram observadas, diferentes das observadas apenas em LI. Um dos picos associados a essas vibrações ocorreu em 1578 cm^{-1} , que foi intenso e pode se referir ao acetato férrico, como relatado anteriormente por outros autores (KARIMI *et al.*, 2016; LAURIKÉNAS *et al.*, 2016). Também vale a pena notar que em 1456 cm^{-1} aparece um pico muito intenso, que estaria associado ao íon alcóxido ($\begin{matrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$) que também se repete no espectro do líquido iônico e já foi relatado por Edwards; Lewis, 1993 e Oomens; Von Helden; Meijer, 2004).

Os picos associados à ligação N-H ocorrendo na molécula de hidroxietilamônio não foram identificados no espectro do líquido iônico quando em contato com a superfície do aço; isso seria mais uma indicação de que a provável ligação coordenada do íon alcóxido com o ferro é predominante e ocorre a partir da aproximação do íon oleato à superfície do aço.

A Tabela 10 resume todas as vibrações de ligação identificadas no líquido iônico [m-2HEA][Ol] e na superfície do aço.

Tabela 10. Bandas infravermelhas características observadas em sistemas estudados

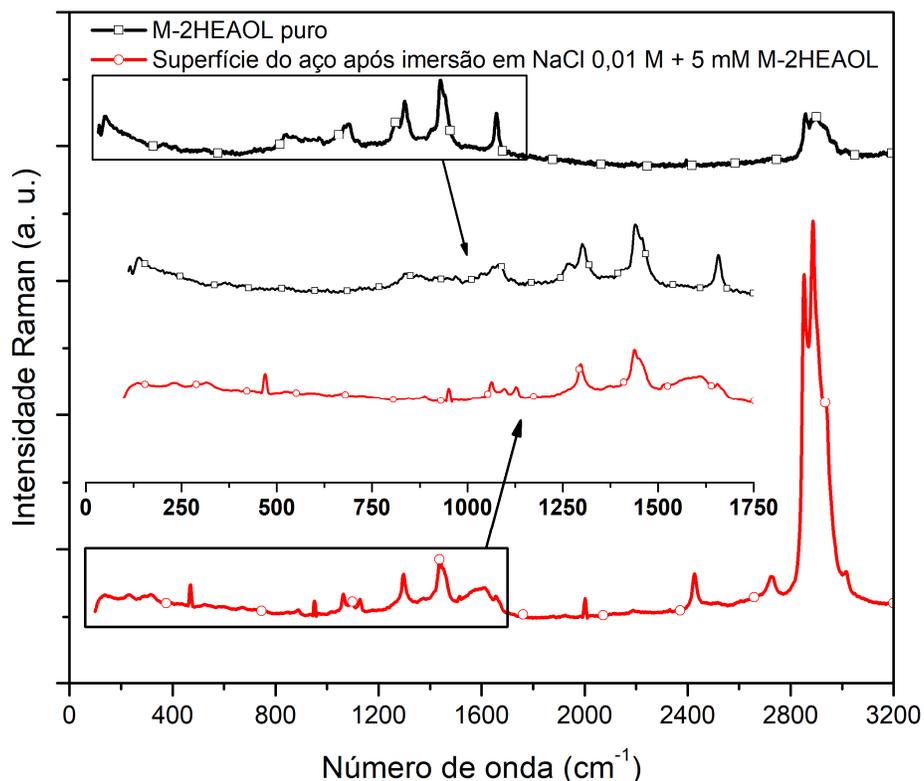
Número do pico	Tipo da vibração	Banda IR	Referência
(1)	O—H	3800-2700	[69]
(2)	C=C—H	3008	[68]
(3)	C—H od CH ₃	2960	[68]
(4)	C—H do CH ₂	2930-2920	[68]
(5)	C—H da metila	2870	[68]
(6)	C—H do CH ₂	2850	[68]
(7)	N—H	1615	[68]
(8)	Vibrações C—O (do grupo —COOR)	1578	[70,71]
(9)	Vibrações N—H e vibrações C—N	1560-1530	[68]
(10)	Íon alcóxido $\begin{matrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$	1455	[68,72,73]
(11)	=C—H	1400	[68]
(12)	C—N	1220-1020	[68]
(13)	N—H	950-1100	[68]

5.1.10. Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman para o LI [m-2HEA][OI] podem ser encontrados na Figura 37 (linha preta). A região entre 2800 e 3000 cm^{-1} está relacionada à vibração C-H, que confirma a presença da molécula orgânica na superfície metálica. As bandas com centro em 1660 cm^{-1} correspondem ao C=C presente no ácido oleico (KING; THOMPSON; WARD, 2004) e a banda em 1443 cm^{-1} corresponde às deformações das funções $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ provenientes da porção do cátion (SCFINER, 2019). Bandas em 1304, 1272, 1088 cm^{-1} estão relacionadas às cadeias alifáticas presentes em ambas as partes do LI (KING; THOMPSON; WARD, 2004; SCFINER, 2019).

Em relação ao espectro Raman do LI na superfície do aço, sua presença é confirmada, uma vez que as mesmas vibrações observadas para o [m-2HEA][OI] puro foram observadas para a amostra após 20 dias em contato com a solução contendo [m-2HEA][OI] e NaCl. Em 1660 cm^{-1} , este pico apareceu convoluto em um mais amplo, o que pode estar relacionado com a coordenação entre a ligação C=C e a superfície do aço como proposto por outros autores (HEGAZY *et al.*, 2014).

Figura 37. Espectro RAMAN do líquido iônico [m-2HEA][OI] e superfície de aço após tempo de exposição em 0,01M NaCl + 5 mM [m-2HEA][OI].



5.1.11. Microscopia MFA (Microscopia de Força Atômica)

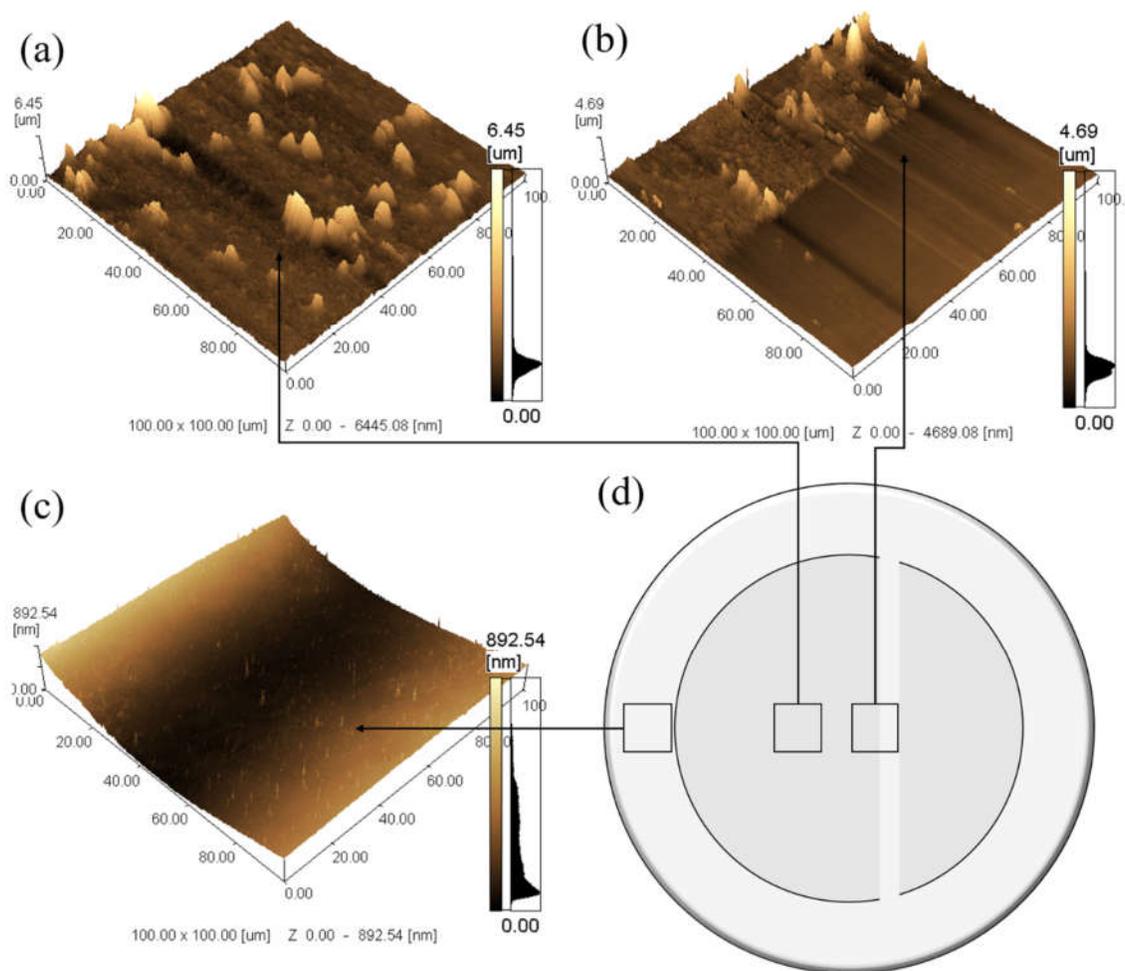
As varreduras MFA são apresentadas na Figura 38. Pode-se perceber que o aspecto superficial da região não exposta (c) ao líquido iônico é liso e homogêneo, ressaltando o acabamento superficial polido da amostra.

Na região que possui camada adsorvida é possível perceber irregularidades na superfície, com uma “textura “ de colmeia, muito provavelmente devido a interações laterais entre moléculas de LI e conseqüentemente crescimento de multi camadas de liquido iônico, assim como sugerido na seção 5.1.1, corroborando aquele resultado de que existe a formação de agregados lamelares. Na região de interface percebe-se nitidamente as duas morfologias, uma região mais alta e rugosa, devido a adsorção do LI e outra região mais baixa e lisa referente ao substrato metálico polido. Nota-se que a diferença máxima de alturas é de 4,69 μm , que pode ser atribuído a espessura de liquido iônico adsorvido após 120 h em uma concentração de 5 mM de [m-2HEA][OI].

Dessa forma, além do comportamento mostrado pela isoterma de Langmuir, que pressupõe uma monocamada adsorvida sem interação lateral entre as moléculas, mostrou-se que em

exposições mais longas a molécula possui a característica de adsorver em multicamadas, provavelmente formando agregados supramoleculares lamelares, gerando espessuras na ordem de alguns micrometros. Cabe ressaltar que essas duas afirmações não se contradizem, apenas mostram que em curtos tempos de exposição (até 1 hora) o [m-2HEA][OI] é capaz de formar uma monocamada adsorvida suficientemente compacta no que diz respeito a proteção contra corrosão. Já em longos tempos de exposição (dias) um processo mais lento de desenvolvimento de multi camadas adsorvidas começa a ser detectável aumentando o poder inibitório do líquido iônico, assim como já demonstrado anteriormente em medidas de ângulo de contato.

Figura 38. MFA de (a) camada adsorvida; (b) interface entre LI e substrato; (c) substrato metálico; (d) representação esquemática dos locais onde foram realizadas as medidas MFA.



5.1.12. Mecanismo de Inibição

O mecanismo de inibição da corrosão dos líquidos iônicos é mostrado na Figura 39. Sendo a superfície do aço carregada positivamente, como demonstrado por alguns autores (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; MCCAFFERTY, 2010) e associado à maior eletropositividade do Fe em relação ao N, ocorre a aproximação do íon oleato na superfície do aço devido a

molécula possuir um oxigênio carregado negativamente, formando adsorção mista (fisissorção, quimissorção), ilustra na Figura 39 (1), conforme resultados já mostrados pelo estudo das isotermas de adsorção (Figura 27).

O pico a 1578 cm^{-1} está relacionado à ligação C=O no espectro [m-2HEA][OI]; no entanto, este pico sofreu uma redução em sua altura relativa, o que significa o empobrecimento desse vínculo e o favorecimento da formação de outro. Provavelmente devido à adsorção física do ânion oleato na superfície do ferro, que posteriormente provavelmente evolui para uma adsorção química ou ligação tipo coordenada (Figura 39(2)). Esta interação favorece a formação da ligação do ferro com o oxigênio, formando o oleato de ferro, como evidenciado pelo espectro de FTIR (Figura 36). Complementarmente as curvas de polarização (

Figura 24) corroboram essa avaliação, já que as mesmas apresentam o caráter mais anódico deste inibidor, ou seja, tendo uma tendência a reagir com o ferro ionizado formando um produto aderido à superfície. Por outro lado, o produto formado pode apresentar a ligação Fe-C devido à formação de uma ligação π entre os elétrons d- π do átomo de ferro e o orbital anti-ligante da função carboxílica, que tende a diminuir a vibração CO (NAKAMOTO, 2009). Um composto metacarboxílico com estrutura semelhante foi anteriormente relatado (SUEZER; ANDREWS, 1987) e outros autores relatam que este tipo de composto é comum de se formar em metais, mas não em óxidos metálicos (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Ainda, conforme resultados de RAMAN, um terceiro tipo de interação pode estar acontecendo, a ligação C=C pode estar interagindo com o Ferro formando uma coordenação entre ambos, caso a molécula esteja espacialmente posicionada de modo a favorecer esta interação.

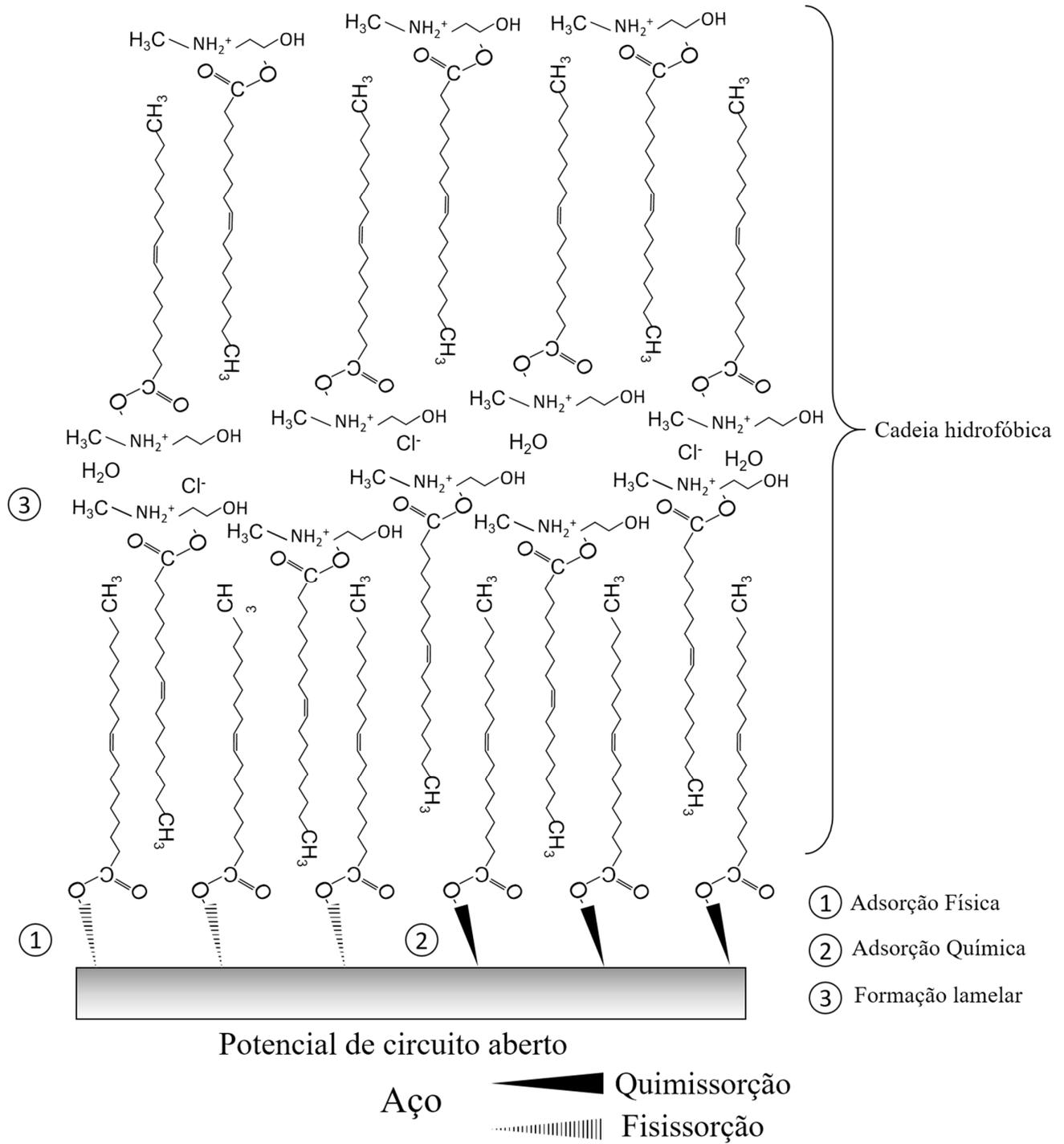
Segundo Szczepanski; Szczesniak; Vala, 1989, a banda devido à vibração característica de Fe: NH₃ pode ser encontrada em 1130 cm⁻¹. Como esta banda não foi observada nos espectros de FTIR para o aço após contato com 0,01 M NaCl + 5 mM [m-2HEA][OI], então a formação de ligação Fe-N talvez não tenha ocorrido. Pode ser devido ao impedimento estérico causado pela presença de duas cadeias de substituintes na função amino (DE DAMBORENEA; BASTIDAS; VÁZQUEZ, 1997; SZAUER; BRANDT, 1981).

Por outro lado, as bandas C-N correspondentes a bandas de 1220-1020 cm⁻¹ presentes no espectro do líquido iônico puro não aparecem mais nos espectros obtidos superfície do aço após a imersão no eletrólito contendo m-2HEAO1. Pode ser devido à interação do ânion cloreto com a porção catiônica do LI.

Quanto aos resultados de molhabilidade, evidenciou-se que após 30 min do líquido iônico em contato com o aço, o mesmo apresentou um caráter mais hidrofóbico (ângulo de contato de 90°), isso poderia estar associado à adsorção mista das moléculas de íons oleato na superfície do aço. Tal adsorção traz consigo cadeias de carbono que aumentam o caráter apolar da superfície, fazendo com que as moléculas de água (polares) falhem ao tentar interagir via ligações de hidrogênio, o que aumentaria a energia superficial e por consequência a molhabilidade. Após 20 dias de exposição do líquido iônico ao aço, acontece um aumento do ângulo de contato para 120° (Figura 22 e Figura 21) e um aspecto visual de coloração acinzentada e opaca foi verificado devido a um provável espessamento da camada de líquido iônico adsorvido na superfície. Acredita-se que quanto maior o tempo de exposição do líquido iônico à superfície do aço, esse espessamento e aumento do processo de adsorção mista podem estar associados tendência à formação de adsorventes reticulados e reticulados multicamadas pelos oleatos e isto está associado à presença de aminas que possuem mais de dois grupos

funcionais, causando interações atrativas laterais na camada (SZAUER; BRANDT, 1981), conforme ilustrado na Figura 39 (3).

Figura 39. Mecanismo de inibição (1) Adsorção mista entre oxigênio e Fe e entre CO e Fe (2) possível quimissorção ou coordenação entre Fe e O (3) Interações laterais aumentando a hidrofobicidade.



5.2. Conclusões Parciais

Os dois LIs [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI] foram estudados como inibidores de corrosão para AISI 1020 em solução de 0,01 M NaCl. As principais conclusões foram as seguintes:

A adição de ambos os LIs à solução corrosiva reduziu a corrosão do aço AISI 1006, evidenciando seu efeito como inibidor de corrosão. Suas propriedades inibidoras foram devidas ao efeito da adsorção (física e química) dos ânions de LIs no substrato metálico. Com a adição de LIs, a superfície do aço mudou sua característica de hidrofílica para hidrofóbica (evidenciado com ângulo de contato), o que aumentou a resistência à corrosão do substrato. Ambos os LIs estudados atuam como inibidor do tipo misto, com predominância na reação anódica, conforme confirmado pela polarização potenciodinâmica.

Os resultados eletroquímicos indicam que a eficiência de inibição melhora com o aumento na concentração dos LIs. Os valores de eficiência de inibição na concentração mais alta (5 mM) para o [m-2HEA][OI] foi de 97 %, enquanto o [B-HEA][OI] atingiu 93 %, apresentando pequena diferença entre os LIs. A diferença na morfologia da superfície de aço contendo inibidor deve-se à formação de uma camada protetora formada por adsorção mista, sendo os valores de $\Delta_{ads}G^0$ estimados para -31,7 e -32,5 kJ.mol⁻¹ (para [B-HEA][OI] e [m-2HEA][OI], respectivamente) calculados a partir da inclinação da isoterma de Langmuir, que melhor se ajustou aos dados experimentais na primeira hora de exposição. As isotermas de Frumkin e Temkin, que também concordaram com os dados experimentais, apontando uma relação atrativa entre as moléculas de líquidos iônicos

Testes sob condições hidrodinâmicas mostraram que ambos os LIs foram capazes de reduzir a corrente de corrosão em até 10 vezes, e o aumento da rotação não aumentou a corrente de corrosão correspondente para ambos os LIs. Essa conclusão é importante quando se pensa em transferência de tecnologia para o setor industrial, já que esse comportamento habilita esses LIs a serem candidatos a atuarem como inibidores de corrosão em sistemas com fluidos com alta velocidade de escoamento.

Foi possível propor um mecanismo de inibição demonstrando as interações entre o líquido iônico e o aço, onde se propôs que diversos radicais do LI atuam contribuindo para a sua adsorção na superfície do aço e por consequência, o protegendo contra a corrosão.

6. Etapa II - ESTUDO LOCALIZADO DO COMPORTAMENTO QUANTO A CORROSÃO POR SVET DE AÇO 1010 CONTENDO LÍQUIDO IÔNICO [m- 2HEA] [OI] COMO INIBIDOR DE CORROSÃO E A INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Um estudo usando a técnica local SVET foi conduzido nesta etapa, com o objetivo de entender o mecanismo a nível local da atuação do [m-2HEA][OI] como inibidor e a influência da concentração de cloreto de sódio no processo corrosivo e de inibição. Foram utilizadas as técnicas PCA, Curvas de polarização, SVET, FTIR, MEV/EDS descritos na seção 4.

6.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

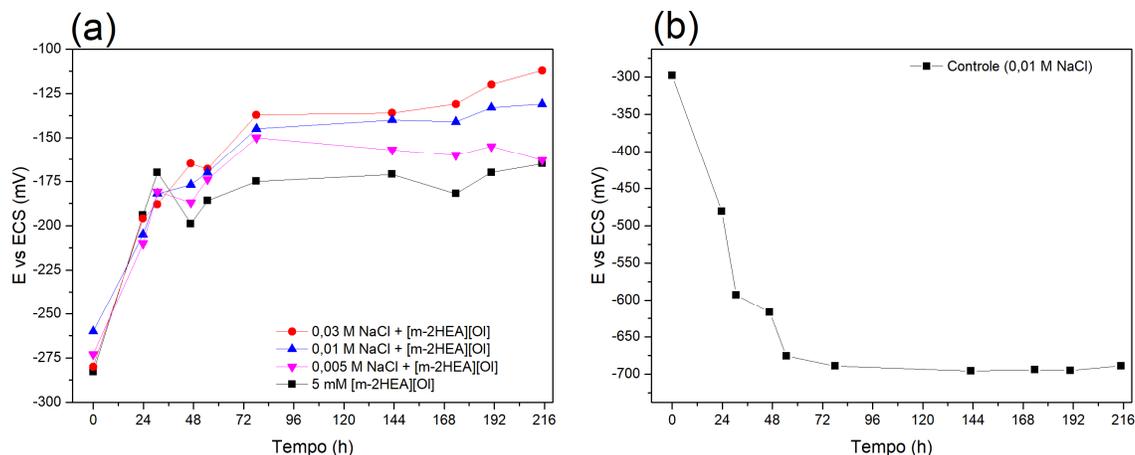
6.1.1. PCA (Potencial de Circuito aberto)

Na solução de controle, a evolução do potencial de circuito aberto foi caracterizada essencialmente por um decaimento para aproximadamente -690 mV vs SCE (Figura 40(b)), que estava logo acima do potencial reversível para a oxidação de Fe para Fe^{2+} . Essa queda de potencial pode estar relacionada à dissolução de óxidos nativos e, portanto, à ativação do metal, mas também a outros fenômenos como aumento do pH ou alguma depleção de oxigênio na superfície do metal, ambos causados pela reação catódica (BASTOS; FERREIRA; SIMÕES, 2006).

Por outro lado, em todas as soluções contendo [m-2HEA] [OI], Figura 40 (a), o potencial aumentou com o tempo, o que pode estar relacionado à adsorção de inibidor na superfície da amostra. Esse efeito foi observado desde as primeiras horas de imersão, revelando que a formação de uma camada protetora ocorreu em uma taxa alta. O potencial de corrosão aumentou mais rapidamente durante as primeiras 48 horas de imersão e continuou aumentando suavemente, com algumas flutuações, até o final da imersão. Esse comportamento pode, possivelmente, ser explicado pelo espessamento da camada de líquido iônico adsorvido.

Na presença de inibidor, os valores dos potenciais de circuito aberto aumentam com o aumento da concentração de NaCl. Esta observação pode sugerir que o cloreto tem um papel ativo no mecanismo de inibição. É possível que o cloreto ataque a superfície do aço e o líquido iônico seja capaz de reagir com os íons de ferro, formando complexos que mantêm a superfície protegida. Com quantidades mais altas de cloreto, seria esperado que esse fenômeno ocorresse a taxas mais altas. Isso pode levar a uma camada mais espessa que aumentaria o potencial de circuito aberto. No entanto, também é possível que concentrações mais altas de cloreto intensificassem o ataque de corrosão.

Figura 40. (a) Potencial de circuito aberto do aço na presença de [m-2HEA][OI] com diferentes concentrações de cloreto; (b) Potencial de circuito aberto do aço no sistema de controle (0,01 M NaCl).



6.1.2. Curvas de polarização

As curvas de polarização na presença de diferentes concentrações de cloreto de sódio com e sem [m-2HEA] [OI] são mostradas na Figura 41. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização do aço são apresentados na Tabela 11. Os sistemas de controle (NaCl 0,005 M, 0,01 M NaCl, 0,03 M NaCl) apresentaram alterações suaves, no entanto, reproduzíveis em seu comportamento. A densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) aumentou com o aumento da concentração de cloreto, de $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ para $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Tabela 2). O potencial de corrosão foi ligeiramente maior para 0,005 M, se comparado às outras soluções de controle. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da condutividade em soluções mais concentradas de cloreto de sódio, levando a um processo acelerado de corrosão, conforme relatado por Foley (FOLEY, 1970).

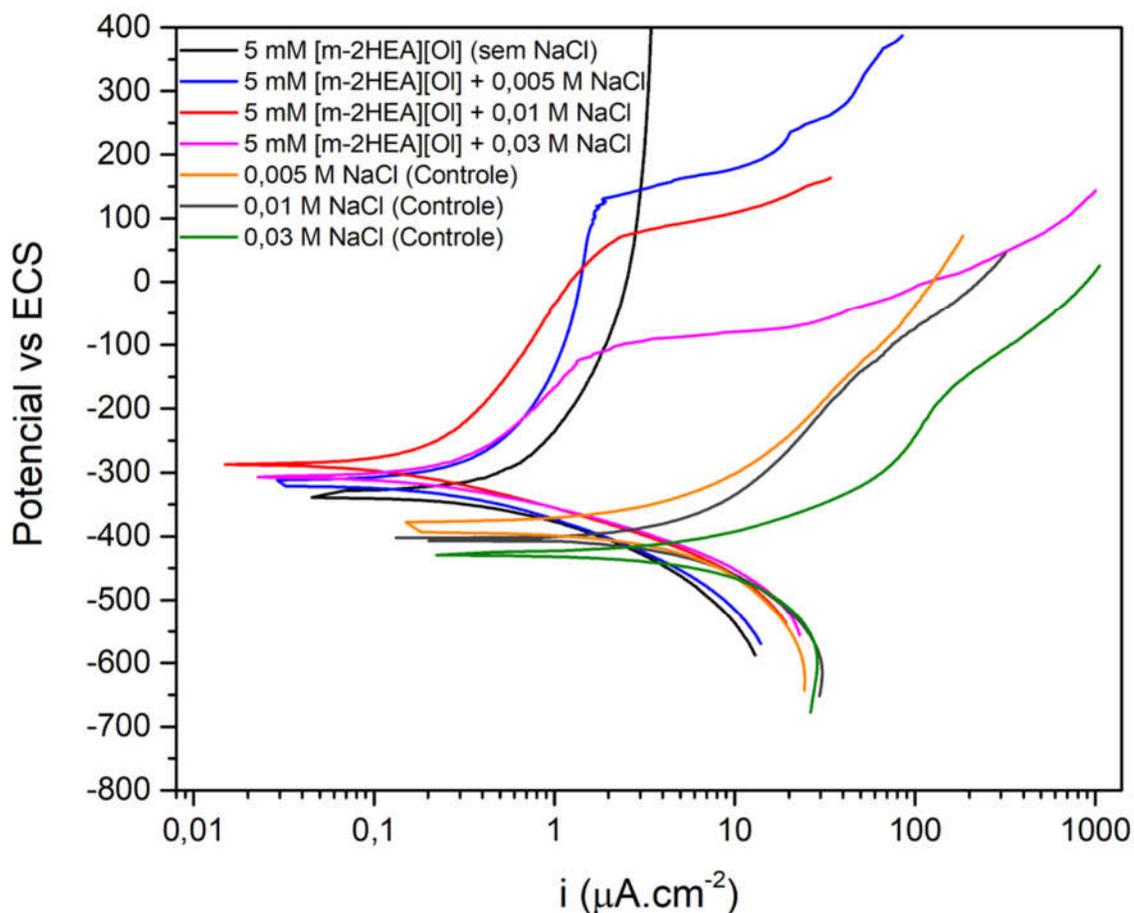
As soluções com 5 mM de [m-2HEA][OI] sem cloreto de sódio apresentaram potencial de corrosão mais negativo e maior densidade de corrente de corrosão em comparação com sistemas que contêm líquido iônico e cloreto de sódio. Além disso, o potencial de pite não foi observado na ausência de cloreto. Em soluções com 0,005 M e 0,01 M de cloreto de sódio e líquido iônico, a i_{corr} diminuiu (Tabela 11) e as curvas anódica e catódica apresentaram densidades de corrente mais baixas, sugerindo que o cloreto de sódio poderia interagir com o líquido iônico. e/ou superfície de aço, mitigando especialmente a dissolução anódica do ferro, de maneira a aumentar o efeito de bloqueio produzido pelo [m-2HEA] [OI].

O fato de os ramos anódicos e catódicos das curvas apresentarem correntes mais baixas pelo efeito do inibidor reflete um comportamento de inibição do tipo misto. O efeito do inibidor sobre o E_{corr} indica um efeito intenso sobre o processo anódico. O [m-2HEA] [OI] adsorve por

toda a superfície do metal e, nos sítios anódicos, possui uma camada combinada contendo líquido iônico adsorvido e a presença de complexos formados entre ferro e líquido iônico. Essa combinação resulta na cobertura da superfície do aço por uma película protetora com capacidade de restringir o desenvolvimento do processo de corrosão. Existem grupos polares carboxílicos e hidroxilos na estrutura do inibidor que podem formar complexos com ferro através de orbitais vagos disponíveis. Contudo, espera-se que ocorra uma interação menos forte via orbitais d de Fe em caso de adsorção de líquido iônico, ou seja, quimisorção. Essa interação aumenta significativamente a afinidade do inibidor com a superfície, melhorando assim a eficiência da inibição.

A solução com 0,03 M de cloreto de sódio e líquido iônico não seguiu a tendência das outras duas concentrações, apresentando o mesmo E_{corr} e i_{corr} da solução de 0,005 M de NaCl com inibidor. Isso pode estar relacionado a competição entre o líquido iônico e os cloretos, que nessa concentração promove a dissolução do ferro em uma taxa maior que a taxa de formação de complexos.

Figura 41. Curvas de polarização de sistemas com e sem [m-2HEA][OI] com diferentes concentrações de cloreto de sódio.



Comparando cada sistema com a solução de controle correspondente, a eficiência da inibição aumenta com o aumento da concentração de cloreto de sódio, atingindo 96%, mas não inferior a 86% (para 0,005 M NaCl+ 5 mM [m-2HEA][OI]). No entanto, um potencial de pite Epite foi observado na presença de cloreto de sódio. Este foi determinado por extrapolação para o potencial em que a corrente aumenta repentinamente na varredura, os valores são apresentados na Tabela 11. O potencial de pite é observado apenas na presença de películas protetoras, que neste caso foram fornecidas pela ação do líquido iônico. Quanto mais resistente o metal é ao início do ataque localizado, maior o valor de Epite (FINŠGAR *et al.*, 2009). A solução com 5 mM [m-2HEA][OI] não mostrou potencial de quebra na ausência de cloreto. O potencial de pite apresentou correlação direta com a concentração de cloreto de sódio. Com o aumento da quantidade de NaCl, o potencial de pite diminuiu. Estas observações concordam com os outros resultados, sugerindo uma possível concorrência entre cloretos e líquido iônico. Com alto potencial anódico, os cloretos foram capazes de criar um pite estável, levando ao aumento da densidade de corrente.

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização do aço imerso em diferentes soluções contendo cloretos de sódio e [m-2HEA] [OI].

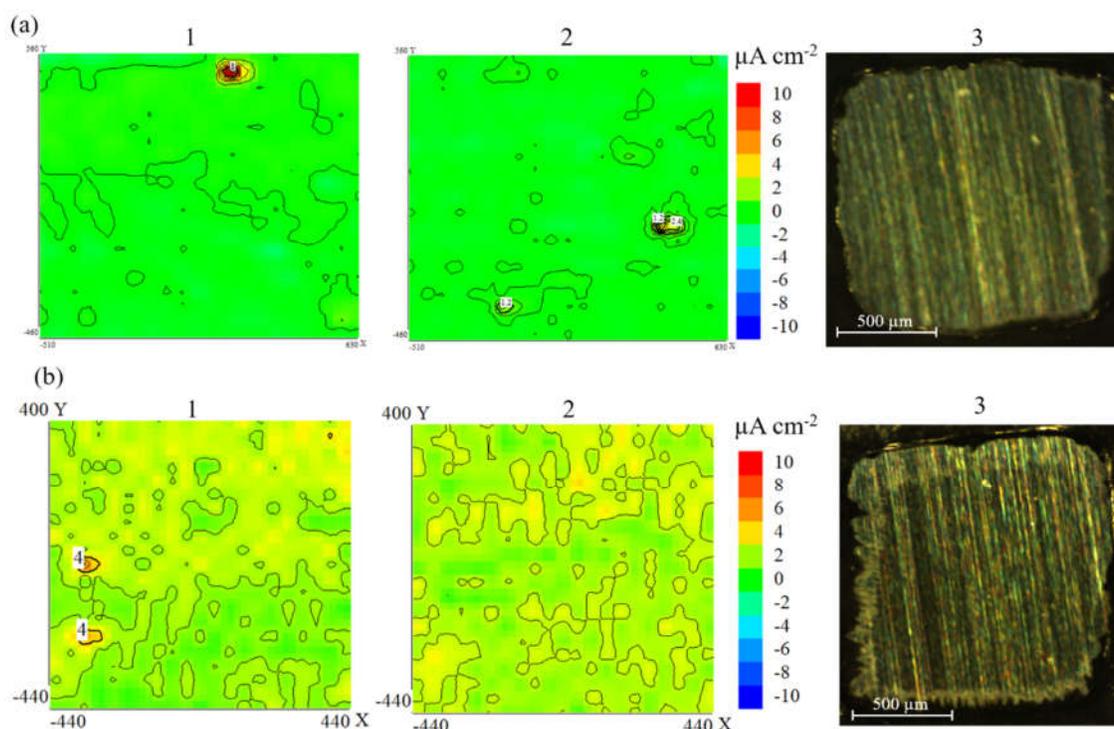
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	Eficiência de inibição (%)	E_{pite} (mV)
0,005 M NaCl (Controle)	-379	2,16	-	
0,01 M NaCl (Controle)	-393	3,60	-	
0,03 M NaCl (Controle)	-429	5,31	-	
5 mM [m-2HEA][OI] + (sem NaCl)	-324	0,42	81	Não observado
5 mM [m-2HEA][OI] + 0,005 M NaCl	-314	0,29	86	127
5 mM [m-2HEA][OI] + 0,01 M NaCl	-290	0,15	96	68
5 mM [m-2HEA][OI] +0,03 M NaCl	-313	0,19	96	-125

6.1.3. SVET

As medidas de SVET foram realizadas durante 3 horas de imersão em solução de NaCl, com concentrações de 0,01 M, 0,02 M, 0,03 M e 0,05 M e o mesmo conjunto de soluções contendo 1 μM [m-2HEA][OI]. Todos os sistemas testados apresentaram aumento da atividade anódica com aumento da concentração de cloreto de sódio, com e sem inibidor. No entanto, a atividade anódica e as densidades de corrente correspondentes foram significativamente menores no caso das soluções contendo inibidor.

A Figura 42 (b) mostra que, na solução de 0,01 M NaCl contendo inibidor, a localização das áreas anódicas sobre o aço estava mudando, enquanto a densidade da corrente anódica não excedia 4-5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (Figura 42, b1 e b2). Isso pode ser explicado pelo fato de que o inibidor é capaz de inibir os pontos de atividade anódica quando este ocorre. Nenhum centro estável de atividade anódica foi formado e nenhum dano visível da superfície foi observado. Comparado com os resultados obtidos na ausência do inibidor (Figura 42 (a)), a atividade eletroquímica foi reduzida. Dessa forma, as amostras expostas a uma solução livre de inibidores apresentou densidades de corrente máxima (anódica) em torno de 4-10 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Nenhuma zona anódica estável foi formada, provavelmente, devido à baixa concentração de Cl^- e ao tempo insuficiente de exposição ao ambiente agressivo.

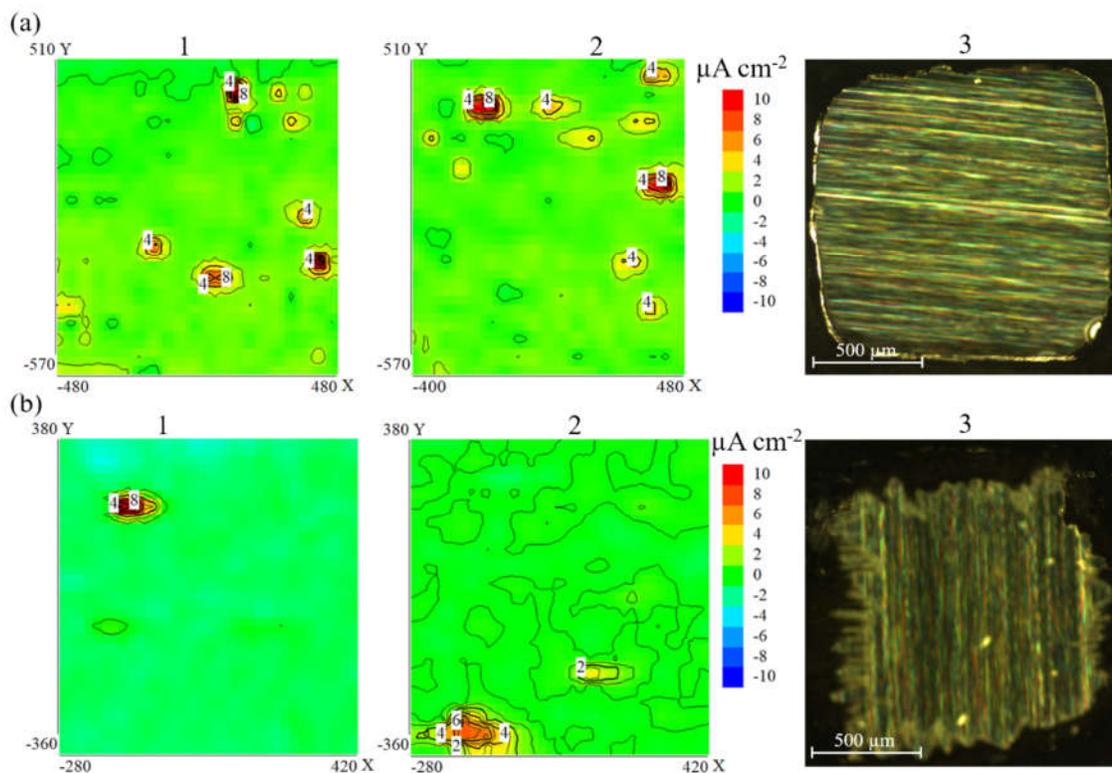
Figura 42. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,01 M NaCl (b) 0,01 M NaCl + 1 μM [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) abaixo representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.



Sistema contendo 0,02 M de NaCl (Figura 43 (b)) com inibidor mostrou pontos de atividade anódica mais intensos em comparação com o sistema contendo 0,01 M NaCl com inibidor, as densidades de corrente máximas nas regiões anódicas variaram entre 4-12 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Ainda assim, o inibidor foi capaz de inibir todos os pontos de atividade anódica que apareceram durante 3 horas de exposição e as regiões de atividade também "aparecem" e "desaparecem" da mesma forma que o sistema com 0,01 M de NaCl. Para a amostra controle (0,02 M de NaCl livre de inibidor), Figura 43 (a), foi observada atividade desde o início da imersão e este sistema apresentou densidades de corrente máximas anódica em torno de 16-25 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Como

esperado, 0,02 M de NaCl (com e sem inibidor) resultou em maior número de regiões anódicas em comparação com os sistemas com menos cloreto. Isso está possivelmente relacionado à maior quantidade de íons cloreto que pode atingir a superfície e iniciar um ataque corrosivo. No entanto, nenhum dano visível ou produtos de corrosão foram observados na superfície.

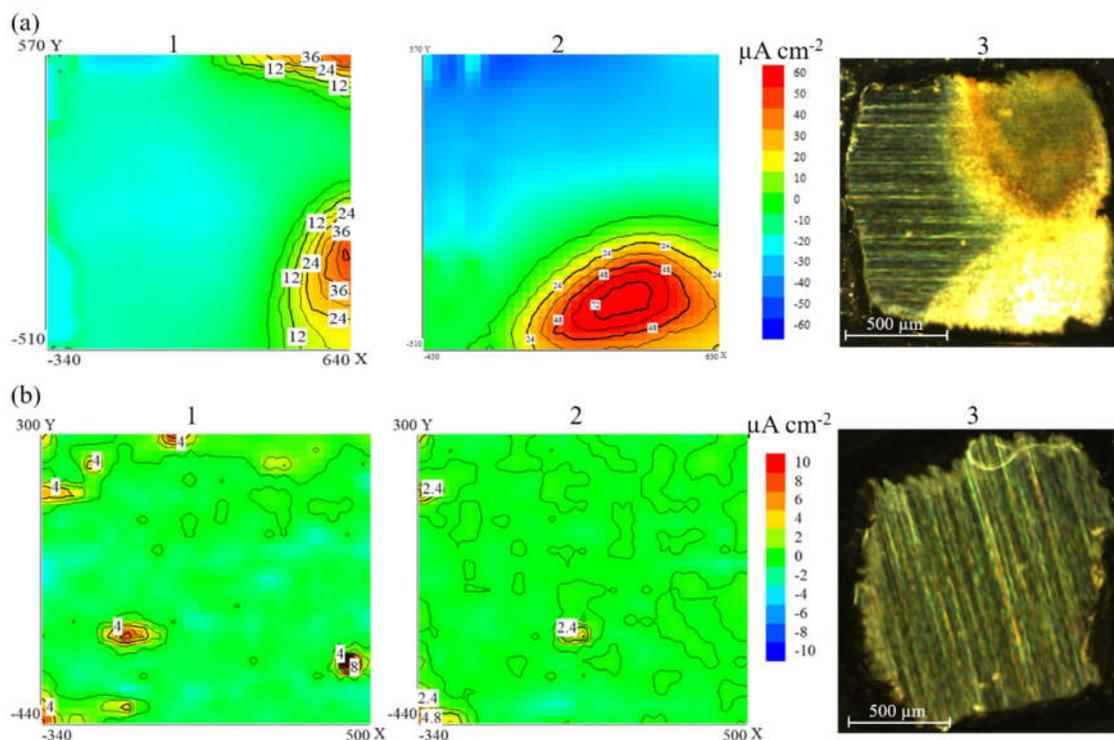
Figura 43. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,02 M NaCl (b) 0,02 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.



Para a amostra testada na solução com 0,03 M de NaCl (Figura 44 (a)), a atividade eletroquímica tornou-se detectável já nos primeiros minutos de exposição e após 30 minutos a densidade de corrente anódica atingiu 50 μ A cm⁻² em uma zona anódica bem definida, Figura 44 (a1). Em 1 hora de exposição, uma nova zona anódica apareceu, aumentando a densidade de corrente anódica para 80 μ A cm⁻² e permanecendo estável até o final da imersão, Figura 44 (a2). A atividade anódica estava localizada aproximadamente 25 % da amostra enquanto que a atividade catódica ocupava os outros 75 % da área da amostra. A Figura 44 (b) mostra os mapas de SVET registrados em solução de 0,03 mol L⁻¹ NaCl contendo inibidor. As densidades de corrente variaram na faixa de 6-16 μ A cm⁻², no entanto, o inibidor foi capaz de inibir todas as zonas ativas e impedir o crescimento de atividades relacionadas a corrosão. O número e o comportamento das regiões anódicas detectados permaneceram comparáveis aos da solução com 0,02 M de NaCl contendo inibidor, a única diferença foi que a atividade anódica foi maior.

Os resultados indicaram uma diminuição de aproximadamente 85% da atividade de corrosão na presença de inibidor.

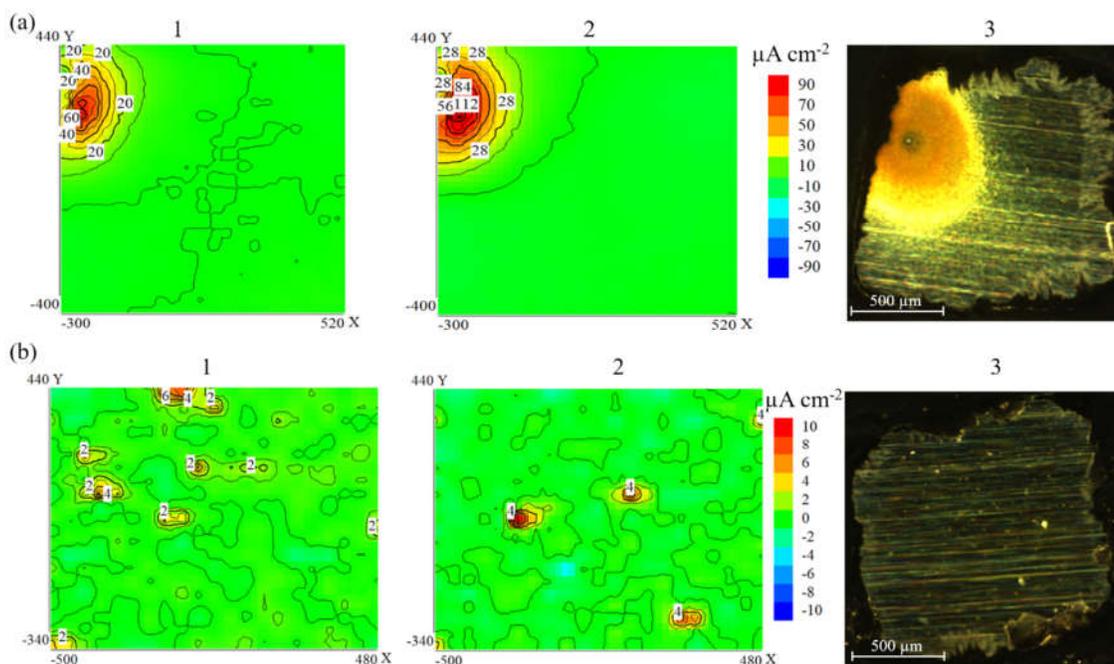
Figura 44. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,03 M NaCl (b) 0,03 M NaCl + 1 μ M [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.



A amostra controle com 0,05 M de NaCl demonstrou atividade eletroquímica desde o início da imersão, em 10 minutos $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ de densidade de corrente já é detectada e uma zona anódica bem definida pode ser observado, como mostra a Figura 45(a1). Em 30 minutos, a densidade de corrente era de $80 \mu\text{A cm}^{-2}$ e esta aumentou até 2 horas, chegando a $200 \mu\text{A cm}^{-2}$. Foi possível visualizar uma quantidade significativa de produtos de corrosão nas redondezas da região anódica. Após 2 horas, os valores registrados da densidade de corrente anódica diminuíram. Existem duas explicações possíveis para este caso: (1) a precipitação de produtos de corrosão impediu a difusão livre da espécie; (2) e o aprofundamento significativo do pite, tecnicamente, altera a distância do plano de monitoramento SVET e levam à subestimação dos valores de densidade de corrente registrados. Além disso, a atividade catódica não diminuiu. Com base na teoria de Wagner Traud (WAGNER; TRAUD, 1938), a atividade anódica total e a atividade catódica são as mesmas, dessa forma pode-se concluir que a atividade anódica não diminuiu no período considerado. Esse efeito foi mais pronunciado em concentrações mais altas de cloreto, porque nessas condições o processo de corrosão foi mais agressivo, criando maior atividade e cavidades mais profundas.

A amostra contendo [m-2HEA] [OI] e 0,05 M de NaCl (Figura 45b) apresentou comportamento semelhante ao apresentado pelo sistema contendo 0,03 M de NaCl e inibidor. A atividade anódica foi observada desde o início da imersão, no entanto, não excedeu $16 \mu\text{A cm}^{-2}$. Foi detectada inibição e ativação de pites, típicas de todos os sistemas testados contendo inibidor, independentemente da concentração de cloreto. Os sítios anódicos estão, possivelmente, relacionadas à nucleação de pites, que passivam devido à ação de [m-2HEA][OI] formando complexos com ferro, informação suportada pela análise de FTIR-ATR. Os resultados indicaram uma diminuição de aproximadamente uma ordem de magnitude da atividade de corrosão na presença de inibidor neste sistema.

Figura 45. Mapas de corrente iônica de aço exposto a: (a) amostra de controle em solução de 0,05 M NaCl (b) 0,05 M NaCl + $1 \mu\text{M}$ [m-2HEA][OI]. Os números (1) e (2) acima representam dois tempos representativos diferentes do teste. (3) - superfície da amostra no final da imersão.

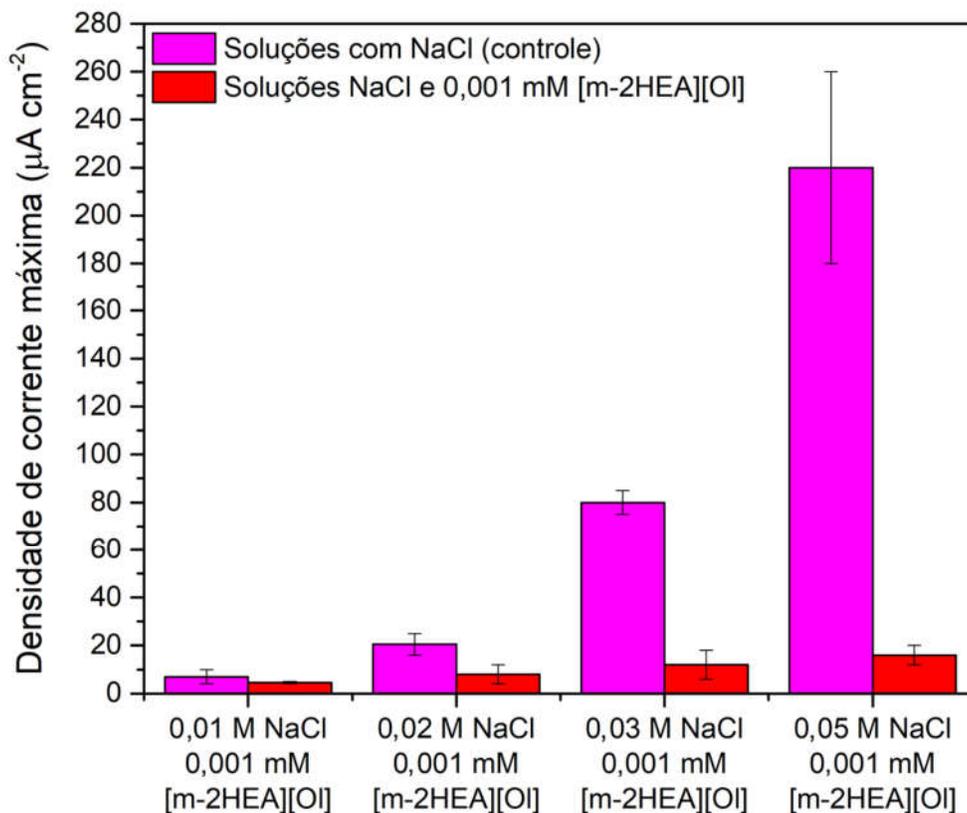


A ação de [m-2HEA] [OI] pode ser descrita em dois estágios, inicialmente, uma camada de [m-2HEA] [OI] é formada na superfície, protegendo o substrato do ataque de cloretos. Posteriormente, acontece a iniciação de um pite em sítios mais suscetíveis da superfície que é seguido por uma re-passivação. Esse fenômeno leva a formação de outra camada, com a presença de complexos de ferro formados a partir da interação da dissolução do ferro com do líquido iônico.

A Figura 46 resume todos os sistemas estudados. Os resultados sugerem que a concentração de cloreto não afetou significativamente o comportamento quanto a corrosão dos sistemas contendo inibidor. Todos os sistemas que contêm inibidor apresentam quase a mesma atividade, o que significa que a capacidade total de inibição de [m-2HEA][OI] não estava sendo totalmente

usada nas soluções com menor concentração de cloreto. Os sistemas de controle apresentaram relação direta entre atividade anódica e concentração de cloreto de sódio, onde a atividade anódica aumenta com o aumento da concentração de cloreto de sódio. Além disso, o sistema controle com 0,03 M e 0,05 M de NaCl mostrou um ponto anódico principal desde os primeiros estágios de imersão, diferente dos demais sistemas de controle.

Figura 46. Densidade de corrente anódica máxima observados com e sem (controle) inibidor [m-2HEA][OI] para diferentes concentrações de cloreto de sódio.



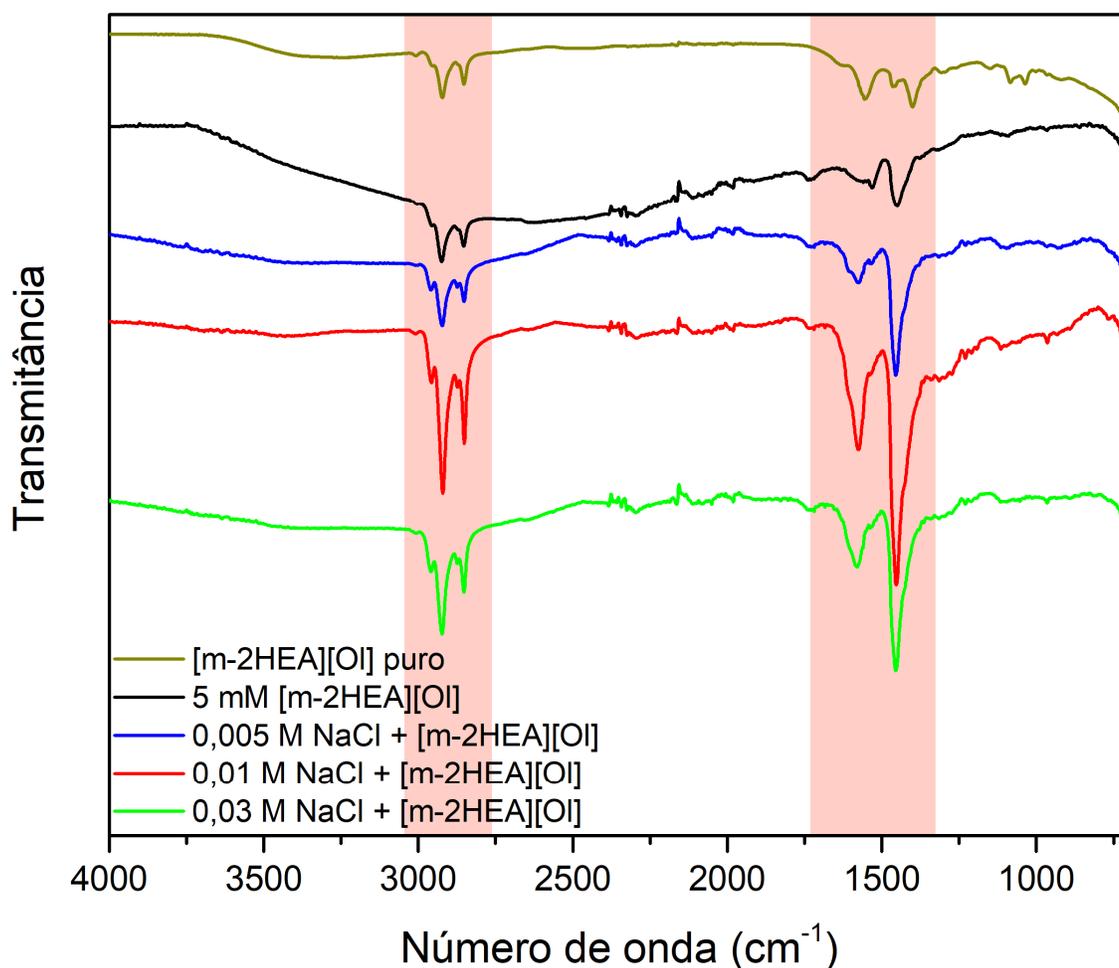
6.1.4. Análise FTIR

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e módulo ATR foi realizada nas amostras após medições de PCA. Quando ocorre processos de quimisorção, a espectroscopia FTIR é uma ferramenta poderosa para determinar o tipo de ligação de moléculas orgânicas com superfície de um metal (LUO; GUAN; HAN, 1998). A espectroscopia FTIR foi usada (*ex-situ*) para fornecer informações sobre a formação de possíveis novas ligações na superfície do aço após a imersão. A Figura 47 mostra o espectro de FTIR de 3 sistemas: (1) líquido iônico puro [m-2HEA][OI], (2) superfície de aço após contato com 5 mM [m-2HEA][OI] sem cloreto de sódio e (3) superfície do aço após contato com 5 mM [m-2HEA][OI] com diferentes concentrações de cloreto de sódio.

Todos os espectros mostraram uma banda larga na faixa de (3500 a 2400) cm^{-1} , característica da estrutura de composto que contém amônio. A vibração do OH da molécula de água está incorporada nessa banda. Outra banda, centrada em 1600 cm^{-1} , é uma banda combinada do alongamento de carbonil e das vibrações do plano N-H (ÁLVAREZ *et al.*, 2010a). Na região entre 2960 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} , foram evidenciadas vibrações associadas às ligações simples C-H; além disso, a 2850 cm^{-1} , foi identificada uma vibração atribuída à ligação C-H do radical metil. Todas as amostras apresentaram faixa de alongamento a 3004 cm^{-1} relacionada à ligação t (= C - H) (OZEL *et al.*, 2013). Todas as amostras indicam a presença de compostos contendo nitrogênio, ou seja, o cátion do líquido iônico participou da formação da camada protetora, incluindo a possível formação de uma multicamada composta por porções de líquido iônico, conforme relatado anteriormente (SCHMITZHAUS *et al.*, 2020). No entanto, nenhuma mudança foi detectada em vibrações características correspondentes à ligação de compostos nitrogenados, sugerindo interação eletrostática preferencial sem ligação química ao substrato ou a cátions de ferro.

Em 1560-1530 cm^{-1} , há vibrações relacionadas à flexão de N-H, associadas ao cátion do líquido iônico. Além disso, as vibrações da ligação N-H foram encontradas em 1084 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} e 950 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; STUART, 2004). O intervalo de 1220 a 1020 cm^{-1} provavelmente está associado à ligação C-N que também estaria relacionada ao cátion líquido iônico.

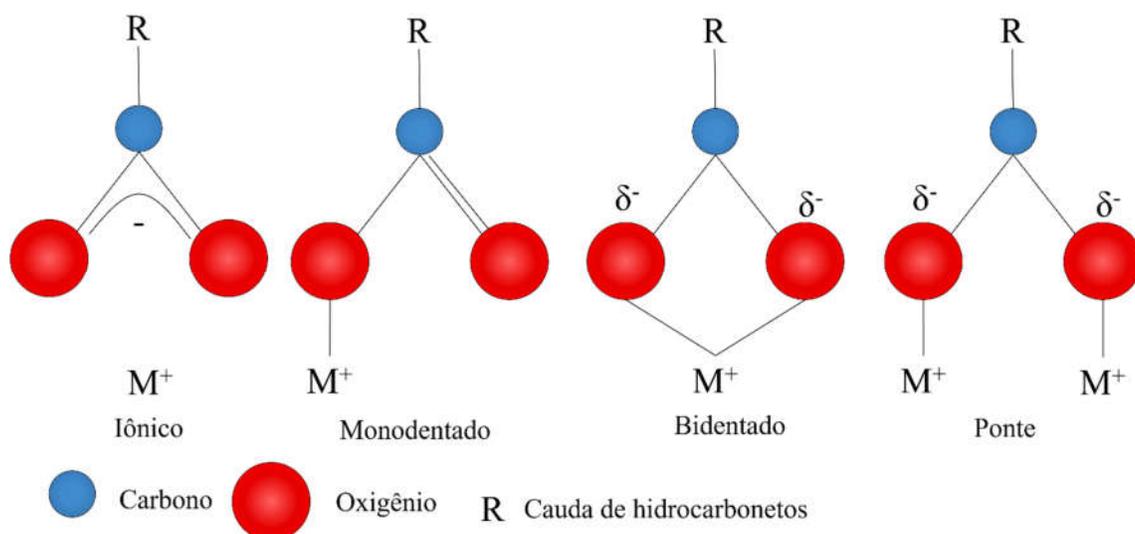
Figura 47. Espectro de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do líquido iônico [m-2HEA][OI] e superfície de aço após imersão em 5 mM [m - 2HEA] [OI] sem cloreto de sódio, assim como em 0,005 M, 0,01 M e 0,03 M de cloreto de sódio mais 5 mM [m-2HEA] [OI].



Em geral, a vibração de estiramento C = C dá origem a uma banda infravermelha fraca na faixa de 1660-1640 cm⁻¹ e, muitas vezes, pode não ser vista devido à sobreposição com fortes vibrações de carbonila ou devido à trans-simetria da ligação dupla (BELLAMY, 1975; BRONSTEIN *et al.*, 2007). Portanto, assumiu-se que frequências vibracionais entre 1700 e 1400 cm⁻¹ pertenciam aos grupos carboxilato.

Os grupos carboxilato podem apresentar quatro tipos diferentes de modos de coordenação, a saber: iônico, monodentado, bidentado e ponte, como mostrado na Figura 48.

Figura 48. Tipos de modos de Coordenação do carboxilato.



A posição e a separação das bandas $\nu(\text{COO}^-)$, Δ , na região de $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ podem ser interpretadas para deduzir o modo de coordenação do carboxilato (ABRAHAMSON; LUKASKI, 1994; LU; MILLER, 2002; SÖDERLIND *et al.*, 2005). Para $\Delta > 200\text{ cm}^{-1}$, é esperado um ligante monodentado, (OZEL *et al.*, 2013) e para $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$, um ligante bidentado. Para um ligante em ponte, Δ está entre 140 e 200 cm^{-1} .

Para o [m-2HEA][OI] puro, foi considerada a diferença entre as bandas características 1556 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} . Como $\Delta = 1556 - 1401\text{ cm}^{-1} = 155\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 1464 - 1401\text{ cm}^{-1} = 63\text{ cm}^{-1}$, esses foram os indicadores de que a porção oleica do líquido iônico estava ligada em modo de ponte e em modo bidentado, respectivamente.

Comparando os espectros de [m-2HEA][OI] puro e 5 mM [m-2HEA][OI] com e sem cloreto de sódio, os picos apresentam alterações, principalmente as relacionadas ao carboxilato. Para o espectro obtido a partir de solução aquosa com [m-2HEA][OI] sem cloreto de sódio, observa-se apenas dois picos, 1532 e 1450 cm^{-1} . Como $\Delta = 1532 - 1450\text{ cm}^{-1} = 82\text{ cm}^{-1}$, esta interpretação sugere que a porção oleica do líquido iônico estava ligada de forma bidentada ao ferro. Picos intensos em 1576 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} são observados no espectro obtido na presença de cloreto de sódio e [m-2HEA][OI]. Como $\Delta = 1576 - 1454\text{ cm}^{-1} = 121\text{ cm}^{-1}$, esta observação indica que a porção oleica do líquido iônico está ligada de modo ponte com ferro. Abrahamson e Lukaski relataram bandas de 1576 e 1454 cm^{-1} como correspondendo à vibração de estiramento de carboxilato de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ ligados ao ferro (ABRAHAMSON; LUKASKI, 1994).

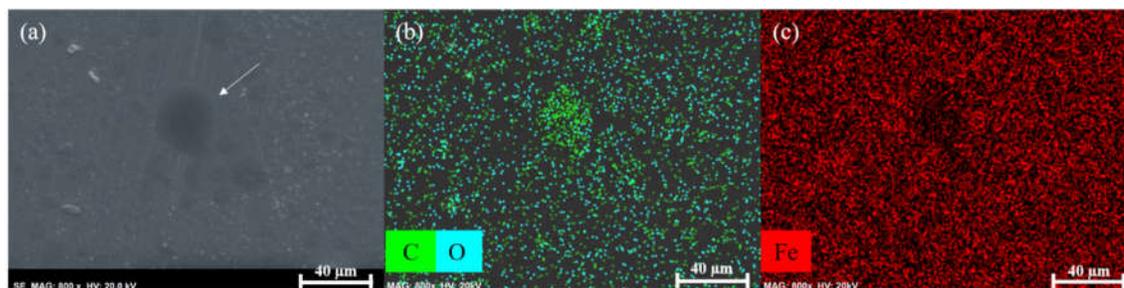
As diferentes concentrações de cloreto de sódio não alteraram a forma do espectro, apenas a intensidade relativa de algumas bandas, o que significa que a concentração de cloreto de sódio não afeta a natureza dos complexos formados. Talvez existam algumas diferenças na quantidade de complexos formados, mas a análise FTIR não é capaz de fornecer esse tipo de informação de modo confiável.

Isso significa que a interação entre o líquido iônico e a superfície do aço levou à formação de complexos de ferro que foram identificados como oleato férrico. Nenhuma mudança foi detectada para os picos vibracionais correspondentes à ligação de nitrogênio. Assim, o líquido iônico, possivelmente, foi capaz de criar uma camada protetora combinando a formação de 1) camada de adsorção composta por porções de líquido iônico e, adicionalmente, 2) complexos de ferro nas áreas onde estavam disponíveis cátions de ferro (por exemplo, pites e zonas anódicas)

6.1.5. MEV/EDS

Após imersão em solução de NaCl a 0,05 M contendo 1 μ M de [m-2HEA] [Ol], a superfície das amostras foi estudada por MEV/EDS. Foi encontrado carbono em toda a superfície, sugerindo que a camada formada por porções do líquido iônico estava cobrindo toda a superfície do metal. Uma quantidade mais alta de carbono foi detectada em regiões "mais escuras" correspondentes às áreas de dissolução local do ferro, enquanto a distribuição de carbono pelo resto da superfície era bastante uniforme (Figura 49 e Figura 50). Este ponto escuro foi reconhecido pelo SVET como região anódica, possivelmente relacionada ao início de um pite. Nesta região, houve maior quantidade de carbono (Figura 49(b)) e menos ferro (Figura 49(c)). Isso sugere que quando a dissolução do ferro começou em algum ponto fraco, a fração de líquido iônico foi capaz de reagir com o íon ferro para formar complexos, como evidenciado pelas análises de FTIR. Estes complexos foram capazes de permanecer aderidos à superfície do aço e possuíam propriedades protetoras, isto é, inibiram o aumento da atividade anódica e, eventualmente, a cessaram. O inibidor não impediu completamente o ataque corrosivo, sendo incapaz de suprimir a formação de novos pites. No entanto, eles não permitiram a propagação desses processos corrosivos. Pequenas quantidades de nitrogênio foram detectadas de forma reprodutível pelo MEV/EDS sobre a superfície protegida, indicando que o cátion do líquido iônico fazia parte da camada protetora formada. A mesma conclusão foi sugerida após a análise dos espectros de FTIR.

Figura 49. (a) imagem de MEV após teste SVET em 1 μ M [m-2HEA][OI], (b) mapas EDS de carbono e oxigênio e (c) mapas EDS de ferro.



Na Figura 50(a), a quantidade de carbono nas áreas escuras foi de cerca de 30 at. % (ponto 2) enquanto em áreas claras (ponto 1) a quantidade de carbono foi de 21 at. % No ponto 3, localizado sobre os produtos de corrosão, a quantidade de carbono foi superior aos outros dois pontos verificados, sendo 52 at. %. Nos três pontos verificados, a quantidade de carbono aumenta quando se tem corrosão, sugerindo que, quando ocorre a dissolução do ferro, o inibidor é capaz de fornecer proteção adicional, formando complexos com íons de ferro gerados durante o processo anódico.

Figura 50. Imagens MEV e quantidade de carbono, oxigênio e ferro em diferentes pontos da superfície do aço após o teste SVET com [m-2HEA][OI] e cloreto de sódio.



6.2. Conclusões parciais

As medidas de SVET suportadas pela caracterização superficial e técnicas eletroquímicas globais foram usadas para estudar os mecanismos de inibição de corrosão do [m-2HEA][OI] em aço assim como a influência da concentração de cloreto de sódio no processo corrosivo. Verificou-se que o mecanismo de inibição da corrosão do líquido iônico [m-2HEA][OI] não dependem significativamente do conteúdo de cloreto de sódio. No entanto, o aumento da concentração de cloreto aumenta a intensidade do processo corrosivo na ausência de inibidor, no entanto o aumento da concentração de cloreto aumenta a intensidade do efeito inibidor, aumentando o grau de proteção fornecido pelo LI. Ou seja, o efeito inibidor aumenta significativamente com o aumento da concentração de cloreto. Os sistemas de controle apresentaram aumento da atividade anódica com o aumento da concentração de cloreto de

sódio. Os eletrólitos com NaCl, 0,03 e 0,05 M, geraram pites estáveis no aço que continuaram a crescer durante o tempo de imersão.

O líquido iônico [m-2HEA][OI] foi capaz de inibir a corrosão do aço desde o início da imersão, mas não conseguiu impedir a nucleação de pites metaestáveis, no entanto estes não se desenvolveram a ponto de formar pites estáveis. Acredita-se que o mecanismo de proteção contra a corrosão fornecido pelo líquido iônico inclua pelo menos dois estágios. O primeiro consiste em formar uma camada protetora via adsorção na superfície do metal, reduzindo drasticamente a dissolução do metal. A camada de adsorção aumenta a afinidade com a superfície devido à quimisorção da porção aniônica do líquido iônico. Ambas as partes catiônica e aniônica do líquido iônico são constituintes da camada protetora. O segundo estágio corresponde à formação de uma camada mista de líquido iônico e complexos líquido iônico/ferro em locais de dissolução anódica (pites nucleados).

Os resultados mostram que [m-H2EA][OI] é um eficiente inibidor para o aço.

7. Etapa III - DESEMPENHO DE LÍQUIDO IÔNICO OLEATO DE N-METIL-2-HIDROXIETILAMÔNIO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA AÇO-CARBONO EM ÁCIDO CLORÍDRICO

O objetivo desta etapa do estudo foi avaliar o caráter inibidor do uso de [m-2HEA][OI] como inibidor de corrosão do aço em solução ácida (0,1 mol HCl) e compreender os diversos aspectos que influenciam o comportamento do sistema estudado. Foram utilizadas nesta etapa PCA, curvas de polarização, medidas de perda de massa, determinação do potencial de carga zero (PCZ), ângulo de contato, MEV/EDS, espectroscopia Raman descritos na seção 4.

7.1. Resultados e discussão

7.1.1. Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato da água com a superfície do aço após imersão nas soluções com e sem inibidor foi medido para avaliar a adsorção de moléculas de LIs na superfície. Na Figura 51, observa-se que os ângulos de contato com a água no aço aumentaram com o aumento da concentração de LI, seguindo a ordem: aço em HCl 0,1 M (5 °) < aço em HCl 0,1 M + [m-2HEA][OI] 0,25 mM (66 °) < aço em HCl 0,1 M + [m-2HEA][OI] 0,50 mM < aço em HCl 0,1 M + [m-2HEA][OI] 1,25 mM (79 °) < aço em HCl 0,1 M + [m-2HEA][OI] 2,50 mM (97 °).

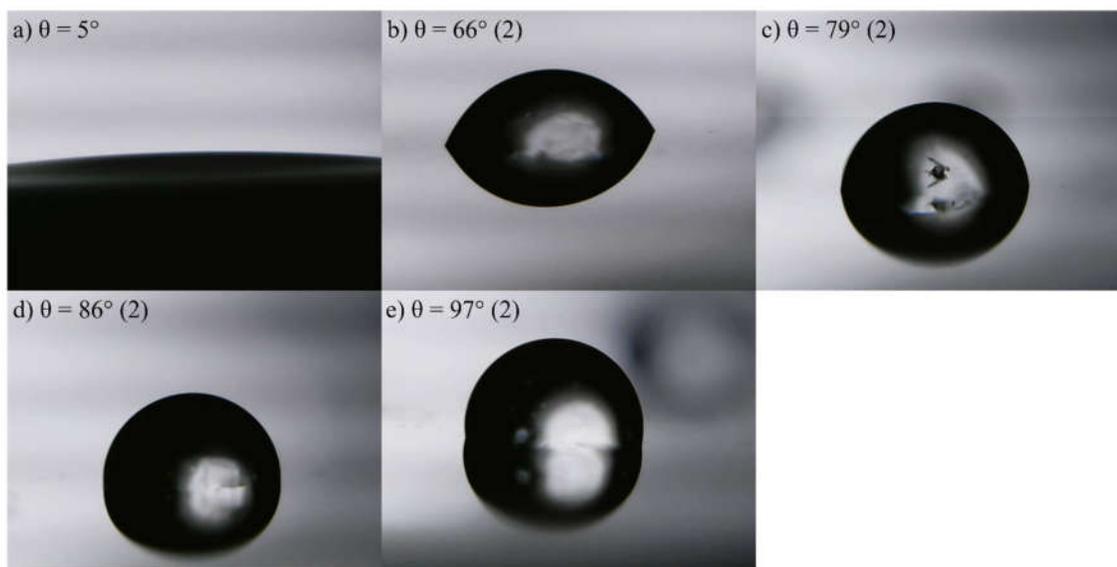
Pode-se observar pelo baixo valor do ângulo de contato (5 °) no aço após imersão em solução desinibida (Figura 51(a)), que o aço corroído possui comportamento hidrofílico, provavelmente devido à presença de produtos de corrosão que causam espalhamento da gota d'água na superfície do metal (GUO *et al.*, 2017; OBOT; MADHANKUMAR, 2016; PANDARINATHAN *et al.*, 2014).

Com a adição de 0,25 mM de [m-2HEA][OI] na solução, o ângulo de contato aumentou significativamente (de 5 ° a 66 °), também se observa que com quantidades crescentes de LI este ângulo aumenta, indicando que havia menos produtos de corrosão na superfície do metal e um comportamento mais hidrofóbico (SCHMITT; STRADMANN, 1998) foi desenvolvido. Esse comportamento hidrofóbico pode ser explicado pela presença de uma camada [m-2HEA][OI] na superfície metálica.

Essa molécula de oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio possui um caráter anfifílico, o que pode explicar a hidrofobicidade da superfície observada no aço. Nas moléculas [m-2HEA][OI], a cabeça do ânion carboxilato e a porção cátion são a parte hidrofílica e as cadeias alquílicas do ânion são a parte hidrofóbica, de acordo com Álvarez *et al.*, (2010a, 2010b).

À medida que aumenta a concentração de [m-2HEA][OI], observa-se um aumento no ângulo de contato com a água. Isso indica que o comportamento da hidrofobicidade do aço está ligado à concentração, onde o aumento na concentração do inibidor de corrosão aumenta o ângulo de contato e o caráter hidrofóbico do substrato (LI, 2009). De acordo com essas observações, a adição de [m-2HEA][OI] na solução alterou a molhabilidade da superfície do aço devido à adsorção do LI na superfície do aço. O comportamento hidrofóbico indica que fica mais difícil o líquido molhar a superfície, o que conseqüentemente dificulta a interação entre agentes corrosivos e a superfície metálica.

Figura 51. Ângulo de contato da água com o aço depois de 1h de imersão em a) 0,1 M HCl; b) 0,1 M HCl + 0,25 mM [m-2HEA][OI]; c) 0,1 M HCl + 0,50 mM [m-2HEA][OI]; d) 0,1 M HCl + 1,25 mM [m-2HEA][OI]; e) 0,1 M HCl + 2,50 mM [m-2HEA][OI].



7.1.2. Medidas de potencial de circuito aberto (*PCA*)

As amostras foram deixadas em potencial de abandono por 30 minutos na presença e ausência de várias concentrações de [m-2HEA][OI] em 0,1 M HCl e as curvas de E_{PCA} vs t são apresentadas na Figura 52. Na solução de HCl, o potencial permaneceu praticamente inalterado, enquanto a solução contendo 2,5 mM de inibidor apresentou apenas um ligeiro aumento do valor potencial, de -548 mV em solução de HCl 0,1 M para -506 mV vs ECS. A Figura 52, b-e mostra uma correlação entre o valor da PCA e a concentração. Mudanças nos valores de PCA entre os sistemas na presença/ausência de um inibidor são frequentemente indicadores úteis de qual reação é mais afetada: catódica ou anódica (MUSA *et al.*, 2010; SOUZA; SPINELLI, 2009). A tendência de mudar os potenciais para uma direção positiva ao longo do tempo em solução com um inibidor pode ser atribuída à adsorção de LI principalmente sobre as regiões anódicas da superfície do eletrodo (BALDELLI, 2008; GUO *et al.*, 2018).

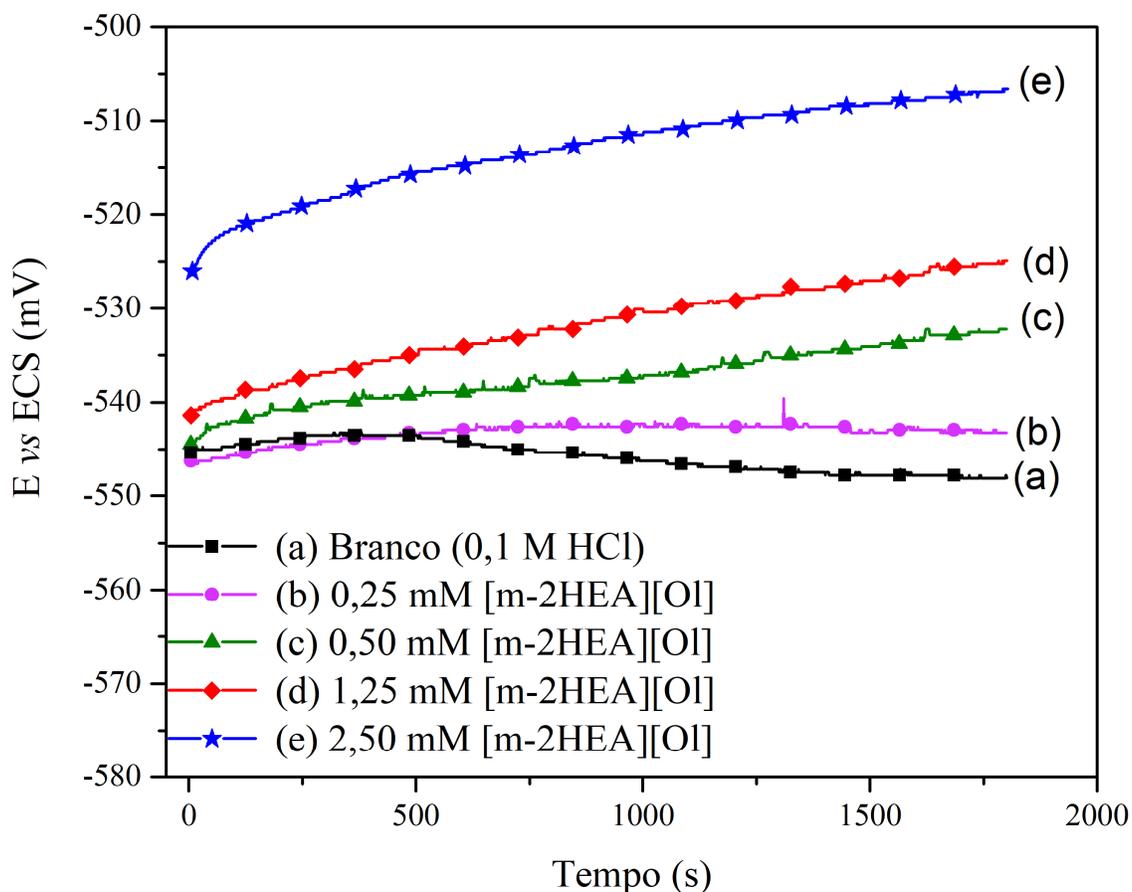
Estes resultados sugerem que o oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio pode retardar ambas as reações em condições de circuito aberto: a oxidação do ferro e a descarga dos íons hidrogênio, produzindo gás hidrogênio na superfície do aço, uma vez que os valores de PCA sofrem poucas alterações.

É bem aceito que o mecanismo para explicar a ação inibitória dos inibidores de corrosão orgânicos seja a adsorção. Esse tipo de inibidor pode afetar a taxa de corrosão de duas maneiras (ROBERGE, 1999; SOUZA; SPINELLI, 2009): (i) pelo bloqueio geométrico dos locais de reação, diminuindo a área de reação disponível; chamado efeito de bloqueio geométrico; e (ii)

modificando a energia de ativação das reações catódicas e/ou anódicas durante o processo corrosivo inibido em comparação com o processo de corrosão não inibido. É uma tarefa difícil determinar quais aspectos do efeito inibidor são relativos à ação de bloqueio geométrico e quais são relativos ao efeito energético. Teoricamente, nenhuma mudança no potencial de corrosão deve ser observada após a adição do inibidor de corrosão se o efeito de bloqueio geométrico for mais forte que o efeito de energia de ativação (ROBERGE, 1999; SOUZA; SPINELLI, 2009). A ligeira alteração observada nos valores da PCA após a adição de [m-2HEA][OI] sugere que tanto a energia quanto o efeito de bloqueio estão agindo juntos.

Além disso, os maiores valores de ângulo de contato obtidos com a adição de [m-2HEA][OI] significavam que a superfície do metal era menos ativa devido à adsorção do inibidor (GUO *et al.*, 2017); em outras palavras, fica mais difícil a solução aquosa molhar a superfície, o que conseqüentemente dificulta a interação entre agentes corrosivos e a superfície metálica.

Figura 52. Medidas de PCA para o aço em 0,1 M HCl na presença e ausência de [m-2HEA][OI]



7.1.3. Curvas de Polarização potenciodinâmicas

Para obter uma melhor compreensão sobre a cinética das reações anódicas e catódicas que ocorrem na superfície do aço nas soluções de HCl 0,1 M com diferentes concentrações de [m-2HEA][OI] (0,25-2,5 mM), foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmica a 25 ° C, como mostra a Figura 53. Os parâmetros eletroquímicos, ou seja, potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), inclinações anódicas (β_a) e catódicas (β_c) de Tafel, taxa de corrosão (TC) e eficiência de inibição ($\eta\%$) são mostrados na Tabela 12.

A partir das curvas de polarização observa-se que os valores de E_{corr} mudaram para potenciais mais positivos com um aumento na concentração de [m-2HEA][OI], em consonância com os resultados de PCA. Esse efeito pode estar relacionado à adsorção do líquido iônico prótico nas regiões ativas da superfície do eletrodo, diminuindo a taxa da reação de corrosão. Nas concentrações de 2,5 a 0,5 mM as densidades de corrente catódica diminuíram para quase o mesmo valor; para a concentração de 0,25 mM de [m-2HEA][OI], essa diminuição é menos pronunciada. Isso indica que o efeito de bloqueio de superfície na reação catódica atinge um máximo em 0,5 mM de [m-2HEA][OI] e se mantém o mesmo para concentrações mais altas. Além disso, analisando a Tabela 12, as inclinações catódicas de Tafel não apresentaram diferenças significativas, apesar de existir 7 mV.dec^{-1} de diferença entre 0,1 M HCl e 2,5 mM [m-2HEA][OI]. Geralmente, a reação de produção do hidrogênio (*RPH*) segue um dos dois mecanismos muito comuns, ou seja, os mecanismos de liberação do hidrogênio Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel. Ambos os mecanismos consideram várias etapas que podem ter diferentes taxas e também consideram a adsorção do átomo de hidrogênio na superfície do metal (MH_{ads}) antes da evolução do H_2 (ATTA; FEKRY; HASSANEEN, 2011). A presença de líquidos iônicos (LIs) como inibidor de corrosão na solução pode retardar a formação de MH_{ads} ou retardar a transferência de elétrons em direção aos íons hidrônio. (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a). Quando não há alterações em β_c , como no caso estudado, é possível indicar que a reação de produção do hidrogênio (*RPH*) é totalmente diminuída pelo efeito de bloqueio geométrico do [m-2HEA][OI], o que pode estar relacionado ao grande tamanho (cadeia contendo 18 carbonos) da molécula de líquido iônico (ROBERGE, 1999; SOUZA; SPINELLI, 2009).

Em relação à região anódica das curvas de polarização, as correntes anódicas diminuíram com o aumento da concentração do inibidor, exceto para o caso contendo 0,25 mM de [m-2HEA][OI] que apresentou virtualmente as mesmas correntes que o caso sem inibidor, portanto o β_a não sofreu alterações consideráveis neste caso. Nessa concentração o [m-2HEA][OI] atua apenas pelo efeito de bloqueio da superfície. Investigando a Tabela 12 para os

sistemas contendo de 2,5 a 0,5 mM de [m-2HEA][OI], as inclinações anódicas de Tafel diminuem muito pouco com o aumento da concentração de [m-2HEA][OI] e, portanto, esse comportamento poderia estar relacionado a uma alteração no mecanismo de reação anódica (dissolução do ferro).

Os inibidores adsorvidos podem modificar a forma como os produtos de corrosão são formados, ou mesmo podem modificar o tipo de produto de corrosão, e os processos no eletrodo podem então seguir caminhos alternativos através de produtos intermediários que contêm o inibidor (ROBERGE, 1999). A redução da inclinação anódica de Tafel poderia significar que o efeito energético se opõe ao efeito inibidor causado pelo bloqueio geométrico da superfície, ou seja, a molécula inibidora despolariza a reação de dissolução anódica, mas o efeito de bloqueio geométrico prevalece (SOUZA; SPINELLI, 2009). Essa despolarização pode ser devida ao aumento da adsorção de íons negativos (causada pela adsorção aniônica do grupo COO^- presente no líquido iônico), que diminui o sobre-potencial de reação anódica, ou seja, o aumento da adsorção de íons negativos facilita a dissolução do aço (WEST, 1970, p. 33).

No entanto, devido a pequena alteração nos valores de β_a , essa diminuição pode ter sido causada por erros experimentais, já que o sistema que não contém inibidores de corrosão (0,1 M HCl) desenvolve correntes muito maiores, liberando mais íons de ferro que precisam difundir para fora da dupla camada elétrica para que a reação anódica possa continuar progredindo. Esse efeito pode gerar uma polarização de concentração, o que acaba por aumentar os valores de β_a

Os dados apresentados na Tabela 12 mostram que os valores de i_{corr} diminuíram (de 177 para $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e o η (%), como esperado, aumentou (até 94%) na presença de [m-2HEA][OI], indicando que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração de [m-2HEA][OI]. Assim, a molécula de oleato de N-metil-2-hidroxiethylamônio foi efetivamente adsorvida na superfície de aço e impede o processo de corrosão e, com base na análise das densidades de corrente catódica e anódica, esse inibidor pode ser considerado do tipo misto. O mecanismo parece ser que a molécula [m-2HEA][OI] atua bloqueando os sítios catódicos sem uma alteração no mecanismo da reação de produção do hidrogênio, apenas diminuindo a velocidade do processo ou diminuindo a área disponível para a reação, por outro lado, e poderia haver modificações da energia de ativação da reação anódica, mas mantendo o efeito de bloqueio da geométrico.

Figura 53. Curvas de polarização do aço em 0.1M HCl na presença e ausência de diferentes concentrações de [m-2HEA][OI] a 25°C.

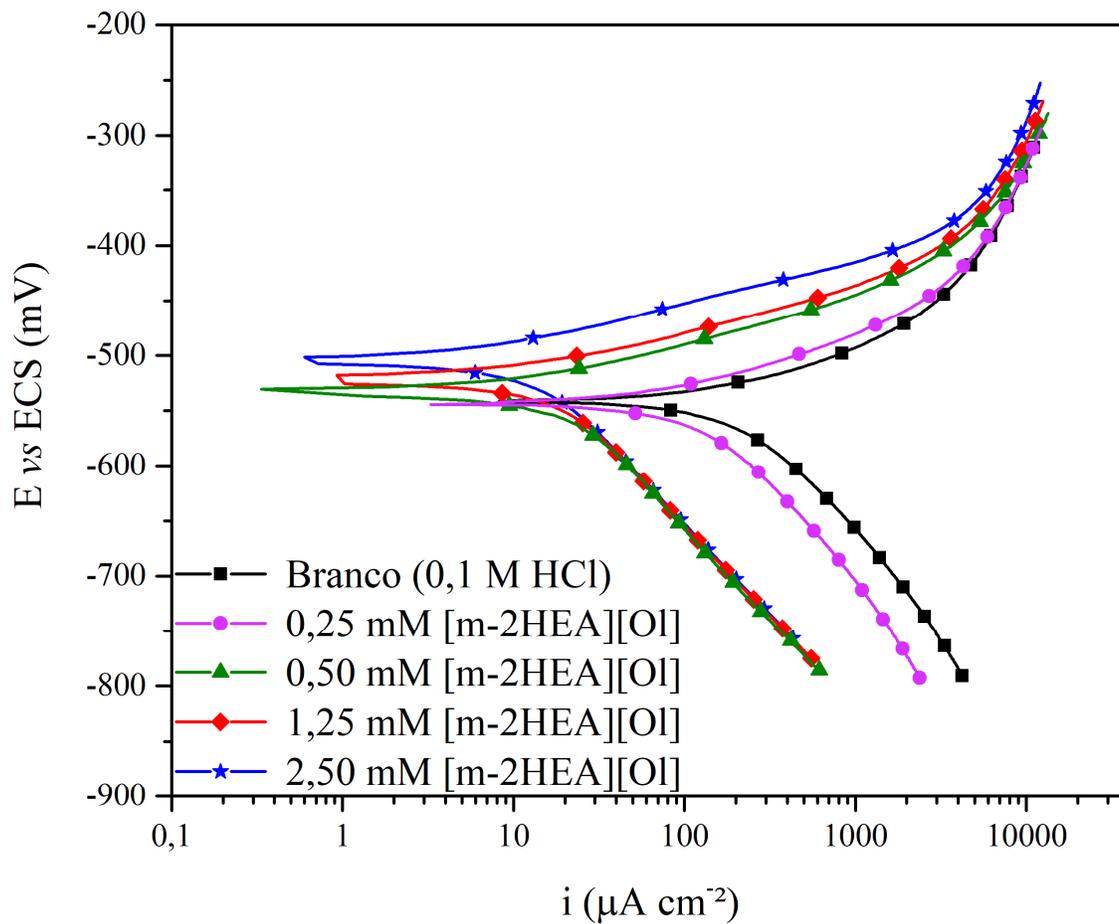


Tabela 12. Dados eletroquímicos apresentados são a média de 3 medidas, os valores entre parênteses são os desvios padrões de cada medida. Os dados foram obtidos a partir das curvas de polarização para o aço na presença e ausência de [m-2HEA][OI] atuando como inibidor de corrosão.

	E_{corr} (mV vs ECS)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		TC (mm/ano)		β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	η (%)	
		()		()		()		()		
0.1M HCl	-546	(3)	106	(13)	1,23	46	(4)	84	(10)	-
0,1M HCl + 0,25 mM [m-2HEA][OI]	-544	(2)	64	(3)	0,74	47	(1)	96	(9)	39,7
0,1M HCl + 0,50 mM [m-2HEA][OI]	-524	(4)	12	(4)	0,14	39	(2)	84	(10)	88,4
0,1M HCl + 1,25 mM [m-2HEA][OI]	-519	(2)	8	(1)	0,10	39	(1)	86	(1)	92,1
0,1M HCl + 2,50 mM [m-2HEA][OI]	-501	(1)	7	(1)	0,08	40	(0)	88	(7)	93,6

7.1.4. Isotermas de adsorção e cálculos termodinâmicos

Os estudos de isotermas de adsorção são uma ferramenta útil para entender o modo e a extensão das interações entre inibidores e superfícies metálicas. A adsorção de moléculas inibidoras em uma superfície metálica é um processo de substituição, pois é acompanhada por uma troca de moléculas de água adsorvida por moléculas orgânicas (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2011). Para avaliar o processo de adsorção do [m-2HEA][OI], o grau de recobrimento superficial (θ) no aço foi determinado a partir de testes eletroquímicos e de perda de massa em função da concentração do inibidor em temperatura constante.

Os dados experimentais foram testados quanto às isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin e eles foram melhor ajustados por uma isoterma de adsorção de Langmuir, que geralmente é definida como indicado na equação (64):

$$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (64)$$

Onde C_{inh} é a concentração molar do inibidor, K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção e θ é o grau de recobrimento da superfície obtido a partir de testes eletroquímicos (eq 65) e por perda de massa (eq 66) (KARTHIKAISELVI; SUBHASHINI, 2014):

$$\theta = (i_{corr}^0 - i_{corr}^i) / i_{corr}^0 \quad (65)$$

$$\theta = W^0 - W^i / W^0 \quad (66)$$

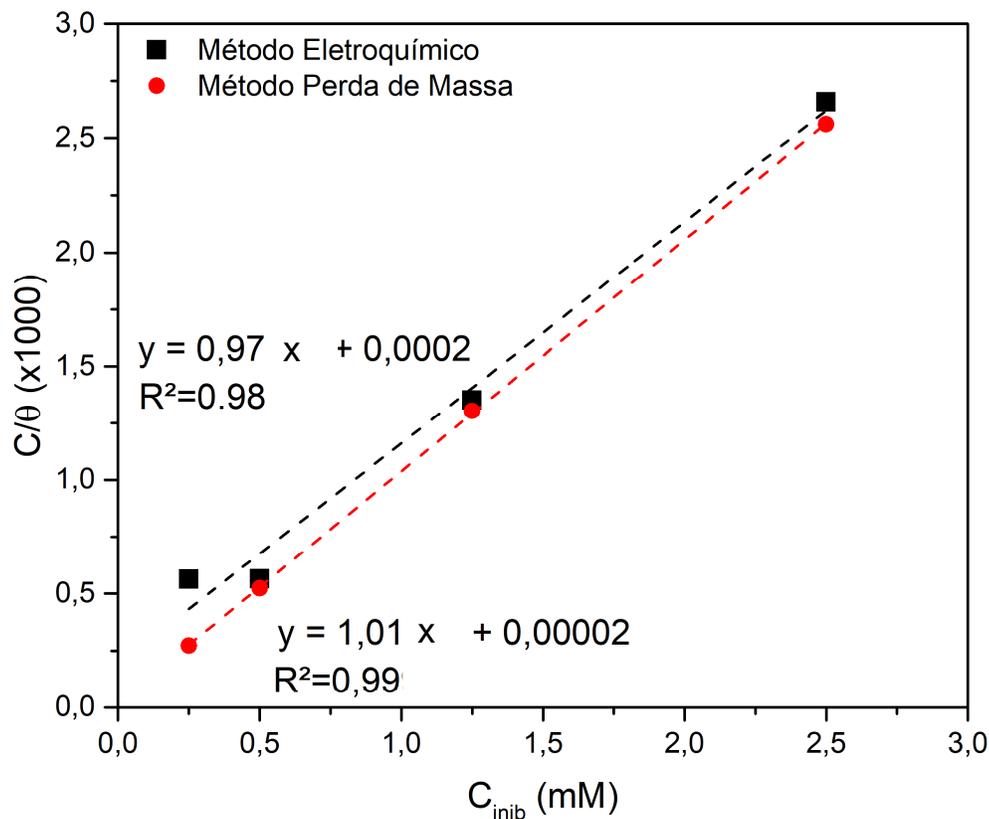
Este parâmetros podem ser relacionados à energia livre de adsorção ($\Delta_{ads}G^0$), conforme descrito na equação (67):

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} \quad (67)$$

onde T é a temperatura absoluta, R é a constante universal de gás e 55,5 representa a concentração de água em moles (SOUZA; SPINELLI, 2009).

As correlações de C_{inh}/θ vs C_{inh} exibiram um comportamento linear e inclinações próximas à unidade, como mostrado na Figura 54, assim como bons coeficientes de correlação R^2 (0,9886 e 0,9999) para ambas as técnicas. Considerando o bom ajuste dos dados experimentais, assumiu-se o modo de adsorção de Langmuir. Portanto, para essas condições específicas, propõe-se que uma monocamada de inibidor se forme na superfície do aço e, quando θ se aproxima de ~ 1 , o filme tende a se tornar mais compacto (FERREIRA *et al.*, 2004).

Figura 54. Isoterma de Langmuir do aço carbono obtido em 0,1 M HCl com adição de várias concentrações de [m-2HEA][Ol].



Os desvios da unidade em relação ao coeficiente angular foram atribuídos à presença de produtos de corrosão na superfície do aço que por sua vez podiam estar aderidos à superfície; ou bolhas de hidrogênio que não desorviram e bloquearam alguns sítios ativos (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2011). Estes fenômenos podem destruir parte do filme já formado na superfície e, portanto, uma quantidade menor de moléculas inibidoras é adsorvida com eficiência.

O valor de $\Delta_{ads}G^0$ para o oleato de N-metil-2-hidroxiethylamônio foi de $-34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e K_{ads} foi de 15700. Esse resultado sugere que a adsorção do LI é do tipo misto. Portanto, dados experimentais apontam que as moléculas de [m-2HEA][Ol] adsorvem em algum grau por fisissorção e quimissorção, mas principalmente por adsorção química (KR. SAHA *et al.*, 2016). Ou seja, o aço desenvolveu interações eletrostáticas e algum compartilhamento de carga com moléculas de LI e ambos contribuíram para os fenômenos de adsorção. Além disso, a fisissorção depende da natureza da carga da superfície do metal e do comportamento iônico do inibidor e isso pode ser energeticamente favorável e significativo, facilitando uma posterior quimissorção (KR. SAHA *et al.*, 2016).

7.1.5. Medidas de perda de massa

A perda de massa é uma técnica não eletroquímica para determinar taxas de corrosão e desempenho de inibidores, onde esta se difere das técnicas eletroquímicas principalmente por normalmente se tratar de um teste de maior duração onde nenhuma perturbação artificial (como uma polarização via potenciostato) é aplicada. No entanto, testes de imersão requerem procedimentos experimentais rígidos e consomem muito tempo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 55 e, para todos os sistemas estudados, o η (%) aumentou quando a concentração de [m-2HEA][OI] foi aumentada. Os valores da taxa de corrosão obtidos com a perda de massa foram muito superiores aos obtidos com base em testes eletroquímicos para o sistema de 0,1M HCl. Também em sistemas contendo 0,25 mM [m-2HEA][OI], a eficiência difere significativamente comparando a perda de massa com a técnica eletroquímica. Para esclarecer essas diferenças, a Figura 55 compara a taxa de corrosão para todos os sistemas estudados (obtidos de ambas as técnicas).

Analisando a Figura 55, é possível notar uma diferença extrema entre a taxa de corrosão obtida pela perda de massa em comparação com a obtida pelo método eletroquímico, especialmente para o sistema 0,1M HCl, e isso afeta diretamente os cálculos da eficiência da inibição. Isso ocorre pois existem outros processos que podem dissolver o aço que não são detectados pelas técnicas eletroquímicas. Esse tipo de fenômeno é chamado de dissolução "anômala", e foi estudada por Dražić e colaboradores (DRAŽIĆ; POPIC, 2005). Os estudos mostraram que o ferro se dissolveu duas vezes mais rápido do que o indicado pelos testes eletroquímicos, em um período de 48 horas (DRAŽIĆ; VRAČAR; DRAŽIĆ, 1994). Esse fenômeno foi atribuído à dissolução química do ferro. A reação proposta para esta dissolução é representada pelas equações (68,69,70) (DRAŽIĆ; VRAČAR; DRAŽIĆ, 1994):

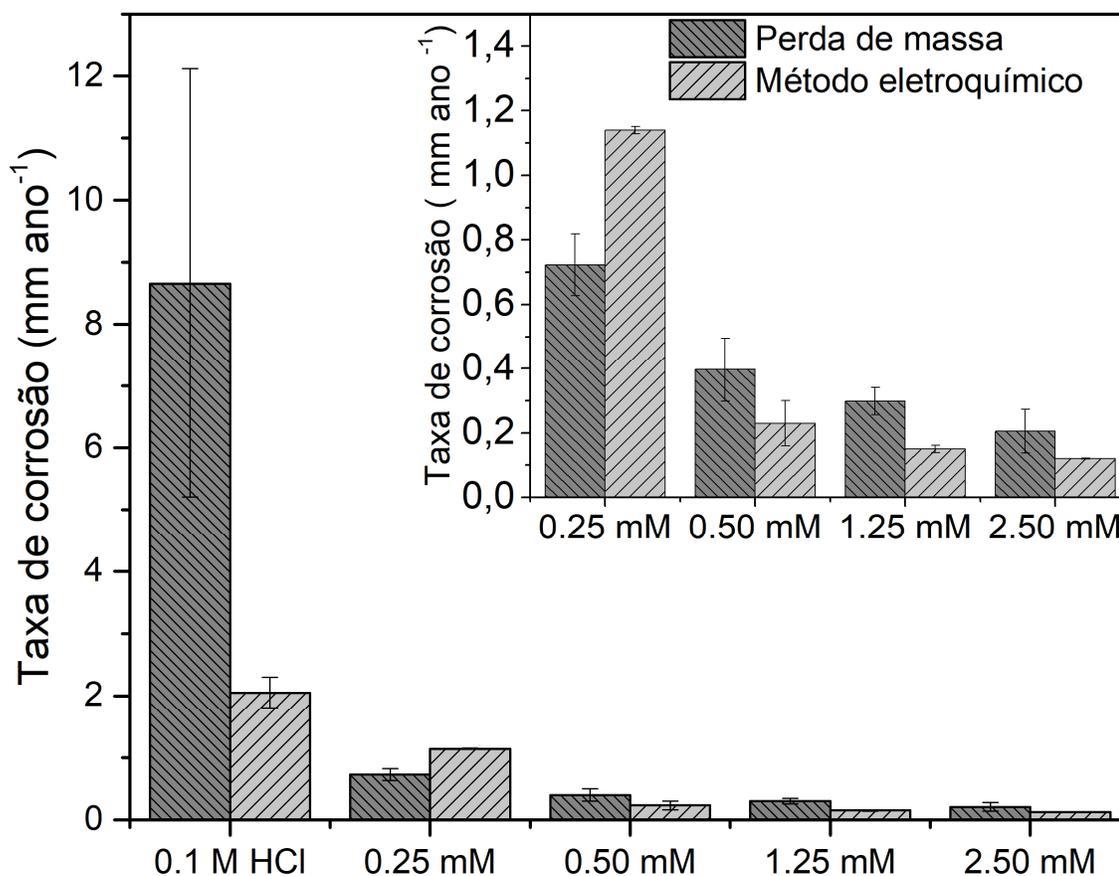


Da mesma forma, esse comportamento provavelmente não é o único processo responsável por essa dissolução "anômala". Esse comportamento pode estar sendo influenciado pela fragilização por hidrogênio e pelo "efeito *chunk*", ou seja, pequenas partes de ferro removidas mecanicamente entram em solução, tais partes não são detectadas por técnicas eletroquímicas,

mas são dissolvidas e aumentam o ataque corrosivo (DRAŽIĆ; VRAČAR; DRAŽIĆ, 1994). Assim, essas diferenças provavelmente foram causadas pela combinação dos fenômenos mencionados acima.

Quando se analisa a taxa de corrosão na solução que contém [m-2HEA][OI], nota-se que a diferença entre perda de massa e método eletroquímico diminui, o que pode estar relacionado ao fato de que todos os fenômenos "anômalos" são também minimizados (por ação do inibidor), como a dissolução química e fragilização por hidrogênio devido à adsorção de moléculas [m-2HEA][OI]. Dessa forma, os dados eletroquímicos se ajustam melhor aos dados de perda de massa. Portanto, os experimentos de perda de massa acrescentaram informações sobre como o ferro corrói e o [m-2HEA][OI] adsorve, mostrando que a molécula inibidora mantém sua eficiência mesmo por longos períodos (120h).

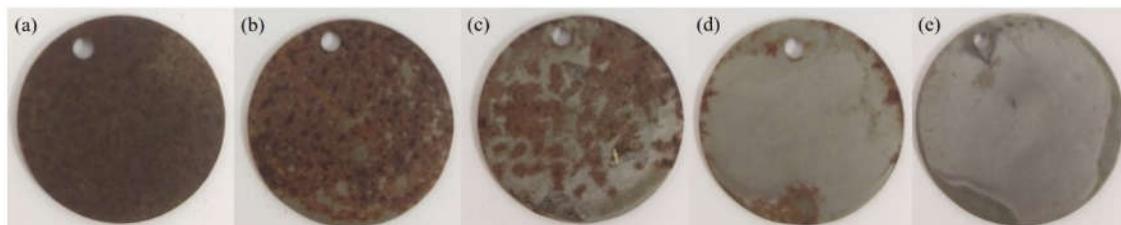
Figura 55. Taxa de corrosão obtida por perda de massa e curvas de polarização para aço exposto solução de 0,1M HCl na presença e ausência de várias concentrações de [m-2HEA][OI].



A partir da avaliação visual (Figura 56), observa-se que em soluções na ausência de [m-2HEA][OI], a amostra é coberta por produto de corrosão, enquanto na presença de LI é

possível observar muito menos produtos de corrosão, já na maior concentração (2,5 mM) não são observados produtos de corrosão; apenas nas bordas é possível observar alguma corrosão devido a efeitos de canto-vivo.

Figura 56. Registro macroscópico das amostras de perda de massa para (a) 0.1 M HCl; (b) 0.25 mM; (c) 0.50 mM; (d) 1.25 mM; (e) 2.50 mM.



7.1.6. Potencial de carga zero (PCZ)

A carga superficial do aço pode ser determinada pela posição do potencial de corrosão (E_{corr}) em relação ao potencial de carga zero (E_{PCZ}) (DOUADI *et al.*, 2017; MORETTI; GUIDI; FABRIS, 2013) e ajuda a determinar o tipo de adsorção que ocorre na superfície do eletrodo (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007) de aço e pode ser calculado pela equação (71):

$$E_r = E_{\text{corr}} - E_{\text{PZC}} \quad (71)$$

onde E_r é o potencial de corrosão "racional" de Antropov (DOUADI *et al.*, 2017; SIVAKUMAR *et al.*, 2018). Quando E_r é negativo, a carga líquida da superfície é negativa, ou seja, a adsorção de cátions é esperada, enquanto um E_r positivo significa que a carga superficial é positiva e, portanto, é provável uma adsorção preferencial de ânions (QIANG *et al.*, 2018). Além disso, quando o E_{PCZ} e o E_{corr} estão próximos, isto é um indicativo que a adsorção de moléculas orgânicas neutras na superfície do metal pode ocorrer (MCCAFFERTY, 2010, p. 372).

A Figura 57 mostra a relação entre o C_{dl} e o potencial do eletrodo de -300 mV vs E_{corr} até + 300mV vs E_{corr} para 0,1 M HCl e com adição de 2,5 mM [m-2HEA][OI], determinado por EIE. O potencial correspondente ao valor mínimo de C_{dl} no gráfico C_{dl} vs potencial aplicado é considerado o E_{PCZ} do eletrodo (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; MORETTI; GUIDI; FABRIS, 2013). A Tabela 13 mostra os valores de E_{corr} , E_{PZC} e E_r .

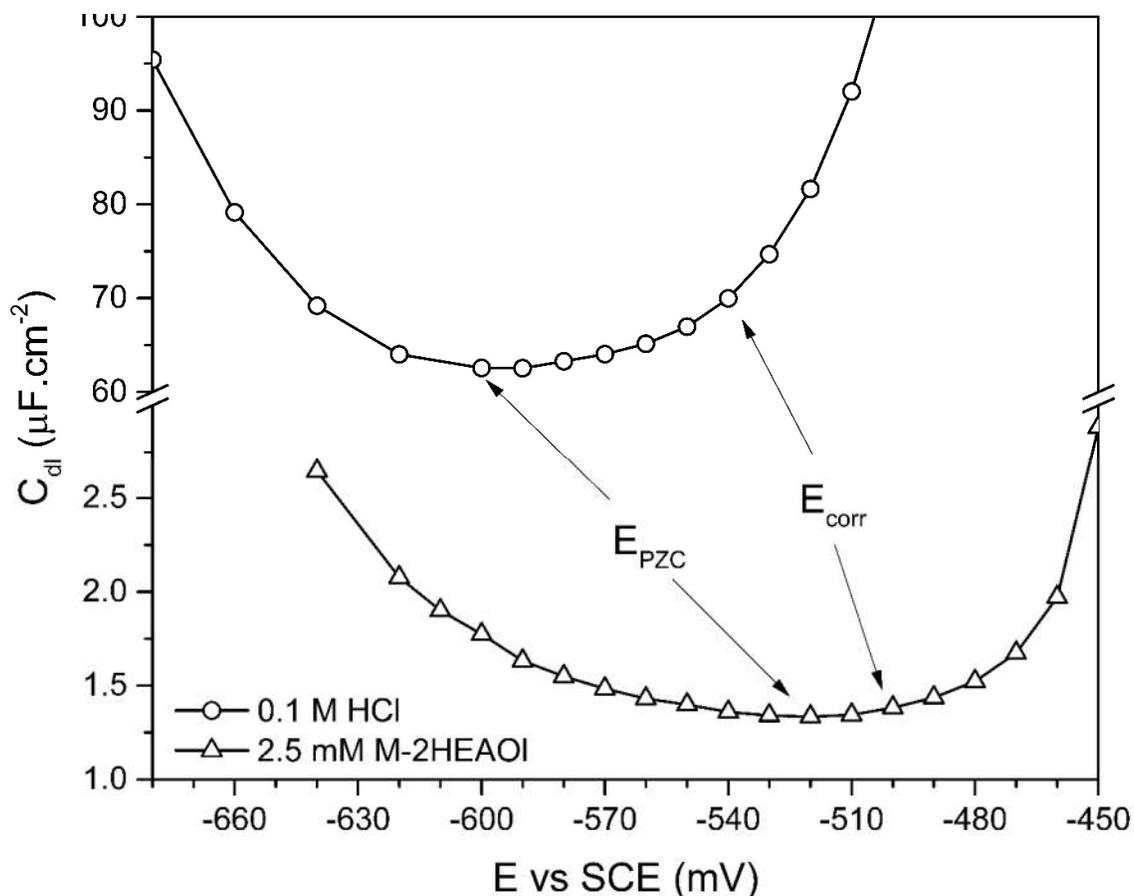
Tabela 13. Valores de E_{corr} , E_{PCZ} e E_r após 1 hora de imersão registrados para aço em HCl 0,1 M com e sem [m-2HEA][OI] 2,5 mM.

	E_{corr} (mV vs ECS)	E_{PCZ} (mV vs ECS)	$E_r = E_{corr} - E_{PCZ}$ (mV vs ECS)
0.1M HCl	-527	-590	63
0.1M HCl + 2.5mM [m- 2HEA][OI]	-502	-523	22

Como Lorenz e Fischer, (1966) afirmaram, os mínimos nas curvas C_{dl} vs potencial aplicado para certos sistemas não podem ser adequadamente identificados com o ponto de carga zero do metal devido à adsorção específica de íons da solução. Assim, o valor mínimo é considerado o potencial de carga zero. Na direção catódica, a capacitância de dupla camada aumenta devido à adsorção de H^+ . Na direção anódica, o aumento é devido à adsorção de íons halogênicos ou possivelmente íons hidroxila formados durante o processo de dissolução (KELLY, 1965; LORENZ, 1965).

A Figura 57 revela que o valor da capacitância de dupla camada diminuiu pelo menos 20 vezes comparado a solução de 0,1 M HCl com a adição de 2,5 mM de [m-2HEA][OI]. Isso devido a interface entre o metal/eletrólito ser separada pela adsorção da molécula orgânica de cadeia longa, o que acarreta em uma diminuição da capacitância da dupla camada (MARCUS, 2011, p. 483; ROHWERDER; DE WELDIGE; STRATMANN, 1998; ROHWERDER; STRATMANN, 1999). Observa-se também um “achatamento” da curva C vs E quando o inibidor é adicionado, também sugerindo a adsorção deste na superfície do aço.

Figura 57. Capacitância da dupla camada (C_{dl}) vs potencial aplicado (vs ECS) amostra de aço imersa em 0,1 M HCl com e sem [m-2HEA][OI].



Os valores de PZC (Tabela 13) indicam que a superfície do aço carrega um excesso de cargas positivas tanto na ausência quanto na presença de [m-2HEA][OI] em solução de 0,1M HCl no potencial de circuito aberto. Esses resultados sugerem que a adsorção eletrostática de ânions é esperada, ou seja, parte negativa do LI e de íons cloreto, que por outro lado também podem ser adsorvidos mesmo em superfícies neutras ou com carga menos positivas devido à sua maior eletronegatividade (ABDUL AZIM; SHALABY; ABBAS, 1974; KHAMIS; SALEH; AWAD, 2013; MORETTI; GUIDI; FABRIS, 2013). Esse resultado sugere que a adsorção de Cl^- ocorre na superfície do aço e torna alguns locais negativamente carregados (DOUADI *et al.*, 2017; QIANG *et al.*, 2018). Assim, a parte protonada do [m-2HEA][OI] (carregada positivamente, contendo átomo de nitrogênio) forma uma interação eletrostática (fisissorção) com íons Cl^- previamente adsorvidos na superfície do aço e esses cátions do LI podem desenvolver compartilhamento de elétrons (quimissorção) promovido por essas "pontes

de cloreto” (SIVAKUMAR *et al.*, 2018). Não obstante, a porção carregada negativamente do líquido iônico (função carboxílica) poderia adsorver fisicamente na superfície do aço carregada positivamente e evoluir para uma quimisorção. Além da fisissorção, também pode ocorrer a adsorção através da doação de pares de elétrons nos heteroátomos de N e O para o orbital *d* vazio do Fe, essa interação sendo considerada quimisorção.

Resumindo, a adsorção de [m-2HEA][OI] provavelmente pode ocorrer de duas maneiras. A primeira maneira ocorre em três etapas: adsorção física de íons Cl⁻ no aço, seguida pelos cátions de [m-2HEA][OI] adsorvendo fisicamente sobre Cl⁻, o que significa que o cloreto age como uma ponte para a adsorção posterior de [m-2HEA][OI] e, finalmente, existe a possibilidade de que a fisissorção se torne uma quimisorção. Comportamento semelhante foi relatado para diferentes moléculas na superfície do metal em outros estudos (FENG *et al.*, 2019; GUERRA *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2017; ROHWERDER; DE WELDIGE; STRATMANN, 1998; SALEH; MAHMOUD; ABD EL-LATEEF, 2019), mostrando a importância dos íons halogênios no mecanismo de adsorção.

A segunda maneira prevê a adsorção direta do ânion de LI na superfície do aço. Todo esse mecanismo pode formar uma camada de adsorção compacta, que atua como uma barreira contra a corrosão do aço (DOUADI *et al.*, 2017; ŁUKOMSKA; SOBKOWSKI, 2004; QIANG *et al.*, 2018; SOLMAZ *et al.*, 2008).

7.1.7. Cronoamperometria

O principal objetivo desses testes foi esclarecer a taxa com que o [m-2HEA][OI] adsorve na superfície do aço, que já está "pré-corroído" (FALLAVENA; ANTONOW; GONÇALVES, 2006). Assim, os eletrodos foram polarizados acima e abaixo do potencial de carga zero para determinar a influência da carga superficial do aço em todo o mecanismo de adsorção.

As curvas cronoamperométricas da solução de 0,1M HCl com injeção de [m-2HEA][OI] 2,5 mM são mostradas na Figura 58. Os potenciais foram escolhidos de modo a: estar acima do PZC e estar em uma condição anódica; e estar abaixo do PCZ e estar em uma condição catódica. Sob potencial anódico, a densidade de corrente na condição livre de inibidor é alta e permanece quase a mesma durante os primeiros 600 s (até a injeção de [m-2HEA][OI]). Durante os 100 s iniciais (antes da injeção do LI), observa-se uma diminuição acentuada que poderia possivelmente ser atribuída ao acúmulo de produtos de corrosão na interface metal/solução como consequência da dissolução do metal, o que dificulta a difusão dos íons (SOLMAZ,

2014b). Esse comportamento não é observado no potencial catódico, já que não é esperada corrosão na condição de potencial catódico.

Após a injeção de [m-2HEA][OI] na solução, a densidade das correntes diminui no potencial anódico, inibindo a reação de oxidação do Fe, e no potencial catódico, onde o inibidor atuou retardando a reação de produção de hidrogênio. O transiente de corrente após a injeção de [m-2HEA][OI], na polarização anódica, leva de 8 a 9 minutos para estabilizar, em condição catódica, o transitório permaneceu por 21 min. Essa diferença pode ser causada pela carga superficial, que, em condição catódica, as cargas restantes são negativas (abaixo do potencial de carga zero), o que causa repulsão dos íons cloretos (reduz a corrosão), mas também interfere no mecanismo de adsorção, na medida em que o mecanismo proposto considera Cl^- como ponte para a parte positiva da adsorção do líquido iônico, mas também a adsorção direta da parte negativa do líquido iônico.

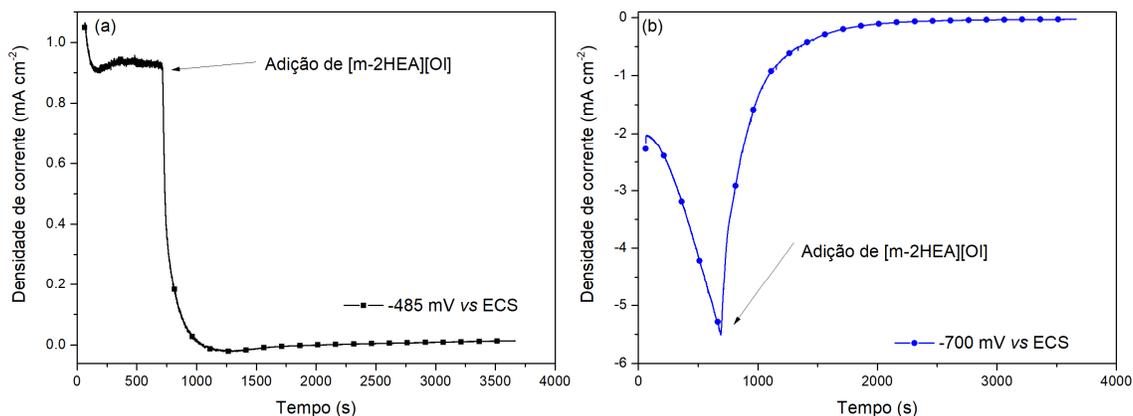
De qualquer forma, ambas as condições convergem para um alto grau de cobertura. A porcentagem de diminuição da corrente, que também pode ser vista como a eficiência da inibição, atinge um valor de 98% para os potenciais anódico e catódico. Os valores de corrente foram atribuídos como sendo função da ocupação dos sítios ativos (DÖNER; KARDAŞ, 2011; FALLAVENA; ANTONOW; GONÇALVES, 2006). Além disso, as densidades de corrente após a injeção do inibidor e após o transiente de corrente permanecem quase constantes nos potenciais anódico e catódico de -485 mV (ECS) e -700 mV (ECS) ao longo de 1 h, indicando claramente que o inibidor está firmemente adsorvido na superfície do aço, formando um filme estável e protetor na superfície (SOLMAZ, 2014a, 2014b).

Comparando o potencial aplicado nos ensaios cronoamperométricos em relação ao potencial de carga zero, na condição anódica a carga superficial seria positiva e no potencial catódico a carga seria negativa. Isso pode afetar diretamente as interações físicas, sendo que neste caso estudado, o mecanismo de fisissorção afeta a cinética da adsorção, uma vez que a corrente final (e o grau de cobertura) eram praticamente os mesmos.

Para o potencial cuja carga superficial era positiva (condição anódica), os resultados estão de acordo com o discutido anteriormente. O potencial de cuja carga superficial era negativa (condição catódica) mostrou um alto grau de cobertura (e conseqüentemente menor densidade de corrente), o que indica que o LI também tem a capacidade de adsorver em condições de superfície com carga negativa. Isso provavelmente ocorre por uma adsorção direta da molécula de LI que contém nitrogênio (já que esta tem carga positiva), ou seja, a adsorção física de cargas

positivas é favorecida em superfícies com carga negativa e, depois disso, pode desenvolver interações químicas (quimisorção).

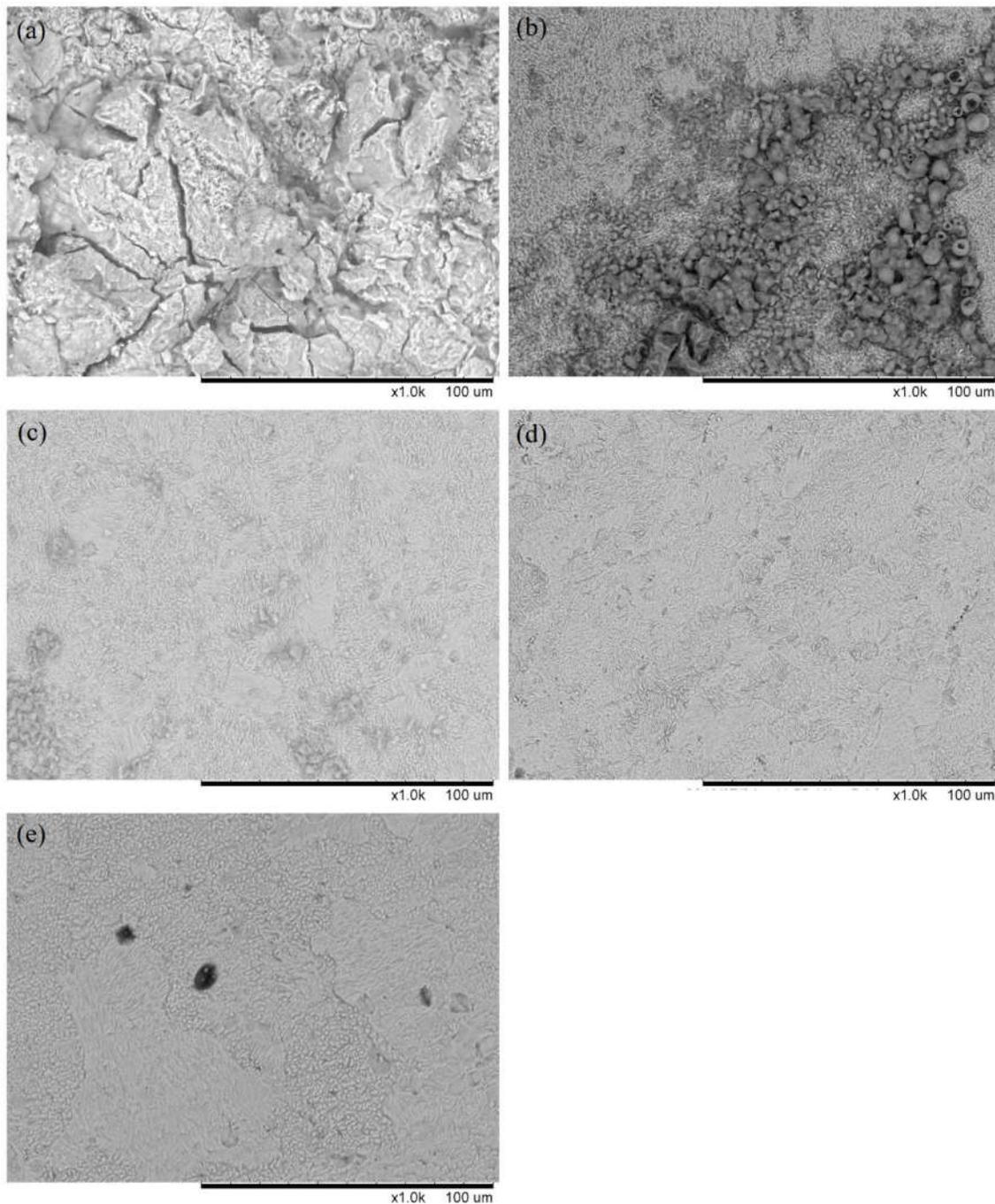
Figura 58. Curvas cronoamperométricas de eletrodos de aço em solução de HCl 0,1 M com injeção de 2,5 mM M-2 HELI em (a) -485 mV vs ECS e (b) -700 mV vs ECS.



7.1.8. Análise superficial

As imagens de MEV das amostras de aço após 120h de imersão com e sem [m-2HEA][OI] são apresentadas na Figura 59. A Figura 59(a) revela que a amostra de aço após 120h de imersão em 0,1M HCl sofreu um ataque agressivo do meio corrosivo, apresentando grandes quantidades de produtos de corrosão em toda a superfície. Além disso, a corrosão parece ser uniforme e a superfície é muito rugosa. Por outro lado, mesmo na presença de 0,25 mM (Figura 59(b)) após 120 h de imersão, a superfície da amostra apresenta menos produtos de corrosão e possui um aspecto morfológico diferente, parecendo colmeias. A região sem corrosão aparente mostra uma textura superficial, provavelmente causada pela adsorção de líquidos iônicos. Esse LI foi relatado anteriormente por Alvarez e Mattedi (ÁLVAREZ *et al.*, 2010a; MATTEDI *et al.*, 2011) por possuírem a propriedade de formar agregados supramoleculares, como micelas. Figura 59d-e referente a concentrações de 0,5; 1,25 e 2,5 mM [m-2HEA][OI] mostraram um gradiente decrescente de produtos de corrosão e apresentam a mesma "textura". No [m-2HEA][OI] de 1,25 e 2,50 mM após 120 h de imersão, ainda existe uma camada protetora e muito menos danos na superfície do aço, causados provavelmente pela ação do [m-2HEA][OI], que é confirmado pela análise EDS. Pode ser observada a presença de carbono e nitrogênio, constituintes de líquidos iônicos. Além disso, há uma detecção de cloreto via EDS, o que possibilita a proposta de mecanismo inibidor.

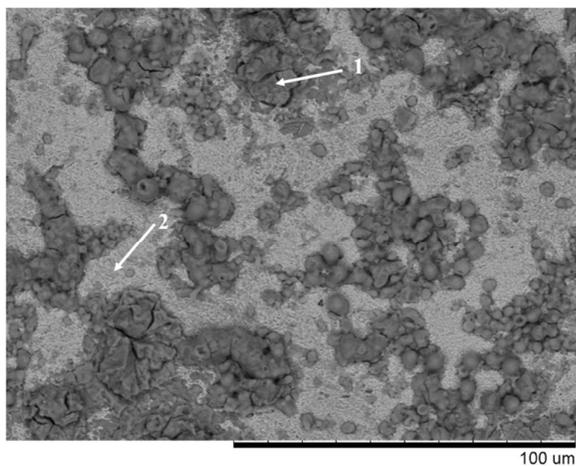
Figura 59. Imagens de MEV de imersão em 120 h de (a) HCl 0,1 M (b) 0,25 mM (c) 0,5 mM (d) 1,25 mM (e) 2,50 mM de [m-2HEA][OI].



Imagens MEV/EDS (Figura 60) de amostras imersas em solução de 0,25 mM [m-2HEA][OI] revelam que carbono e nitrogênio estão presentes em toda a superfície, mesmo em produtos de corrosão. Isso indica que ambas as partes do líquido iônico (cátion e ânion) estão presentes

na camada protetora. Dependendo da concentração do inibidor, o mesmo não impediu completamente o ataque de corrosão. No entanto, a presença de carbono e nitrogênio nos produtos de corrosão indica que o líquido iônico é capaz de reagir com o ferro, formando complexos que são capazes de se manterem aderidos à superfície do ferro e reduzem a taxa de corrosão. Além disso, é detectado cloreto via EDS, o que torna possível a proposta do mecanismo de inibição acima mencionado.

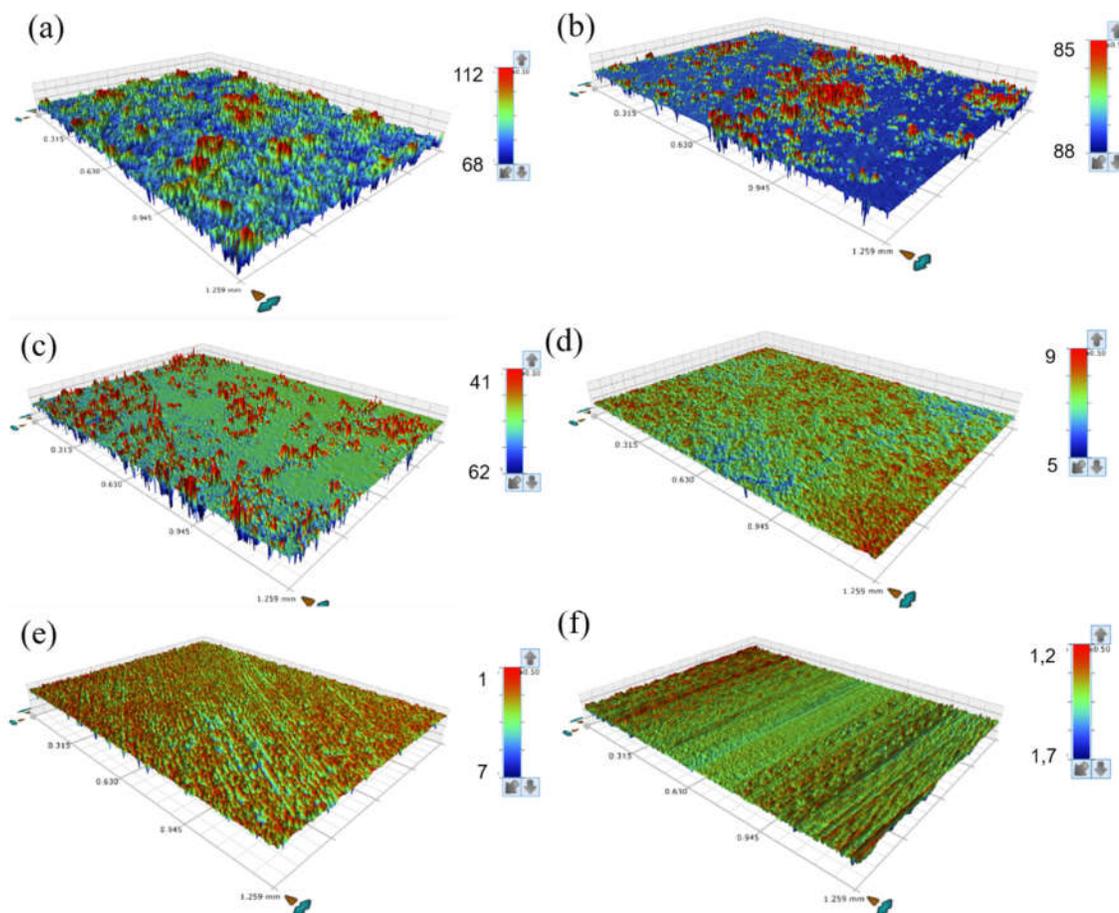
Figura 60. Imagem obtido por MEV e tabela dos resultados obtidos por EDS DA quantidade de carbono, oxigênio, nitrogênio, cloreto e ferro em diferentes pontos da superfície do aço após 120 imersão com [m-2HEA] [OI].



	Fe (at.%)	C (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Cl (at.%)
1	33	15	0,8	51	0,15
2	52	32	1,23	14,6	0,04

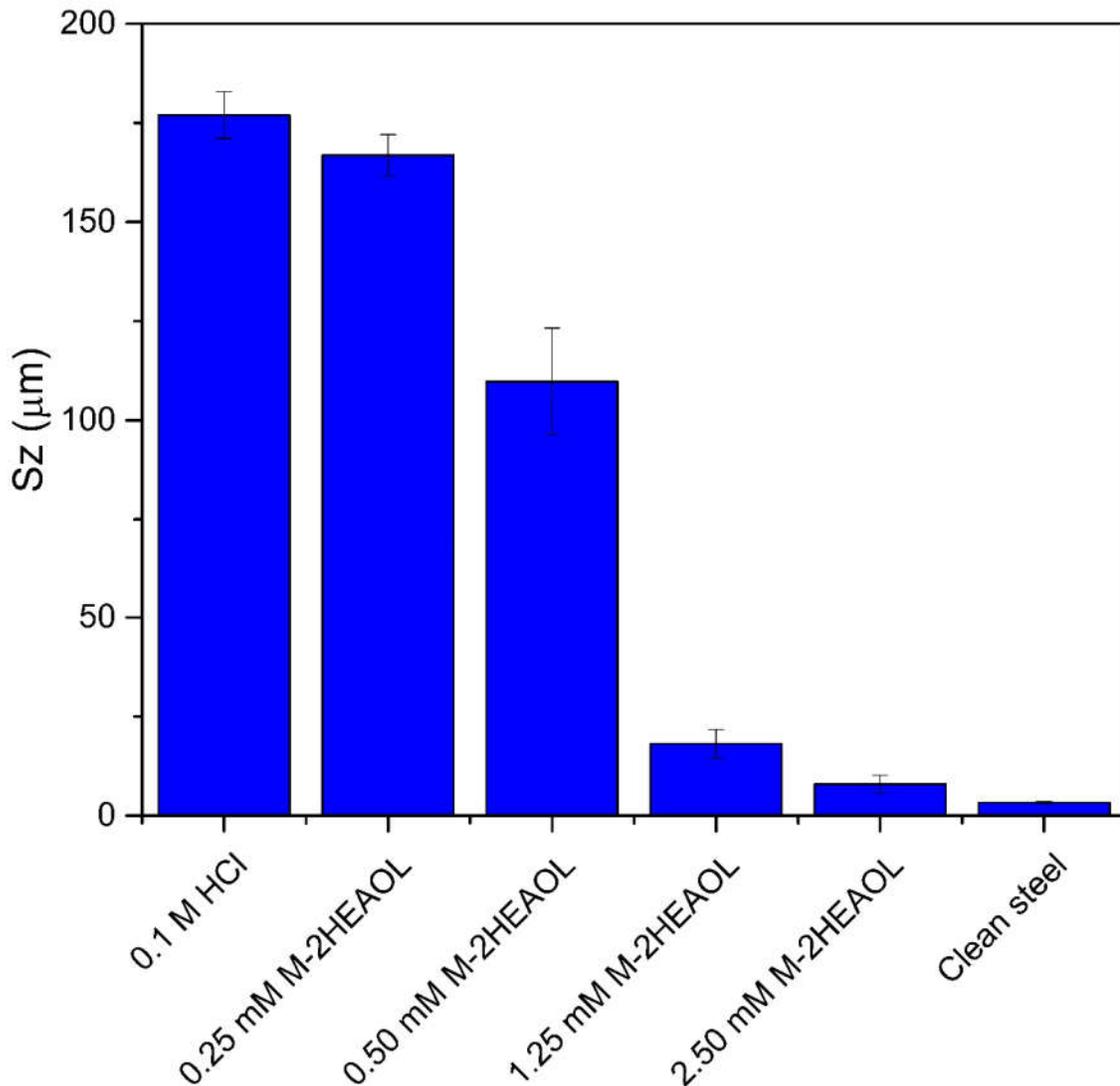
A Figura 61 mostra as imagens em perspectiva 3D da interferometria óptica, e é possível observar que a Figura 61(a) correspondente a amostra de aço após 120 h de imersão em 0,1M HCl foi fortemente danificada, conforme é indica sua topografia, além disso, observa-se uma rugosidade maior. A Figura 61 (b a e) apresenta as amostras com [m-2HEA][OI] onde se percebe que a superfície não está danificada, sendo possível ver marcas de lixa, confirmando que o ataque corrosivo foi mínimo, mesmo se comparado ao aço limpo (Figura 61(f)). Na Figura 61(b), vemos menos corrosão generalizada, mas alguns ataques profundos e localizados. Esse aspecto é muito menos intenso para 0,5 mM e inexistente para as concentrações mais altas.

Figura 61. Topografia avaliada por interferometria óptica após 120 h de imersão em (a) HCl 0,1 M; (b) [m-2HEA][OI] 0,25 mM + HCl 0,1 M; (c) [m-2HEA][OI] 0,50 mM + HCl 0,1 M; (d) [m-2HEA][OI] 1,25 mM + HCl 0,1 M; (e) [m-2HEA][OI] 2,50 mM + HCl 0,1 M; (f) aço limpo.



A rugosidade (S_z), apresentada na Figura 62, foi obtida por interferometria óptica e observa-se que ela diminui com o aumento da concentração de [m-2HEA][OI], confirmando que a corrosão é fortemente mitigada com a adição de [m-2HEA][OI] devido ao fenômeno de adsorção na superfície do aço. Com 2,5 mM de [m-2HEA][OI], a rugosidade foi apenas alguns pontos superior à do aço limpo.

Figura 62. Rugosidade (S_z) avaliada após 120 h de imersão para todos os sistemas estudados



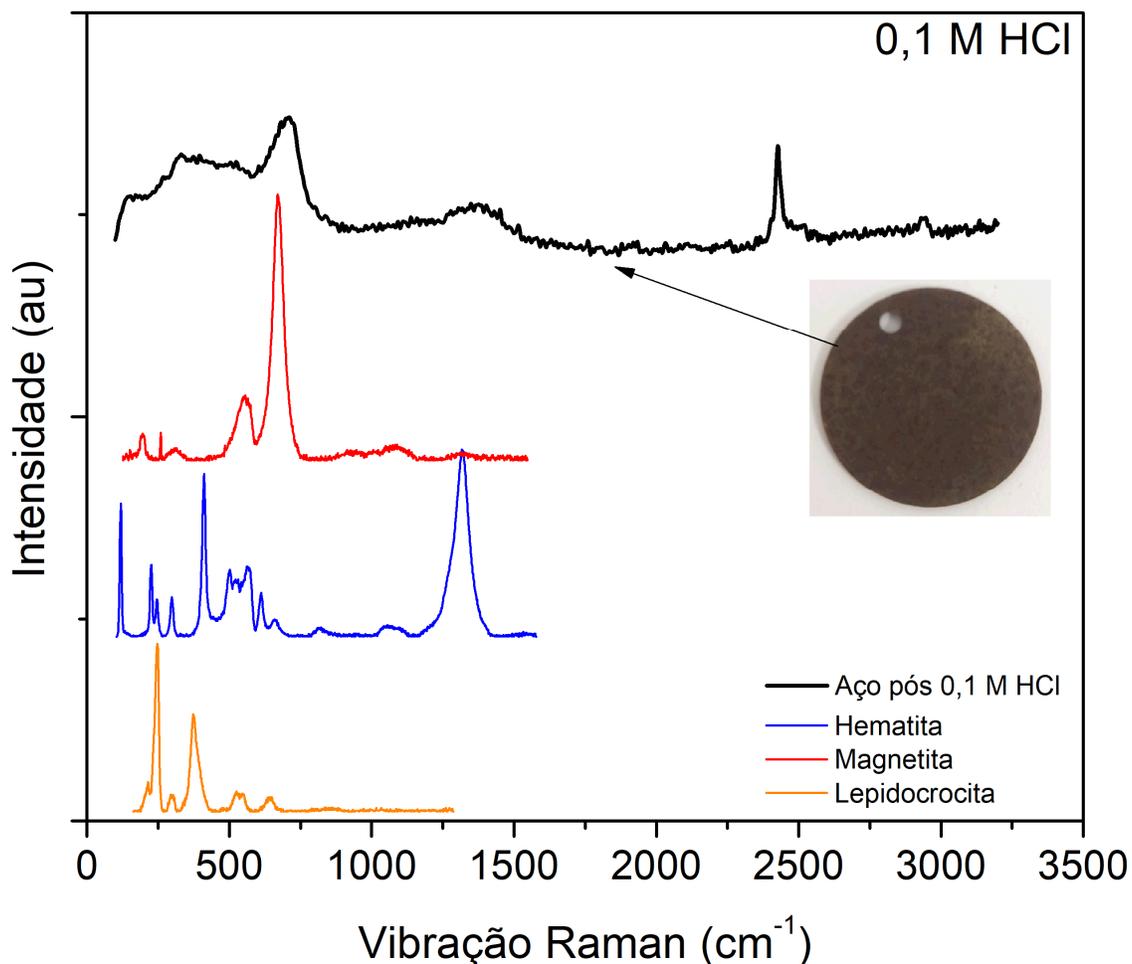
7.1.9. Espectroscopia Raman

O espectro Raman do produto de corrosão do aço em contato com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl é apresentado na

Figura 63. Faixas características correspondentes a uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro podem ser encontradas no produto de corrosão como lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO (OH)}$) (1363 cm^{-1} , 273 , 503), magnetita (Fe_3O_4) (700 cm^{-1}) e hematita (Fe_2O_3) (1363 , 231 , 249 e 398 cm^{-1}) (BELLOT-GURLET *et al.*, 2009; DIAS *et al.*, 2018; HEUER; LUTTGE, 2018). São apresentados espectros de referência dos óxidos e hidróxidos para facilitar a visualização dos picos (HEMATITE R040024 - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND

CHEMISTRY, [s. d.]; LEPIDOCROCITE - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY, [s. d.]; MAGNETITE R060191 - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY, [s. d.]).

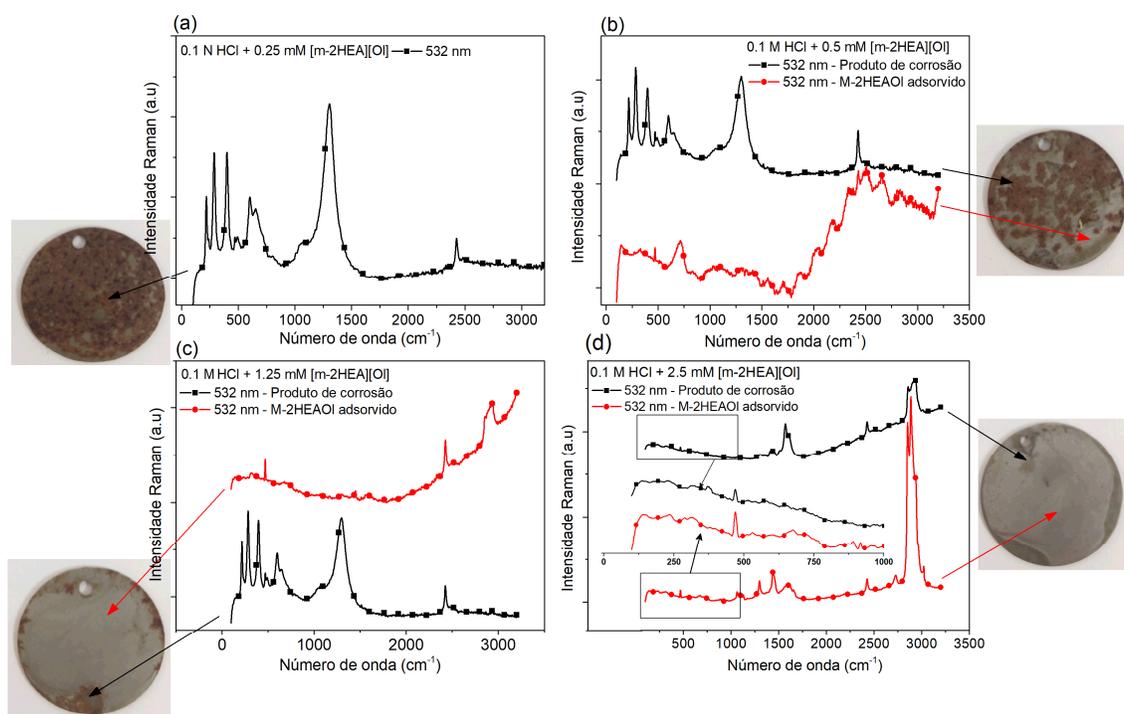
Figura 63. Espectro Raman para o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L⁻¹ HCl.



A Figura 64 corresponde aos espectros de Raman obtidos para as amostras imersas em solução de HCl contendo [m-2HEA][OI]. Nas fotografias da Figura 64, observa-se que amostras em meios inibidos apresentaram zonas atacadas e não atacadas. Os espectros foram adquiridos em ambos os locais para avaliar as diferenças químicas e estruturais entre eles. Linhas pretas são espectros da análise realizada diretamente nos produtos de corrosão. Nestes casos, os espectros de produtos de corrosão parecem mais definidos e mais claros para hematita (1311, 397, 285, 216 cm⁻¹) e para goethita (α -FeOOH) (595, 470 cm⁻¹) (ANTHONY, 1995; BELLOT-GURLET *et al.*, 2009; GOETHITE X050091 - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY, [s. d.]). Amostras em contato com a maior concentração de inibidores mostraram vibrações presentes no [m-2HEA][OI](na região de 2800 cm⁻¹ –

3000 cm^{-1}) junto vibrações do produto de corrosão. Nesse caso, isso pode ser atribuído a um complexo formado pelo LI e óxidos e hidróxidos de ferro. O Akaganeita de oxi-hidróxido clorado ($\beta\text{-FeOOH}$) também pode estar presente nos produtos de corrosão, mas suas vibrações características não foram tão intensas quanto a hematita e goethita e, portanto, não puderam ser identificadas com precisão.

Figura 64. Espectro Raman para amostras (a) produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L⁻¹ HCl + 0,25 mmol.L⁻¹ [m-2HEA][OI] (b) produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L⁻¹ HCl + 0,5 mmol.L⁻¹ [m-2HEA][OI] (c) para o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L⁻¹ HCl + 1,25 mmol.L⁻¹ [m-2HEA][OI] (d) o produto de corrosão do aço em contato com 0,1 mol.L⁻¹ HCl + 2,5 mmol.L⁻¹ [m-2HEA][OI].



Por outro lado, os espectros para as regiões não corroídas (Figuras 13 cd, linhas vermelhas) exibem menos definição das bandas entre 0 e 1500 cm^{-1} e o crescimento da altura para as bandas características do LI 2800 - 3000, 1433, 1291, 1080 cm^{-1} . Esse efeito pode ser devido à formação mitigada da quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro, à formação de um complexo contendo moléculas de [m-2HEA][OI] e aos produtos de corrosão do ferro em solução de HCl misturados com uma adsorção do LI nos produtos de corrosão e o crescimento de essa camada adsorvida pelo LI (LIKHANOVA *et al.*, 2010; ROBERGE, 1999; SOUZA; SPINELLI, 2009; VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017a). Também se nota que as bandas de LI pareceram mais definidas no espectro de 2,5 mmol.L⁻¹ do que nos outros, o que está em consonância com os resultados de grau de recobrimento e perda de massa (Figura 54), uma vez que a concentração

do inibidor aumenta o grau de cobertura da superfície e, conseqüentemente, a proteção do substrato também aumenta, bem como o sinal de Raman para o LI.

A possível redução de β_a da curva de polarização indica uma formação facilitada de um produto de corrosão em presença do LI, como espectros Raman também indicam, já que há presença tanto de produtos corrosão (óxidos e hidróxidos de ferro) quanto de LI.

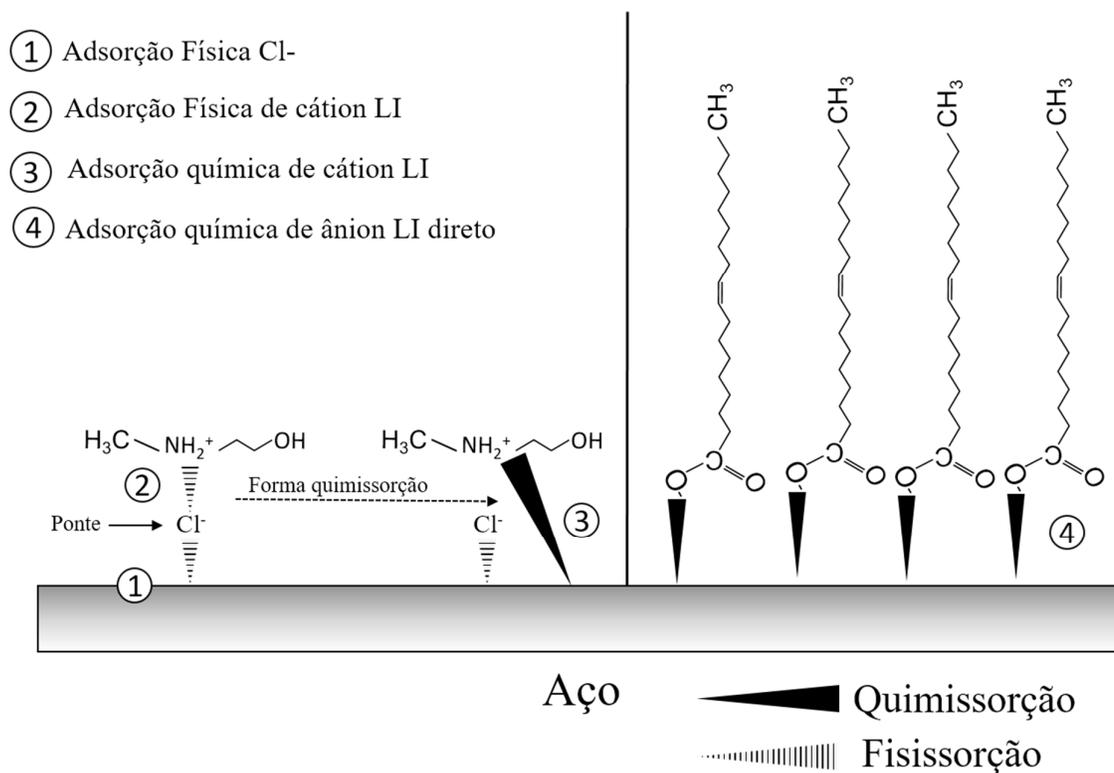
Além disso, a presença de LI levou a reação anódica ao desenvolvimento preferencial de hematita e goethita em menor concentração, enquanto o meio sem inibidor produziu uma mistura de diversos óxidos e hidróxidos de ferro. Em concentrações mais altas de LI, o mesmo produto de corrosão observado apenas para HCl foi formado, mas estes funcionaram como suporte para a adsorção de LI; a presença desse produto de corrosão poderia aumentar a adsorção por partes de cátion e ânion.

Os espectros de Raman também corroboram que a adsorção era forte o suficiente para que o LI não fosse removido por lavagem. Após o teste de perda de peso, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com ar fresco. No entanto, a camada adsorvida manteve-se estável e não pôde ser removida por dissolução em água. Esse comportamento foi confirmado por testes de molhabilidade, onde foi verificado importante caráter hidrofóbico.

7.1.10. Mecanismo de inibição

Um diagrama esquemático do mecanismo de inibição proposto do aço em 0,1M HCl com o [m-2HEA][OI] é apresentado na Figura 65. No potencial de circuito aberto, que está acima do potencial de carga zero, a carga líquida é positiva e esperada a adsorção de íons negativos, como íons cloreto. Após a adsorção física do íon cloreto (etapa 1 da Figura 65) no aço, o NH_2^+ desenvolve uma fisissorção sobre o íon Cl^- , de modo que o íon cloreto atua como uma ponte para a adsorção química posterior do grupo NH_2^+ (etapa 2). Porém, mesmo que os íons cloreto não estejam presentes na solução, o grupo O^- possui atração física devido às forças coulômbicas e pode adsorver fisicamente e depois compartilhar elétrons, isto é, quimisorver.

Figura 65. Representação esquemática do mecanismo inibidor proposto pelo [m-2HEA][OI] na superfície do aço.



7.1.11. Papel do cloreto na inibição da corrosão

O efeito dos íons cloreto na ação inibitória do [m-2HEA][OI] na solução de HCl 0,1 M foi investigado por curvas de polarização, alterando o ambiente agressivo de ácido clorídrico 0,1 M para ácido sulfúrico 0,05 M (para isolar a ação do íon cloreto) e adicionando a mesma quantidade de íon cloreto (via NaCl) presente na solução de ácido sulfúrico. Além disso, foi fixada a concentração do inibidor em 2,5 mM (a concentração com melhor resultado de [m-2HEA][OI]) e as curvas de polarização são mostradas na Figura 66 (a). Os parâmetros de corrosão estão listados na Tabela 14.

É bem aceito que a presença de íons halogênicos facilita a adsorção de inibidores orgânicos, formando pontes entre a fração catiônica do inibidor e a superfície do metal (EL-HADDAD; FOU DA, 2013; OGUZIE, 2008). O aumento das eficiências de inibição pode ser observada na presença de aditivos de halogênicos se as espécies protonadas do inibidor forem utilizadas (EL-HADDAD; FOU DA, 2013).

Como pode ser visto na Tabela 14, na concentração mais alta de LI, 2,5 mM, a eficiência de inibição atinge 93% em 0,1 M HCl e apenas 52% em 0,05 M H₂SO₄. Este resultado é melhor explicado em termos de adsorvibilidade de Cl⁻ e SO₄²⁻ (MURAKAWA; HACKERMAN, 1964). Além disso, observa-se uma pequena diminuição da corrente de corrosão quando o cloreto é adicionado na solução 0,05 M H₂SO₄, no entanto o desvio padrão foi relativamente alto, assim não é possível confirmar que o cloreto afeta a corrente de corrosão nessa condição específica, como mostra a Figura 66 (b).

A adsorção de moléculas orgânicas nem sempre é uma interação direta do líquido iônico com a superfície do aço. Em alguns casos, a adsorção ocorre através dos íons cloreto ou sulfato já adsorvidos que interferem no líquido iônico adsorvido (RENGAMANI *et al.*, 1994). A menor interferência dos íons sulfato pode levar a menor adsorção de inibidor e, conseqüentemente, menor inibição da corrosão. De fato, espera-se que a adsorção específica de ânions seja mais pronunciada com ânions com menor grau de hidratação, como os íons cloreto. Por serem adsorvidos especificamente, eles neutralizam parte da carga positiva que o aço carrega e favorecem maior adsorção da fração catiônica do [m-2HEA][OI], no potencial de corrosão, levando a uma maior inibição (BOCKRIS; YANG, 1991).

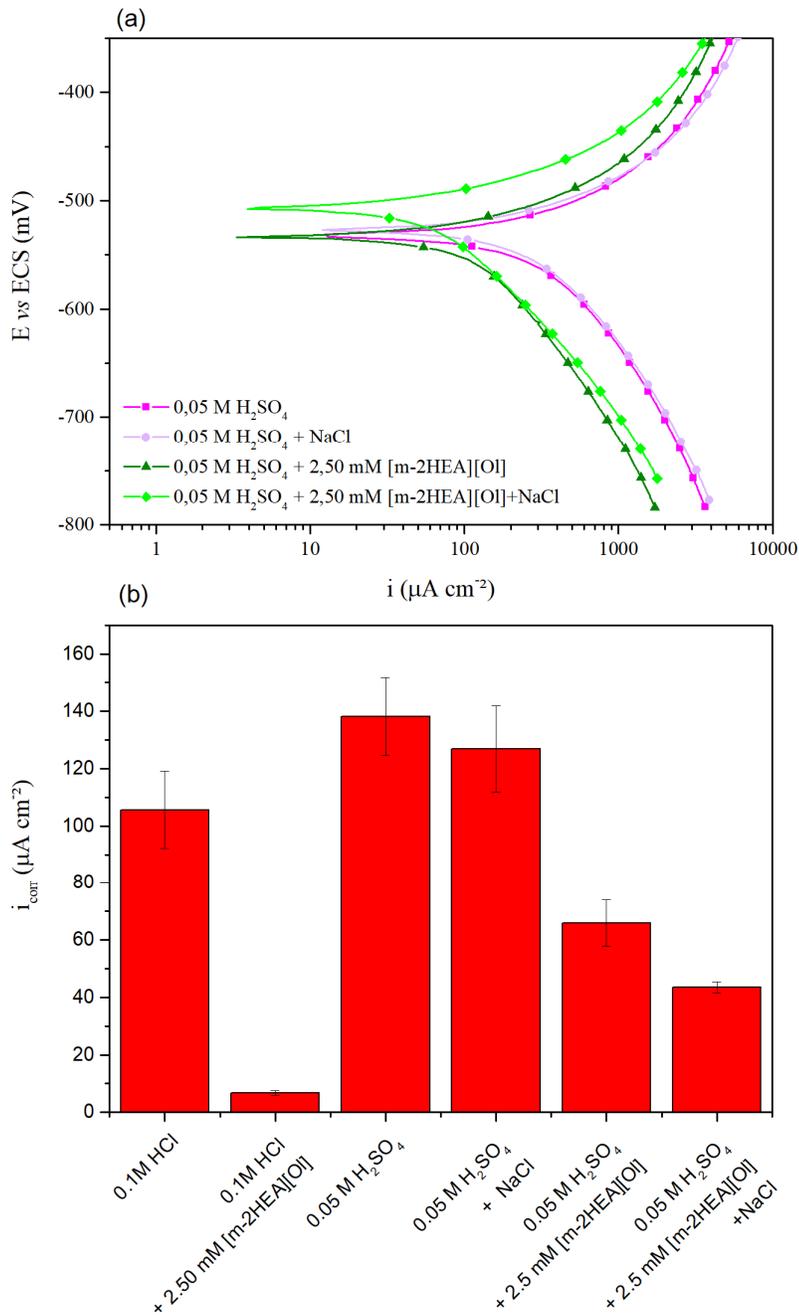
Tabela 14. Dados das curvas de polarização para os sistemas contendo ácido sulfúrico.

	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} (μ A/cm ²)	TC (mm/ano)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	η (%)
0,1N H₂SO₄	-537	(5) 138	(14) 1,61	60	(1) 96	(3) -
0,1N H₂SO₄ + 0,01M NaCl	-529	(2) 127	(15) 1,47	55	(2) 96	(2) -
0,1N H₂SO₄ + 2,5 mM [m-2HEA][OI]	-529	(5) 66	(8) 0,73	50	(3) 120	(6) 52,1
0,1N H₂SO₄ + 0,01M NaCl + 2,5 mM [m-2HEA][OI]	-508	(1) 43	(2) 0,51	44	(2) 95	(3) 68,5

O sistema contendo 0,05 M H₂SO₄ + LI + cloreto exibe menores valores de correntes de corrosão do que aqueles sem íons cloreto (0,05 M H₂SO₄ + LI); além disso, o potencial de corrosão mudou para valores positivos com a adição de cloreto, mostrado na Figura 66. Isso reflete que íons cloreto têm um efeito sinérgico no processo de inibição do aço em 0,05 M H₂SO₄ (EDUOK *et al.*, 2012). Isso pode ser explicado pela quimisorção dos íons cloreto na superfície do aço (BENTISS *et al.*, 2009). O LI pode então ser adsorvido por atração coulumbica no aço (BENTISS *et al.*, 2009) e ajuda a preencher os vazios no filme [m-2HEA][OI] adsorvido (BOCKRIS; YANG, 1991). A estabilização dos íons cloreto

adsorvido com o inibidor leva a uma maior cobertura superficial, cria condições para promover a quimisorção e, assim, maior inibição (MUSA *et al.*, 2011).

Figura 66. (a) Curvas de polarização de sistemas contendo 0,1 N H₂SO₄, 2,5 mM [m-2HEA][OI] e cloreto; (b) Gráfico comparativo das correntes de corrosão de 0,1 N HCl, 0,1 N HCl + 2,5 mM [m-2HEA][OI], 0,1 N H₂SO₄, 0,1 N H₂SO₄ + cloreto, 0,1 N H₂SO₄ + 2,5 mM [m-2HEA][OI] e 0,1 N H₂SO₄ + 2,5 mM M -2HEAOL + cloreto.



7.1.12. Conclusões Parciais

Medidas eletroquímicas suportadas pela caracterização da superfície foram usadas para avaliar o comportamento de [m-2HEA] [OI] como inibidor de corrosão para substrato de aço em solução de ácido clorídrico. Verificou-se que os processos de corrosão e o mecanismo de inibição de corrosão do líquido iônico [m-2HEA] [OI] dependem significativamente da concentração de IL. O aumento da concentração de PIL aumenta a eficiência inibidora em até 94% com 2,5 mM de PIL. O efeito inibidor permaneceu mesmo após 120 horas de imersão.

A presença de [m-2HEA][OI] modifica a molhabilidade da superfície do aço, aumentando o valor do ângulo de contato, levando a um comportamento mais hidrofóbico. A análise dos resultados indicou que a ação do inibidor ocorre por adsorção específica do ânion do LI sobre o aço. A adsorção de [m-2HEA][OI] seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir e a energia livre de adsorção foi de $-34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando um comportamento misto de adsorção.

O potencial de carga zero indicou uma carga livre positiva na superfície do aço (no potencial de circuito aberto) tanto na ausência quanto na presença do inibidor, o que indica que moléculas negativas têm preferência na adsorção física. Testes cronoamperométricos revelaram que a adição de [m-2HEA][OI] na solução de HCl afeta fortemente o processo de corrosão. Tanto em potenciais catódicos quanto em anódicos a corrosão é mitigada em mais de 95 %.

Os resultados obtidos por MEV, EDS e interferometria óptica revelaram a formação de uma superfície pouco atacada na presença de [m-2HEA][OI], provavelmente devido à adsorção de líquido iônico prótico.

Os espectros Raman confirmaram a adsorção de LI na superfície do aço. Apesar da formação de óxido, seu papel foi de apoio ao LI, o que permitiu uma cobertura da superfície dificultando o acesso dos agentes agressivos. A formação de hematita e goethita aconteceu preferencialmente em baixa concentração de inibidor. As regiões protegidas e não corroídas eram ricas em moléculas [m-2HEA][OI], como confirmado pelo forte sinal no Raman.

O LI agiu cobrindo os sítios catódicos e anódicos, por consequência, inibindo a ação dos mesmos. O mecanismo de inibição propõe que o íon cloreto atue como ponte para a adsorção do LI e mostra um efeito sinérgico na eficiência da inibição. No entanto, também foi encontrado que o próprio LI pode adsorver por suas características iônicas tanto em condições anódicas quanto catódicas.

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho de pesquisa estudou-se o caráter inibidor de corrosão de diferentes líquidos iônicos visando futuras aplicações. A adição de [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] à solução de cloreto de sódio inibiu a corrosão do aço AISI 1006, comprovando seu caráter inibidor de corrosão.

A eficiência de inibição se mostrou dependente da concentração de inibidor, e melhora com o aumento na concentração dos LIs. Em meio neutro atingiu-se as maiores eficiências de inibição usando 5 mM para ambos LI, que foi 97 % e 93% para [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI], respectivamente.

Mesmo em condições de forte convecção ambos [m-2HEA][OI] e [B-HEA][OI] foram capazes de reduzir a corrente de corrosão em até 10 vezes, e o aumento da rotação (agitação) não aumentou a corrente de corrosão correspondente para ambos os LIs. Pode-se concluir que o desempenho dos LIs pouco se altera mesmo em condições de forte convecção.

Os LIs estudados atuaram como inibidores do tipo misto, mas com predominância na inibição da reação anódica. A observação de pites em potenciais anódicos corrobora essa atuação preferencialmente anódica. O potencial de pite apresentou correlação direta com a concentração de cloreto de sódio, que, com o aumento da concentração de NaCl, diminuiu o potencial de pite. Estas observações indicam uma concorrência entre cloretos e líquido iônico.

É possível que o mecanismo de proteção contra a corrosão fornecido pelo líquido iônico (em meio neutro na presença de cloreto de sódio) inclui pelo menos dois estágios. O primeiro consiste em formar uma camada protetora via adsorção na superfície do metal, reduzindo drasticamente a dissolução do aço. A camada de adsorção aumenta a afinidade com a superfície devido à quimissorção da porção aniônica do líquido iônico. Ambas as partes catiônica e aniônica do líquido iônico são constituintes da camada protetora. O segundo estágio corresponde à formação de uma camada mista de líquido iônico e complexos líquido iônicos/ferro em locais de dissolução anódica (pites nucleados). Esse efeito combinado conferiu proteção ao aço mesmo durante longos períodos.

Verificou-se que o mecanismo de inibição da corrosão do líquido iônico [m-2HEA][OI] não dependem significativamente do conteúdo de cloreto de sódio. O aumento da concentração de cloreto aumenta tanto a intensidade do processo corrosivo, como também aumenta a intensidade do efeito inibidor.

Em meio ácido, o [m-2HEA][OI] também mostrou alto caráter inibidor de corrosão atingindo 94% de eficiência com 2,5 mM de LI. A presença de [m-2HEA][OI] modifica a molhabilidade da superfície do aço, aumentando o valor do ângulo de contato. A ação do inibidor ocorre por adsorção específica do ânion do LI sobre o aço.

Foi demonstrada uma carga livre positiva na superfície do aço (no potencial de circuito aberto) mesmo na presença do inibidor, o que indica que moléculas negativas têm preferência na adsorção física. Em meio ácido o [m-2HEA][OI] agiu bloqueando os sítios catódicos e anódicos. O mecanismo de inibição propõe que o íon cloreto atue como ponte para a adsorção do LI e mostra um efeito sinérgico na eficiência da inibição. No entanto, também foi demonstrado que o próprio LI é capaz adsorver através de suas características iônicas independente qual seja a carga da superfície.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar os líquidos iônicos adicionando mais compostos contendo NH_2^+ e NH_3^+ com finalidade de aumentar a capacidade de adsorção dos mesmos.
- Testar estes líquidos iônicos em outros materiais, como alumínio e aço inoxidável.
- Estudar a resistência à corrosão por frestas destes inibidores de corrosão.
- Estudar o comportamento desses inibidores em outras temperaturas.
- Estudar comportamento localizados do [B-HEA][O1] e [2HEA][O1].

10. PUBLICAÇÕES QUE ESTE ESTUDO GEROU

Depósito de patente

LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS E USO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS.

Processo: BR 10 2019 015605 8

Data do Depósito: 29/07/2019

Inventores:

Tobias Eduardo Schmitzhaus, Célia de Fraga Malfatti, Maria Rita Ortega Vega, Silvana Mattedi e Silva

Artigos Publicados

Materials and Corrosion

An Amino-based protic ionic liquid as corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions.

DOI: 10.1002/maco.201911347

Data: Janeiro de 2020

Volume71, Issue7 -July 2020 Pages 1175-1193

Autores: Tobias Eduardo Schmitzhaus Maria R. Ortega Vega Roberto Schroeder Iduvirges Lourdes Muller Silvana Mattedi Célia de Fraga Malfatti

Materials and Corrosion

N-methyl-2-hydroxyethylammonium oleate ionic liquid performance as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid médium

DOI <https://doi.org/10.1002/maco.202011709>

Volume/páginas: *Early View*

Autores: Tobias Eduardo Schmitzhaus Maria R. Ortega Vega Roberto Schroeder Iduvirges Lourdes Muller Silvana Mattedi Célia de Fraga Malfatti

11. REFERÊNCIAS

- ABDEL-GABER, A. M. *et al.* Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 48, n. 9, p. 2765–2779, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.09.017>
- ABDUL AZIM, A. A.; SHALABY, L. A.; ABBAS, H. Mechanism of the corrosion inhibition of Zn Anode in NaOH by gelatine and some inorganic anions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 21–24, 1974. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(74\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80005-3)
- ABRACO. **Custo Anual da Corrosão**. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide8.htm#MARCA>. Acesso em: 26 dez. 2017.
- ABRAHAMSON, H. B.; LUKASKI, H. C. Synthesis and characterization of iron stearate compounds. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 115–130, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)80025-1](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)80025-1)
- ALIOFKHAZRAEI, M. **Developments in Corrosion Protection**. [S. l.]: INTECH, 2014. *E-book*.
- ALMEIDA, C. C. de. **Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020**. 2012. Mestrado [s. l.], 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/12760>
- AL-OTAIBI, M. S. *et al.* Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 340–346, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.015>
- ALOYSIUS, A. *et al.* Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of vitamins – Thiamine hydrochloride or biotin in corrosion of mild steel in aqueous chloride environment. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 27, n. 3, p. 371–381, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.003>
- ÁLVAREZ, V. H. *et al.* Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties †. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S. l.], v. 55, n. 2, p. 625–632, 2010 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je900550v>
- ÁLVAREZ, V. H. *et al.* Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 299, n. 1, p. 42–50, 2010 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.022>
- A. MIGAHED, M.; A. ATTIA, A.; E. HABIB, R. Study on the efficiency of some amine derivatives as corrosion and scale inhibitors in cooling water systems. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 71, p. 57254–57262, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA11082C>
- AMIN, M. A. Weight loss, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, SEM and EDX studies of the corrosion inhibition of copper in aerated NaCl solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 215–226, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9055-1>

Annual Global Cost of Corrosion: \$2.5 Trillion | Engineering360. . [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://insights.globalspec.com/article/2340/annual-global-cost-of-corrosion-2-5-trillion>. Acesso em: 17 jul. 2019.

ANTHONY, J. W. **Handbook of Mineralogy**. California, United States: Mineral Data Publishing, 1995. v. 2E-book.

ANTONIJEVIC, M. M.; PETROVIC, M. B. Copper corrosion inhibitors. A review. **Int. J. Electrochem. Sci**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 1–28, 2008.

ARAMAKI, K.; HACKERMAN, N. Structure Effects of Many-Membered Polymethyleneimine on Corrosion Inhibition. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 115, n. 10, p. 1007–1013, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2410845>

ARELLANES-LOZADA, P. *et al.* Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 265, p. 151–163, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.153>

ASHASSI-SORKHABI, H.; ES'HAGHI, M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br Ionic liquid. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 114, n. 1, p. 267–271, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.019>

ASSIS, S. L. de; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 51, n. 8, Electrochemical Impedance Spectroscopy, p. 1815–1819, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>

ASTM G31-72. **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. [S. l.: s. n.].

ASTM G59-97. **Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. [S. l.]: ASTM International, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0059-97R14>. Acesso em: 31 out. 2018.

ASTM G102-89. **Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**. United States of America: ASTM International, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0102-89R15E01>. Acesso em: 5 nov. 2018.

ASTM G185-06. **Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode**. [S. l.]: ASTM International, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0185-06R16>. Acesso em: 31 out. 2018.

ATTA, A. M. *et al.* A New Green Ionic Liquid-Based Corrosion Inhibitor for Steel in Acidic Environments. **Molecules**, [S. l.], v. 20, n. 6, p. 11131–11153, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules200611131>

ATTA, N. F.; FEKRY, A. M.; HASSANEEN, H. M. Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acid medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 11, p. 6462–6471, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.134>

AZAMBUJA, D. S.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. Corrosion behaviour of iron and AISI 304 stainless steel in tungstate aqueous solutions containing chloride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 570–576, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000400013>

BALDELLI, S. Surface Structure at the Ionic Liquid–Electrified Metal Interface. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 421–431, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar700185h>

BANERJEE, S.; SRIVASTAVA, V.; SINGH, M. M. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 59, n. Supplement C, p. 35–41, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.009>

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2004. *E-book*.

BASTOS, A. C. *et al.* Uma introdução à técnica svet. **Corrosão e Protecção de Materiais**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 50–57, 2013.

BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G.; SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 48, n. 6, p. 1500–1512, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.021>

BELLAMY, L. **The Infra-red Spectra of Complex Molecules**. [S. l.]: Springer Netherlands, 1975. (The Infra-red Spectra of Complex Molecules). *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>. Acesso em: 18 fev. 2020.

BELLOT-GURLET, L. *et al.* Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media. **Journal of Nano Research**, [S. l.], v. 8, p. 147–156, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.147>

BENTISS, F. *et al.* Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 39, n. 8, p. 1399–1407, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9810-9>

BERTONCELLO, J. C. B.; MANHABOSCO, S. M.; DICK, L. F. P. Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 94, p. 359–367, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.029>

BHARDWAJ, M.; BALASUBRAMANIAM, R. Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction following Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism and Volmer–Heyrovsky mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 33, n. 9, p. 2178–2188, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.027>

BOCKRIS, J. O.; YANG, B. The Mechanism of Corrosion Inhibition of Iron in Acid Solution by Acetylenic Alcohols. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 138, n. 8, p. 2237–2252, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2085956>

BOUKLAH, M. *et al.* Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 48, n. 9, p. 2831–2842, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.019>

BRONSTEIN, L. M. *et al.* Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 19, n. 15, p. 3624–3632, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm062948j>

BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. **Materials Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 89–126, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(82\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0390-6035(82)90059-1)

CALLOW, L. M.; RICHARDSON, J. A.; DAWSON, J. L. Corrosion Monitoring using Polarisation Resistance Measurements: I. Techniques and correlations. **British Corrosion Journal**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 123–131, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/000705976798319937>

CANONGIA LOPES, J. N.; COSTA GOMES, M. F.; PÁDUA, A. A. H. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 110, n. 34, p. 16816–16818, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp063603r>

CAO, Z. *et al.* Hydrophobic coatings for improving corrosion resistance of manganese substrate. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 347, p. 235–244, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.075>

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. 2005. Doutorado - UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

CARDOSO, S. P. *et al.* Avaliação de Indicadores de Uso Diverso como Inibidores de Corrosão. **Química Nova**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.

CARVALHO, P. J. *et al.* High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 99–107, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.012>

CHEN, X. b. *et al.* Corrosion-Resistant Electrochemical Platings on Magnesium Alloys: A State-of-the-Art Review. **CORROSION**, [S. l.], v. 68, n. 6, p. 518–535, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/i0010-9312-68-6-518>

CLARK, G. J. *et al.* A Comparison of the Immersion and Open-Circuit Scrape Methods for Determining the Potential of Zero Charge of Metal Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 121, n. 5, p. 618–622, 1974. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2401873>

COELHO, L. B.; COSSEMENT, D.; OLIVIER, M.-G. Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 130, p. 177–189, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.004>

CORROSION CONTROL. **The Cost of Corrosion and How to Mitigate It.** [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <http://www.corrosioncost.com/>. Acesso em: 26 dez. 2017.

DE DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J. M.; VÁZQUEZ, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 455–459, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00250-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00250-2)

DE SOUZA, T. M. *et al.* Inclusion compounds of dibenzylthiourea with hydroxypropylated-cyclodextrins for corrosion protection of carbon steel in acidic medium. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1125, p. 331–339, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.072>

DEYAB, M. A. *et al.* Green approach towards corrosion inhibition of carbon steel in produced oilfield water using lemongrass extract. **RSC Advances**, [S. l.], v. 7, n. 72, p. 45241–45251, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7RA07979F>

DEYAB, M. A.; KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M. Chlorhexidine digluconate as corrosion inhibitor for carbon steel dissolution in emulsified diesel fuel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 8, p. 2592–2597, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.018>

DEYAB, M. A.; ZAKY, M. T.; NESSIM, M. I. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using four imidazolium tetrafluoroborates ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 229, p. 396–404, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.092>

DIAS, H. P. *et al.* Study of the Corrosive Behavior of the AISI 1020 Steel in Acid Crude Oil by Microscopic Techniques (LM, AFM and SEM/EDX) and Raman Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 29, n. 8, p. 1690–1700, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180043>

DÖNER, A. *et al.* Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 2902–2913, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>

DÖNER, A.; KARDAŞ, G. N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 12, p. 4223–4232, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.032>

DOS SANTOS, A. R. **Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio.** 2008. - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

DOUADI, T. *et al.* Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1M HCl solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 71, p. 388–404, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.026>

DRAŽIĆ, D. M.; VRAČAR, Lj.; DRAŽIĆ, V. J. The kinetics of inhibitor adsorption on iron. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 39, n. 8, p. 1165–1170, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0032-U](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0032-U)

DRAZIC, D.; POPIC, J. Anomalous dissolution of metals and chemical corrosion. **Journal of the Serbian Chemical Society**, [S. l.], v. 70, n. 3, p. 489–511, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2298/JSC0503489D>

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 341–350, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000300002>

ECHEVERRÍA, M. *et al.* An Inert Ionic Liquid-Based System for Ascertaining Electrolyte Diffusivity in Protective Coatings. **CORROSION**, [S. l.], v. 71, n. 3, p. 259–266, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1362>

EDUOK, U. M. *et al.* Corrosion inhibition and adsorption behaviour of Cocos nucifera L. coir dust for mild steel in 1 M HCl: Synergistic effect of iodide ions. **International Journal of Advanced Scientific and Technical Research**, [S. l.], v. 1, p. 23, 2012.

EDWARDS, H. G. M.; LEWIS, I. R. Vibrational spectroscopic studies of iron(II) acetate. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 296, n. 1, p. 15–20, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)80113-A](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)80113-A)

EL-HADDAD, M. N.; FOU DA, A. S. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Some Azo Dye Derivatives on Carbon Steel in Acidic Medium: Synergistic Effect of Halide Ions. **Chemical Engineering Communications**, [S. l.], v. 200, n. 10, p. 1366–1393, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.746675>

ELKADI, L. *et al.* The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 42, n. 4, p. 703–719, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00101-8)

EL-MAHDY, G. A. *et al.* Influence of Green Corrosion Inhibitor based on Chitosan Ionic Liquid on the Steel Corrodibility in Chloride Solution. **Int. J. Electrochem. Sci.**, [S. l.], v. 10, p. 15, 2015.

ESPINOSA, T. *et al.* Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper. **Wear**, [S. l.], v. 303, n. 1, p. 495–509, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.03.041>

FALCADE, T. *et al.* Tribological properties of amorphous carbon films obtained by electrodeposition from DMF using 2HEAL protic ionic liquid as dopant. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 71, p. 30–37, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.11.014>

FALLAVENA, T.; ANTONOW, M.; GONÇALVES, R. S. Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 253, n. 2, p. 566–571, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.114>

FANNIN, A. A. *et al.* Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 88, n. 12, p. 2614–2621, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j150656a038>

FEI, Z. *et al.* From Dysfunction to Bis-function: On the Design and Applications of Functionalised Ionic Liquids. **Chemistry – A European Journal**, [S. l.], v. 12, n. 8, p. 2122–2130, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.200500581>

FENG, L. *et al.* Synergistic corrosion inhibition effect of thiazolyl-based ionic liquids between anions and cations for copper in HCl solution. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 483, p. 901–911, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.299>

FERREIRA, E. S. *et al.* Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 83, n. 1, p. 129–134, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.020>

FINISHING, P. **U.S. Demand for Corrosion Inhibitors to Reach \$2.5 Billion in 2017**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.pfonline.com/news/us-demand-for-corrosion-inhibitors-to-reach-25-billion-in-2017>. Acesso em: 12 mar. 2018.

FINŠGAR, M. *et al.* Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 116, n. 1, p. 198–206, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.010>

FOLEY, R. T. Role of the Chloride Ion in Iron Corrosion. **CORROSION**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 58–70, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-26.2.58>

FOROULIS, Z. A. The influence of velocity and dissolved oxygen on the initial corrosion behavior of iron in high purity water. **Corrosion**, [S. l.], v. 35, n. 8, p. 340–344, 1979.

FRANKLIN, M. J.; WHITE, D. C.; ISAACS, H. S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determined by the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 32, n. 9, p. 945–952, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90014-G](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90014-G)

FRAUCHES-SANTOS, C. *et al.* The Corrosion and the Anticorrosion Agents. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 6, n. 2, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>. Acesso em: 26 dez. 2017.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto**. 2005. Mestrado - UFPR, Curitiba, 2005.

FUCHS-GODEC, R. The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammonium salts on carbon steel surface in 2M H₂SO₄. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 280, n. 1, p. 130–139, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.046>

G. HUDDLESTON, J. *et al.* Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 156–164, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B103275P>

GABRIELLI, C. *et al.* Development of a Coupled SECM-EQCM Technique for the Study of Pitting Corrosion on Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 153, n. 3, p. B68–B74, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2161574>

GENNERO DE CHIALVO, M. R.; CHIALVO, A. C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer–Heyrovsky and Volmer–Tafel routes. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 44, n. 5, p. 841–851, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00233-3)

GENNERO DE CHIALVO, M. R.; CHIALVO, A. C. The Tafel–Heyrovsky route in the kinetic mechanism of the hydrogen evolution reaction. **Electrochemistry Communications**, [S. l.], v. 1, n. 9, p. 379–382, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00078-8)

GENTIL, V. **Corrosão**. [S. l.]: Livros Tecnicos e Cientificos, 2003. *E-book*.

Goethite X050091 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <http://rruff.info/goethite/display=default/X050091>. Acesso em: 5 set. 2019.

GROSSER, F. N. **Inibidores orgânicos de corrosão : estudos com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas**. 2015. Doutorado - UFRGS, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/129769>. Acesso em: 26 dez. 2017.

GUERRAF, A. E. *et al.* The Synergistic Effect of Chloride Ion and 1,5-Diaminonaphthalene on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Insights. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 13, p. 168–177, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.09.004>

GUO, L.; ZHU, S.; ZHANG, S. Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as an inhibitor for carbon steel corrosion in sulfuric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 24, p. 174–180, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.026>

GUO, Y. *et al.* Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 56, p. 234–247, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.016>

GUO, Y. *et al.* Ionic liquids with two typical hydrophobic anions as acidic corrosion inhibitors. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 269, p. 886–895, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.090>

GUZMÁN-LUCERO, D. *et al.* Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 50, n. 12, p. 7129–7140, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie1024744>

HAJIPOUR, A. R.; RAFIEE, F. Recent Progress in Ionic Liquids and their Applications in Organic Synthesis. **Organic Preparations and Procedures International**, [S. l.], v. 47, n. 4, p. 249–308, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00304948.2015.1052317>

HARBORNE, A. J. **Phytochemical Methods A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 1998. *E-book*.

HASAN, B. O.; SADEK, S. A. The effect of temperature and hydrodynamics on carbon steel corrosion and its inhibition in oxygenated acid–salt solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 297–307, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.034>

HASSAN, H. H.; ABDELGHANI, E.; AMIN, M. A. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 52, n. 22, p. 6359–6366, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.046>

HEGAZY, M. A. *et al.* Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole deriv. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 81, p. 54–64, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.010>

Hematite R040024 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://rruff.info/hematite/display=default/R040024>. Acesso em: 3 ago. 2020.

HEUER, J.; LUTTGE, A. Kinetics of pipeline steel corrosion studied by Raman spectroscopy-coupled vertical scanning interferometry. **npj Materials Degradation**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0061-2>

HEUSLER, K. E. Present state and future problems of corrosion science and engineering. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 31, n. Supplement C, Passivation of metals and semiconductors, p. 753–761, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90193-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90193-9)

ISAACS, H. S. **Applications of current measurement over corroding metallic surfaces.** [S. l.]: Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1985. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/6217697>. Acesso em: 25 mar. 2020.

ISAACS, H. S. The Use of the Scanning Vibrating Electrode Technique for Detecting Defects in Ion Vapor-Deposited Aluminum on Steel. **CORROSION**, [S. l.], v. 43, n. 10, p. 594–596, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3583835>

ISAACS, H. S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 547–558, 1988 a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90023-6)

ISAACS, H. S. Initiation of Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Dilute Thiosulfate Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 135, n. 9, p. 2180, 1988 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2096235>

ISAACS, H. S. *et al.* Measurements of Corrosion at Defects in Painted Zinc and Zinc Alloy Coated Steels Using Current Density Mapping. **CORROSION**, [S. l.], v. 52, n. 3, p. 163–168, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3292109>

ISAACS, H. S.; DAVENPORT, A. J.; SHIPLEY, A. The Electrochemical Response of Steel to the Presence of Dissolved Cerium. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 138, n. 2, p. 390–393, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2085595>

ISAACS, H. S.; HUANG, S.-M.; JOVANCICEVIC, V. Location of Corrosion on Iron and Carbon Steel Surfaces with Crevices. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 143, n. 8, p. L178, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1837022>

ISAACS, H. S.; KISSEL, G. Surface Preparation and Pit Propagation in Stainless Steels. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 119, n. 12, p. 1628, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2404061>

ISAACS, H. S.; VYAS, B. Scanning Reference Electrode Techniques in Localized Corrosion. **Electrochemical Corrosion Testing**, [S. l.], 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/STP28024S>. Acesso em: 25 mar. 2020.

JAFFE, L. F.; NUCCITELLI, R. AN ULTRASENSITIVE VIBRATING PROBE FOR MEASURING STEADY EXTRACELLULAR CURRENTS. **Journal of Cell Biology**, [S. l.], v. 63, n. 2, p. 614–628, 1974. Disponível em: <https://doi.org/10.1083/jcb.63.2.614>

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

KABANOV, B.; BURSTEIN, R.; FRUMKIN, A. Kinetics of electrode processes on the iron electrode. **Discussions of the Faraday Society**, [S. l.], v. 1, p. 259–269, 1947. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/DF9470100259>

KARIMI, S. *et al.* Detection and quantification of food colorant adulteration in saffron sample using chemometric analysis of FT-IR spectra. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 27, p. 23085–23093, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA25983E>

KARTHIK, G.; SUNDARAVADIVELU, M. Studies on the inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by atenolol drug. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 183–191, 2016.

KARTHIKAISELVI, R.; SUBHASHINI, S. Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, [S. l.], v. 16, p. 74–82, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.06.002>

KELLY, E. J. The Active Iron Electrode I. Iron Dissolution and Hydrogen Evolution Reactions in Acidic Sulfate Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 124–131, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2423480>

KESKIN, S. *et al.* A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 150–180, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>

KHAMIS, A.; SALEH, M. M.; AWAD, M. I. Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 66, p. 343–349, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.040>

KING, M. D.; THOMPSON, K. C.; WARD, A. D. Laser Tweezers Raman Study of Optically Trapped Aerosol Droplets of Seawater and Oleic Acid Reacting with Ozone: Implications for Cloud-Droplet Properties. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 126, n. 51, p. 16710–16711, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja044717o>

KR. SAHA, S. *et al.* Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 18, n. 27, p. 17898–17911, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6CP01993E>

LAURIKĖNAS, A. *et al.* Formation peculiarities of iron (III) acetate: potential precursor for iron metal-organic frameworks (MOFs). **Lithuanian Journal of Physics**, [S. l.], v. 56, n. 1, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3274>. Acesso em: 1 jul. 2019.

Lepidocrocite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [S. l.], [S. d.]. Disponível em: <https://rruff.info/lepidocrocite/display=default/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

LI, C. **Effect of corrosion inhibitor on water wetting and carbon dioxide corrosion in oil-water two phase flow**. 2009. Ph.D. Thesis - Ohio University, USA, 2009.

LIENGEN, T. *et al.* **Understanding Biocorrosion: Fundamentals and Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2014. *E-book*.

LIKHANOVA, N. V. *et al.* The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 6, p. 2088–2097, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.030>

LORENZ, W. J. Der einfluss von halogenidionen auf die anodische auflösung des eisens. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 121–131, 1965. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(65\)90478-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(65)90478-6)

LORENZ, W. J.; FISCHER, H. Zum potential des ladungsnullpunktes des eisens—I. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 11, n. 11, p. 1597–1605, 1966. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)80074-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80074-9)

LU, Y.; MILLER, J. D. Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 256, n. 1, p. 41–52, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>

ŁUKOMSKA, A.; SOBKOWSKI, J. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 567, n. 1, p. 95–102, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.11.063>

LUO, H.; GUAN, Y. C.; HAN, K. N. Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solutions. **CORROSION**, [S. l.], v. 54, n. 8, p. 619–627, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3287638>

Magnetite R060191 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [S. l.], [S. d.]. Disponível em: <https://rruff.info/magnetite/display=default/R060191>. Acesso em: 3 ago. 2020.

MAKAR, G. L.; TROMANS, D. Pitting Corrosion of Iron in Weakly Alkaline Chloride Solutions. **CORROSION**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 250–261, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3293637>

MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition**. Pennsylvania, United States: CRC Press, 2011. *E-book*.

MASHUGA, M. E. *et al.* Adsorption, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of 1-hexyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl. **Materials**, [S. l.], v. 8, n. 6, p. 3607–3632, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma8063607>

MATTEDI, S. *et al.* High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 56, n. 3, Selected Papers from the II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA 2010) held in Natal, Brazil during April 5-9, 2010, p. 224–230, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.043>

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 12, A Century of Tafel's Equation: A Commemorative Issue of Corrosion Science, p. 3202–3215, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 2010. *E-book*.

MENEZES, M. A. M. de. **Desenvolvimento de inibidores de corrosão para uso na etapa de acidificação de poços de petróleo**. 2007. Doutorado - UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

MILNER, P. C. Interpretation of Measurements of Potential Decay on Open Circuit. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 107, n. 4, p. 343–348, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2427691>

MOBIN, M.; ASLAM, R.; ASLAM, J. Non toxic biodegradable cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic effect of sodium salicylate: Experimental and theoretical approach. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 191, p. 151–167, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.037>

MORETTI, G.; GUIDI, F.; FABRIS, F. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 76, p. 206–218, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.044>

MURAKAWA, T.; HACKERMAN, N. The double layer capacity at the interface between iron and acid solutions with and without organic materials. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 387–396, 1964. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(64\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(64)90040-X)

MUSA, A. Y. *et al.* Stability of layer forming for corrosion inhibitor on mild steel surface under hydrodynamic conditions. **Int. J. Electrochem. Sci**, [S. l.], v. 4, p. 707–716, 2009.

MUSA, A. Y. *et al.* On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 2, p. 526–533, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.009>

MUSA, A. Y. *et al.* Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0M HCl. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 11, p. 3672–3677, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.010>

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2009. *E-book*.

NESIC, S.; SOLVI, G. T.; SKJERVE, S. Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors. **British Corrosion Journal**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 269–276, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/000705997798129188>

NGUYEN THUY, D. *et al.* Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 101, p. 331–341, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.021>

NICHOLSON, C.; FREEMAN, J. A. Theory of current source-density analysis and determination of conductivity tensor for anuran cerebellum. **Journal of Neurophysiology**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 356–368, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1152/jn.1975.38.2.356>

NIINOMI, M. **Metals for Biomedical Devices**. [S. l.]: Elsevier, 2010. *E-book*.

NIU, L.-B.; NAKADA, K. Effect of chloride and sulfate ions in simulated boiler water on pitting corrosion behavior of 13Cr steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 96, p. 171–177, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.005>

NOOR, E. A. Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves. **Int. J. Electrochem. Sci.**, [S. l.], v. 2, p. 22, 2007.

NUCCITELLI, R. Ionic currents in morphogenesis. **Experientia**, [S. l.], v. 44, n. 8, p. 657–666, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01941026>

NWANKWO, H. *et al.* Synthesis, characterization, antimicrobial studies and corrosion inhibition potential of 1, 8-dimethyl-1, 3, 6, 8, 10, 13-hexaazacyclotetradecane: experimental and quantum chemical studies. **Materials**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 107, 2016.

OBOT, I. B. *et al.* 8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor. **Sustainable Materials and Technologies**, [S. l.], v. 14, n. Supplement C, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.09.001>

OBOT, I. B.; MADHANKUMAR, A. Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 177, p. 266–275, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.027>

OGUZIE, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 11, p. 2993–2998, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.004>

OHNO, H. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**. [S. l.]: Wiley, 2005. *E-book*.

OOMENS, J.; VON HELDEN, G.; MEIJER, G. Infrared Photodissociation Spectroscopy of the Benzoic Acid Radical Cation in a Quadrupole Trap. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 108, n. 40, p. 8273–8278, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp047532c>

ORTEGA VEGA, M. R. *et al.* Oleate-Based Protic Ionic Liquids As Lubricants for Aluminum 1100. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 57, n. 37, p. 12386–12396, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02426>

OZEL, F. *et al.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: effect of iron oleate precursors obtained with a simple way. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 3073–3080, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1213-3>

PANDARINATHAN, V. *et al.* Adsorption of Corrosion Inhibitor 1-Dodecylpyridinium Chloride on Carbon Steel Studied by in Situ AFM and Electrochemical Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 53, n. 14, p. 5858–5865, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie402784y>

PORTELLA, K. F. *et al.* Desempenho físico-químico de metais e estruturas de concreto de redes de distribuição de energia: estudo de caso na região de Manaus. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 724–734, 2006.

POURBAIX, M. Theoretical and experimental considerations in corrosion testing. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 161–190, 1972. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(72\)90898-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(72)90898-0)

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. [S. l.]: National Association of Corrosion Engineers, 1974. *E-book*.

QIANG, Y. *et al.* Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 133, p. 6–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.008>

R. MACFARLANE, D. *et al.* Energy applications of ionic liquids. **Energy & Environmental Science**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 232–250, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3EE42099J>

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 113–116, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>

REID, B.; NUCCITELLI, R.; ZHAO, M. Non-invasive measurement of bioelectric currents with a vibrating probe. **Nature Protocols**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 661–669, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.91>

RENGAMANI, S. *et al.* Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 355–360, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00242066>

REVIE, R. W. **Corrosion and Corrosion Control**. [S. l.]: Wiley, 2008. *E-book*.

ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill Professional, 1999. *E-book*.

ROHWERDER, M.; DE WELDIGE, K.; STRATMANN, M. Potential dependence of the kinetics of thiol self-organization on Au(111). **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 88–93, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s100080050070>

ROHWERDER, M.; STRATMANN, M. Surface Modification by Ordered Monolayers: New Ways of Protecting Materials Against Corrosion. **MRS Bulletin**, [S. l.], v. 24, n. 7, p. 43–47, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/S0883769400052696>

ROSENFELD, I. L.; DANILOV, I. S. Electrochemical aspects of pitting corrosion. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 129–142, 1967. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(67\)80073-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(67)80073-8)

SAJI, viswanathan S. A review on recent patent in corrosion inhibitor. **Recent Patents on Corrosion Science**, [S. l.], v. 2, p. 6–12, 2010.

SALEH, M. M.; MAHMOUD, M. G.; ABD EL-LATEEF, H. M. Comparative study of synergistic inhibition of mild steel and pure iron by 1-hexadecylpyridinium chloride and bromide ions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 154, p. 70–79, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.048>

SÁNCHEZ RAMIREZ, N. **Novos líquidos iônicos para aplicações como eletrólitos**. 2014. Doutorado em Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.46.2014.tde-20012015-151228>. Acesso em: 22 jan. 2020.

SANTOS, R. F. dos. **Estudo da corrosividade de líquidos iônicos base 2-hidroxietilamina em aço carbono AISI 1004**. 2014. Mestrado - UFRGS, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/101183>. Acesso em: 8 ago. 2018.

SANTOS, É. da C. **Aplicação de Resíduos da Indústria de Malte como Inibidores de Corrosão do Aço-Carbono 1020 em Meio Altamente Corrosivo da Indústria de Petróleo**. 2015. - UFRJ, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/13/dissert/835710.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2017.

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2012. *E-book*.

SAUNDERS, M. J. Correlation of electrical current influx with nuclear position and division in *Funaria caulonema* tip cells. **Protoplasma**, [S. l.], v. 132, n. 1, p. 32–37, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01275787>

SAXENA, A. *et al.* Use of *Saraca ashoka* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 258, p. 89–97, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.104>

SCFINER. **Chemical Abstracts Service: Ethanol, 2-(methylamino)-; Raman Spectra; spectrum ID RM1998; CAS NUMBER 109-83-1.** [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://scifinder.cas.org>. Acesso em: 9 jul. 2019.

SCHEERS, P. V. The effects of flow velocity and pH on the corrosion rate of mild steel in a synthetic minewater. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, [S. l.], v. 92, n. 10, p. 275–281, 1992.

SCHEFFEY, C. Two approaches to construction of vibrating probes for electrical current measurement in solution. **Review of Scientific Instruments**, [S. l.], v. 59, n. 5, p. 787–792, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1139830>

SCHMITT, G. A.; STRADMANN, N. Wettability of Steel Surfaces at CO₂ Corrosion Conditions. I. Effect of Surface Active Compounds in Aqueous and Hydrocarbon Media. *In*: NACE INTERNATIONAL 1998, San Diego, California, United States. **98028 NACE Conference Paper**. San Diego, California, United States: [s. n.], 1998. p. 1–16.

SCHMITZHAUS, T. *et al.* Amino-based protic ionic liquid as corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. Early View, p. 1–19, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201911347>

SEMINO, C. J.; GALVELE, J. R. Passivity breakdown of high purity iron and AISI 4340 steel in 0.5M NaCl solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 297–306, 1976. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(76\)90115-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90115-3)

SHARMA, S. K. **Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges.** [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011. *E-book*.

SHERIF, E.-S. M. Effects of 5-(3-aminophenyl)-tetrazole on the inhibition of unalloyed iron corrosion in aerated 3.5% sodium chloride solutions as a corrosion inhibitor. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 129, n. 3, p. 961–967, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.043>

SHERIF, E.-S. M.; ERASMUS, R. M.; COMINS, J. D. In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 55, n. 11, p. 3657–3663, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.117>

SHUKLA, M.; SAHA, S. **A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies.** [S. l.: s. n.]. *E-book*.

SILVA, F. T. da. Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio. [S. l.], 2010. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/24014>. Acesso em: 22 jan. 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition.** [S. l.]: Wiley, 2005. *E-book*.

- SIMÕES, A. M. *et al.* Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 49, n. 2, p. 726–739, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.021>
- SINGH, A. K.; MOHAPATRA, S.; PANI, B. Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 33, p. 288–297, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.014>
- SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A. Piroxicam; A novel corrosion inhibitor for mild steel corrosion in HCl acid solution. **Journal of Materials and Environmental Science**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 101–110, 2010 a.
- SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A. Investigation of adsorption of isoniazid derivatives at mild steel/hydrochloric acid interface: Electrochemical and weight loss methods. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 123, n. 2, p. 666–677, 2010 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.035>
- SIVAKUMAR, V. *et al.* Colocid Dye - A Potential Corrosion Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in Acid Media. **Materials Research**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0167>
- SLAIMANA, Q. J. M.; HASAN, B. O. Study on corrosion rate of carbon steel pipe under turbulent flow conditions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 88, n. 6, p. 1114–1120, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.20383>
- SNIHIROVA, D. *et al.* Influence of inhibitor adsorption on readings of microelectrode during SVET measurements. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 322, p. 134761, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134761>
- SÖDERLIND, F. *et al.* Synthesis and characterisation of Gd₂O₃ nanocrystals functionalised by organic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 288, n. 1, p. 140–148, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.089>
- SOLMAZ, R. *et al.* Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 312, n. 1, p. 7–17, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.035>
- SOLMAZ, R. Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 79, p. 169–176, 2014 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.001>
- SOLMAZ, R. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 81, p. 75–84, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.006>
- SOROR, T. Y.; EL-ZIADY, M. A. Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 77, n. 3, p. 697–703, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00129-3)

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 51, n. 3, p. 642–649, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S. l.]: Wiley, 2004. *E-book*.

SUEZER, S.; ANDREWS, L. Infrared spectra of alkali metal atom-ammonia complexes in solid argon. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 109, n. 2, p. 300–304, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00236a002>

SURESH; SANDHU, J. S. Recent advances in ionic liquids: green unconventional solvents of this century: part I. **Green Chemistry Letters and Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 289–310, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17518253.2011.572294>

SWATHI, N. P.; ALVA, V. D. P.; SAMSHUDDIN, S. A Review on 1,2,4-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 42, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3>

SZAUER, T.; BRANDT, A. Adsorption of oleates of various amines on iron in acidic solution. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 26, n. 9, p. 1253–1256, 1981. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85107-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85107-9)

SZCZEPANSKI, J.; SZCZESNIAK, M.; VALA, M. Infrared matrix isolation study of ammonia complexes with the neutral transition metals Cu and Fe. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 162, n. 1, p. 123–126, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85078-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85078-X)

TAWFIK, S. M. Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 216, p. 624–635, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.066>

TEMPEL, D.; HENDERSON, P.; BRZOZOWSKI, J. **Reactive liquid based gas storage and delivery systems**. Depositante: United States. US20040206241A1. Depósito: 15 abr. 2003. Concessão: 21 out. 2004.

The high cost of corrosion - MINTEK | MINTEK. . *In: [s. d.]* Disponível em: <https://www.mintek.co.za/2011/11/15/the-high-cost-of-corrosion/>. Acesso em: 17 jul. 2019.

TOWNSEND, H. E.; CLEARY, H. J.; ALLEGRA, L. Breakdown of Oxide Films on Steel Exposed to Chloride Solutions. **CORROSION**, [S. l.], v. 37, n. 7, p. 384–391, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3577290>

TROMANS, D.; SILVA, J. C. Anodic Behavior of Copper in Chloride/Tolytriazole and Chloride/Benzotriazole Solutions. **CORROSION**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 16–25, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3280429>

TSUDA, T.; HUSSEY, C. L. Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids. **The Electrochemical Society Interface**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 42–49, 2007.

TÜKEN, T. *et al.* Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 59, p. 110–118, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.021>

UHLIG, H. H. **Uhlig's Corrosion Handbook**. [S. l.]: Wiley, 2000. *E-book*.

UMOREN, S. A. *et al.* Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 9, n. Supplement 1, p. S209–S224, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.03.008>

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 246–273, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.001>

V. PLECHKOVA, N.; R. SEDDON, K. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B006677J>

VASUDEVAN, T. *et al.* The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 1235–1244, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00028-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00028-I)

VEGA, M. R. O. *et al.* Protic Ionic Liquids Used as Metal-Forming Green Lubricants for Aluminum: Effect of Anion Chain Length. **Materials Research**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 675–687, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0626>

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 227, p. 44–60, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>

VERMA, C. *et al.* 1-Proline-promoted synthesis of 2-amino-4-arylquinoline-3-carbonitriles as sustainable corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and computational studies. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 104, p. 85417–85430, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA16982H>

VERMA, C. *et al.* 5-Arylpymido-[4,5- b]quinoline-diones as new and sustainable corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: a combined experimental and theoretical approach. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 19, p. 15639–15654, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA27417F>

VERMA, C. *et al.* Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 120, n. 21, p. 11598–11611, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04429>

VERMA, C. B.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Application of some oligopolymers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: gravimetric, thermodynamic and electrochemical analysis. **Int J Electrochem Sci**, [S. l.], v. 9, p. 5507–5519, 2014.

- VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 233, p. 403–414, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>
- VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 248, p. 927–942, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.094>
- VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; SINGH, A. A thermodynamical, electrochemical, theoretical and surface investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 58, p. 127–140, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.020>
- VIEJO, F. *et al.* Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 6, p. 2179–2187, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.003>
- VORUGANTI, V. S. *et al.* Scanning Reference Electrode Technique for the Investigation of Preferential Corrosion of Weldments in Offshore Applications. **CORROSION**, [S. l.], v. 47, n. 5, p. 343–351, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3585264>
- WAGNER, C.; TRAUD, W. Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, [S. l.], v. 44, n. 7, p. 391–402, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19380440702>
- WAN, K. *et al.* Enhanced corrosion inhibition properties of carboxymethyl hydroxypropyl chitosan for mild steel in 1.0 M HCl solution. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 81, p. 77515–77524, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA12975G>
- WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5)
- WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 99, n. 8, p. 2071–2084, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
- WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. London, England: Van Nostrand Reinhold, 1970. *E-book*.
- WEYERSHAUSEN, B.; LEHMANN, K. Industrial application of ionic liquids as performance additives. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 15–19, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B411357H>
- WILLIAMS, G.; COLEMAN, A. J.; MCMURRAY, H. N. Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 55, n. 20, p. 5947–5958, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.049>

- WINKLER, D. A. *et al.* Using high throughput experimental data and in silico models to discover alternatives to toxic chromate corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 106, p. 229–235, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.008>
- XU, B. *et al.* Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarbozalde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 74, p. 206–213, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.044>
- YANG, D. *et al.* Corrosion inhibition of mild steel by an imidazolium ionic liquid compound: the effect of pH and surface pre-corrosion. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 115, p. 95160–95170, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA14556B>
- YANG, Z. N.; LIU, Y. W.; CHEN, Y. Linseed Oil Based Amide as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], p. 514–529, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.20964/2018.01.94>
- YOUSEFI, A.; JAVADIAN, S.; NESHATI, J. A New Approach to Study the Synergistic Inhibition Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Corrosion of Mild Steel in HCl Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 53, n. 13, p. 5475–5489, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie402547m>
- YÜCE, A. O.; SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G. Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 131, n. 3, p. 615–620, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>
- ZAKARIA, K. *et al.* New organic compounds based on siloxane moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: Weight loss, electrochemical and surface studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 65, p. 530–543, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.036>
- ZHANG, D. *et al.* Studies of corrosion inhibitors for zinc–manganese batteries: quinoline quaternary ammonium phenolates. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 43, n. 9, p. 1627–1636, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00177-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00177-3)
- ZHANG, Q. B.; HUA, Y. X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 54, n. 6, p. 1881–1887, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.025>
- ZHAO, Z. *et al.* Corrosion Resistance of Steel in Ethanol Containing Ionic Liquid Salts. **CORROSION**, [S. l.], v. 65, n. 10, p. 674–680, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3319094>
- ZHENG, X. *et al.* Experimental and Theoretical Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by 1-Octyl-3-methylimidazolium l-Proinate in Sulfuric Acid Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 53, n. 42, p. 16349–16358, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie502578q>
- ZHENG, X. *et al.* Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 95, p. 168–179, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.012>

ZOU, Y.; WANG, J.; ZHENG, Y. Y. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 208–216, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.011>