



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
GRUPO DE ELETROQUÍMICA E CORROSÃO**

**DEOMAR NOGUEIRA RODRIGUES JÚNIOR**

**ESTUDO DO 1,2,4-TRIAZOLANILINA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO  
CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO**

**FORTALEZA  
2017**

DEOMAR NOGUEIRA RODRIGUES JÚNIOR

ESTUDO DO 1,2,4-TRIAZOLANILINA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO  
CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano.

FORTALEZA  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R612e Rodrigues Júnior, Deomar Nogueira.

Estudo do 1,2,4-triazolanilina como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido / Deomar Nogueira Rodrigues Júnior. – 2017.  
57 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano.

1. 1,2,4-triazolanilina. 2. Inibidor de corrosão. 3. Adsorção. I. Título.

CDD 540

---

DEOMAR NOGUEIRA RODRIGUES JÚNIOR

ESTUDO DO 1,2,4-TRIAZOLANILINA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO  
CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Aprovada em: 25/08/2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Glaydson Leandro Farias Mendonça  
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

**Dedicatória...**

*A minha esposa Luciana e aos meus filhos Dante e Dafne.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso criador, por tudo que tem feito em minha vida e de minha família.

A minha amada mãe, Nilce Correa, que sempre me deu força para estudar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano, um agradecimento especial. Um orientador que sempre me ajudou com muita dedicação e paciência por todo esse tempo.

Aos meus amigos de grupo, GELCORR, que me ajudaram muito na realização deste sonho tão difícil.

Ao Professor Dr. Pedro de Lima Neto e a Professora Dra. Adriana Nunes Correia, grandes professores que sempre me ajudaram neste empreendimento.

Ao Professor Dr. Glaydson Leandro Farias Mendonça, por ter aceito participar da comissão da comissão julgadora desta dissertação.

Ao Professor Francisco Belmino Romero pelo apoio acadêmico.

A minha amiga Camila Pinheiro Sousa, que sempre me deu orientações no laboratório do grupo GELCORR.

A minha amiga Stéfane Nunes Costa, que me ajudou em parte da pesquisa.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao programa de Pós-Graduação em Química.

A Capes, CNPq, Funcap e Finep, pelo apoio financeiro dado a pesquisa e desenvolvimento deste trabalho científico.

A todos que não foram citados e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do 1,2,4-triazolanilina na inibição da corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  por Polarização Potenciodinâmica Linear de  $-0,7 \text{ V}$  e  $-0,1 \text{ V}$  a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em potencial de circuito aberto variando na amplitude senoidal de  $10 \text{ mV}$  nas frequências entre  $10 \text{ kHz}$  e  $4 \text{ mHz}$  e por perda de massa. Nas análises eletroquímicas, aço carbono 1020 com  $2 \text{ cm}^2$  foi utilizado como eletrodo de trabalho, enquanto um eletrodo de platina com área de  $2,2 \text{ cm}^2$  foi usado como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$  em solução de cloreto de potássio saturado. A concentração do inibidor variou de  $0$  a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , com tempo de imersão de  $30$  a  $180 \text{ min}$ . Os testes de corrosão foram realizados nas temperaturas  $298$ ,  $308$ ,  $318$  e  $338 \text{ K}$ . As análises eletroquímicas revelaram que a molécula atua como inibidor misto e que o aumento da concentração do inibidor proporcionou uma eficiência de inibição de até  $98\%$ , enquanto que por perda de massa apenas  $58\%$  de eficiência. O tempo de imersão no meio corrosivo não influenciou nos resultados obtidos por análises eletroquímicas. No estudo por perda de massa a eficiência de inibição mostrou sempre crescente com o tempo de imersão. Foi sugerido que o processo de adsorção na molécula é exotérmico, pois o aumento da temperatura diminuiu a eficiência de adsorção do inibidor. As isothermas empregadas, Langmuir, El-Awady e Flory-Huggins, mostraram que a concentração do inibidor influencia no mecanismo de inibição. Para as maiores concentrações foi sugerido a formação de multicamadas. A energia livre de adsorção obtida foi de  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicando adsorção física e química.

**Palavras Chaves:** 1,2,4-triazolanilina. Inibidor de corrosão. Adsorção.

## ABSTRACT

The objective of this study was to study the efficacy of the 1,2,4-triazolaniline organic compound as corrosion inhibitor of 1020 carbon steel in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> HCl medium by linear polarization of -0.7 V and -0.1 V at 1 mV s<sup>-1</sup>, Electrochemical Impedance Spectroscopy under open circuit potential perturbation with frequency between 10 kHz and 4 mHz and sinusoidal amplitude of 10 mV and mass loss. In the electrochemical analysis, the 1020 carbon steel with 2 cm<sup>2</sup> was used as a working electrode, while a platinum electrode with an area of 2.2 cm<sup>2</sup> was used as an auxiliary electrode and as reference electrode was used the Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> in saturated potassium chloride solution. Concentration effects of 1,2,4-triazolaniline, 0 to 5 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, immersion time, 30 to 180 min, and temperature, 298 to 338 K, were evaluated. Electrochemical analyzes revealed that the molecule acts as a mixed inhibitor and that increasing the concentration of the inhibitor provided an inhibiting efficiency of up to 98%, whereas for mass loss only 58%. The immersion time did not influence the results obtained by electrochemical analysis. In the study by mass loss the efficiency of inhibition showed always increasing with the time of immersion. It has been suggested that the adsorption process in the molecule is exothermic, as the increase in temperature decreased the adsorption efficiency of the inhibitor. The isotherms employed, Langmuir, El-Awady and Flory-Huggins, showed that the concentration of the inhibitor influences the mechanism of inhibition. For the higher concentrations, it was suggested the formation of multilayers. The adsorption free energy presented a value close to -30 kJ mol<sup>-1</sup> indicating chemical and physical adsorption.

**Key Words** - 1,2,4-triazolaniline. inhibitor of corrosion. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular da molécula orgânica 1,2,4-triazolanilina.....	16
Figura 2 –	Curvas de polarização potenciodinâmica linear a $1\text{mV s}^{-1}$ em meio de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ do aço carbono 1020 na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações a $298\pm 1\text{ K}$ .....	21
Figura 3 –	Espectros de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações a $298\pm 1\text{ K}$ : (a) sem ampliação (b) com ampliação.....	24
Figura 4 –	Espectros de impedância eletroquímica (Bode) obtidos após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações a $298\pm 1\text{ K}$ .....	25
Figura 5 –	Espectros de impedância eletroquímica obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ a $298\pm 1\text{ K}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	28
Figura 6 –	Espectros de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com $5\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ de 1,2,4-triazolanilina a $298\pm 1\text{ K}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	30
Figura 7 –	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	32
Figura 8 –	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com 1,2,4-triazolanilina $1\times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	33
Figura 9 –	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com 1,2,4-triazolanilina $1\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	34
Figura 10 –	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com 1,2,4-triazolanilina $5\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) Nyquist, (b) Bode.....	35
Figura 11 –	Isotermas de Langmuir referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de $298\pm 1\text{ K}$ , no aço carbono 1020 em meio de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear.....	41
Figura 12 –	Isotermas de El-Awady referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de $298\pm 1\text{ K}$ , no aço carbono 1020 em meio de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear.....	44
Figura 13 –	Isotermas de Flory-Huggins referentes ao processo de adsorção da	

molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de  $298 \pm 1$  K, no aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear..... 45

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 –	Dados obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica linear a $1\text{mV s}^{-1}$ em meio de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ do aço carbono 1020 na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações a $298\pm 1\text{ K}$ ...	22
Tabela 2 –	Efeito da concentração da 1,2,4-triazolanilina em solução HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ no potencial de circuito aberto, na resistência a transferência de carga, na capacitância da dupla camada elétrica, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento após 30 minutos de imersão a $298\pm 1\text{ K}$ .....	26
Tabela 3 –	Efeito do tempo de imersão em solução HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de $0$ e $5\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ no potencial de circuito aberto, na resistência a transferência de carga, na capacitância da dupla camada elétrica, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento a $298\pm 1\text{ K}$ .....	31
Tabela 4 –	Efeito da temperatura no potencial de circuito aberto, na resistência da transferência de carga, valor da capacitância da dupla camada elétrica, eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e o grau de recobrimento na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ .....	36
Tabela 5 –	Efeito da concentração da 1,2,4-triazolanilina em solução HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ na perda de massa, na taxa de corrosão, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento após 30 minutos de imersão a $298\pm 1\text{ K}$ .....	39
Tabela 6 –	Efeito do tempo de imersão em solução HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ com 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de $0$ , $1\times 10^{-3}$ e $5\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ na perda de massa, na taxa de corrosão, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento a $298\pm 1\text{ K}$ .....	40
Tabela 7 –	Equações e coeficientes de correlação obtidos por regressão linear a partir das relações das isotermas de adsorção.....	42
Tabela 8 –	Parâmetros de adsorção obtidos das isotermas de Langmuir, El-Awady, Flory-Huggins para o aço carbono 1020 em meio de HCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ na presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações na temperatura de $298\pm 1\text{ K}$ .....	43

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>1.1</b>	<b>Inibidores de corrosão</b> .....	14
<b>1.2</b>	<b>Compostos Triazois</b> .....	15
<b>1.3</b>	<b>Objetivos</b> .....	17
<i>1.3.1</i>	<i>Objetivo geral</i> .....	17
<i>1.3.2</i>	<i>Objetivos específicos</i> .....	17
<b>2</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	18
<b>2.1</b>	<b>Célula eletroquímica</b> .....	18
<b>2.2</b>	<b>Composição das Soluções</b> .....	18
<b>2.3</b>	<b>Testes de corrosão</b> .....	18
<i>2.3.1</i>	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i> .....	18
<i>2.3.2</i>	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> .....	19
<i>2.3.3</i>	<i>Perda de Massa</i> .....	19
<b>2.4</b>	<b>Estudo de Adsorção</b> .....	20
<b>2.5</b>	<b>Instrumentação</b> .....	20
<b>3</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	21
<b>3.1</b>	<b>Polarização Potenciodinâmica Linear</b> .....	21
<b>3.2</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b> .....	24
<i>3.2.1</i>	<i>Ensaio de impedância eletroquímica variando a concentração da 1,2,4-triazolanilina na solução</i> .....	24
<i>3.2.2</i>	<i>Ensaio de impedância eletroquímica variando o tempo de imersão do aço carbono na solução</i> .....	28
<i>3.2.3</i>	<i>Ensaio de impedância eletroquímica variando a temperatura da solução de ataque</i> .....	31
<b>3.3</b>	<b>Perda de massa</b> .....	37
<i>3.3.1</i>	<i>Ensaio de perda de massa variando a concentração da 1,2,4-triazolanilina</i> .....	37
<i>3.3.2</i>	<i>Ensaio de perda de massa variando o tempo de imersão</i> .....	39
<b>3.4</b>	<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	40
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	49

## 1INTRODUÇÃO

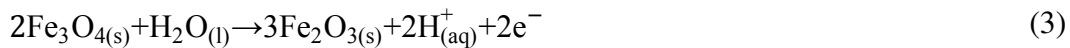
Materiais metálicos são de grande interesse para a indústria química, petroquímica, automobilística, naval, ferroviária, rodoviária e civil. O metal é utilizado há várias décadas devido às suas propriedades que o caracterizam: maleabilidade, ductibilidade, elevada condutividade térmica e elétrica.

Entretanto, devido à corrosão do metal, em certos ambientes, torna-se necessário o estudo de proteção desses metais contra a corrosão. Três importantes fatores podem ser citados para o estudo da corrosão: economia, segurança e conservação. Economicamente existe a necessidade de reduzir custos com a manutenção ou substituição de materiais corroídos. No setor de conservação e segurança pode haver comprometimento na construção civil e na operação de equipamentos indústrias causando problemas com consequências catastróficas em caldeiras, recipientes metálicos para produtos químicos tóxicos, pontes, grades, componentes de avião e equipamentos para usinas de energia nuclear. Como exemplo, no dia 11 de maio de 2016, durante uma partida de futebol, ocorreu a quebra de uma grade metálica no estádio do Morumbi, ocasionando a queda de 25 pessoas. O perito conclui que a causa foi corrosão das soldas presentes na grade. (1) Sabe-se que os produtos da corrosão metálica são mais estáveis que seus metais de origem, de forma que a corrosão metálica é um processo espontâneo. Portanto, devido ao grande uso do metal na indústria, torna-se extremamente importante o estudo da inibição ou redução da corrosão desse material, em que a relação do benefício gerado no controle da corrosão com custo provocado pela corrosão é fator dominante.

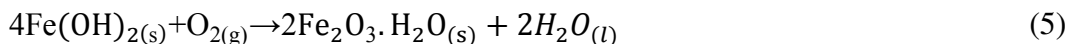
A região de interesse para elucidação do processo de corrosão é a interface eletrodo-solução. Ou seja, o estudo de inibição do processo de corrosão deve ser balizado na superfície metálica a ser protegida ou no meio corrosivo. Quando este está desairado, a reação de corrosão do metal está relacionada com a reação de redução de íons de hidrogênio, quando o processo de corrosão ocorre em meio aquoso ácido, ou com moléculas de água quando o processo de corrosão ocorre em meio neutro ou básico. Amin e Ibrahim (2) propuseram que a reação anódica do Fe é acompanhada pela reação catódica do íon de hidrogênio em meio ácido de acordo com a equação 1.



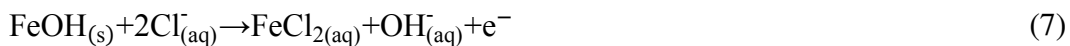
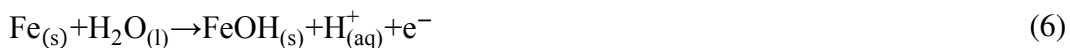
Kabulska e Flis(3) propõem que em meio básico o processo de oxidação do Fe pode gerar diferentes óxidos de ferro como apresentados nas equações 2 e 3.



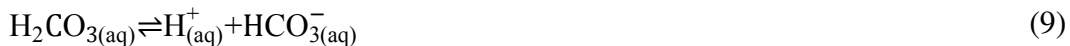
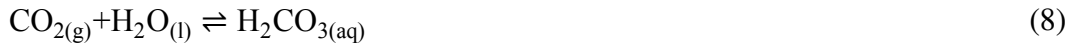
O produto de corrosão pode mudar de natureza na presença de gás oxigênio no meio corrosivo. O processo de redução do  $\text{O}_2$  na superfície metálica em meio aquoso produz íons hidroxilas que em meio alcalino proporciona a formação de hidróxidos de ferro, como mostrado na equação 4. Segundo Rosli(4), a presença de oxigênio em excesso, provoca a reação do hidróxido ferroso a óxido férrico hidratado (equação 5). A aderência e a porosidade da camada dos produtos de corrosão modificam com o tempo de exposição ao meio corrosivo devida a interação com outras espécies químicas presentes como cloreto, sulfatos, sulfetos, carbonatos.(5-9)



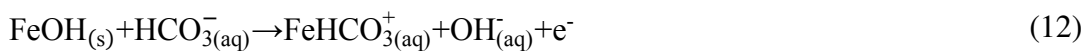
Burstein e Davies (5) propõem a formação de FeOH na superfície do eletrodo (equação 6). O grau de recobrimento da superfície por este hidróxido tende a unidade com o aumento do pH. No mesmo trabalho eles mostram que a presença de íons cloretos na solução torna o filme de FeOH instável produzindo  $\text{FeCl}_2$  que é solúvel (equação 7).



Íons carbonatos são produzidos em solução quando  $\text{CO}_2$  está presente (equações 8 a 10). O processo de corrosão aumenta a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. Isso favorece a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  na superfície de acordo com a equação 11. Segundo Gao e colaboradores (6) e Islam e colaboradores (7) a presença de  $\text{FeCO}_3$  pode promover a proteção da corrosão reduzindo a taxa de corrosão. Isso porque o filme de  $\text{FeCO}_3$  exerce influência na penetração da solução até a matriz metálica.



Assim, como o cloreto, o íon bicarbonato provoca a dissolução do FeOH. O íon  $\text{Fe}^{2+}$  forma complexo com bicarbonato. O processo de dissolução do hidróxido de ferro causado pelo cloreto (equação 7) e pelo bicarbonato (equação 12) acentuam o processo de corrosão do metal. (5,8)



O produto formado na corrosão do aço na presença do  $\text{H}_2\text{S}$  é dependente do pH. As equações 13 a 15 mostram a influência da presença do  $\text{HS}^-$  proveniente do  $\text{H}_2\text{S}$  e do pH. O  $\text{HS}^-$  complexa com o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , proporcionando instabilidade ao íon e acentuando a corrosão. Entretanto, na presença de íons hidroxilas a precipitação de FeS é favorecida. (9)



Tendo em vista que a elucidação da corrosão e/ou de inibição da mesma depende da disponibilidade dos sítios catódicos e anódicos ao meio corrosivo, a maioria dos métodos de combate a corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essa barreira pode ser constituída de inibidores que são injetados no meio corrosivo continuamente, ou periodicamente, dependendo da condição do ambiente que se encontra o metal. Adicionalmente, essa barreira deverá ser eficiente na proteção de metais bem como de ligas metálicas com as quais o ambiente agressivo entrar em contato, garantindo um limite de taxa de corrosão que não implique em dano significativo aos componentes metálicos que integram a estrutura metálica.

## 1.1 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são compostos químicos que, quando presentes no meio corrosivo do metal, apresentam a função de diminuir a taxa de corrosão afetando as reações essenciais no processo de corrosão: reações catódicas e anódicas. As vantagens quanto a utilização de inibidores de corrosão está na facilidade de aplicação, baixa concentração requerida e aplicação *in-situ* sem provocar problemas no processo industrial. As desvantagens podem ser relacionadas a aplicação periódica dos inibidores no meio corrosivo, o custo de alguns compostos e a toxicidade de alguns.(10)

A atuação do composto como inibidor de corrosão apresenta diferentes mecanismos. Segundo Deyab e colaboradores (11) o processo de inibição pode ocorrer por (a) adsorção na superfície do metal e assim formar um filme de proteção; (b) formação de um filme de óxido que proteja a superfície metálica; e (c) reagindo com a espécie corrosiva presente no meio aquoso.

A eficiência de inibição do composto depende da composição química da superfície metálica e do meio agressivo. (12) Isso está relacionado também à composição química do inibidor de corrosão. Eles podem ser classificados quanto a composição química como inibidores inorgânicos ou orgânicos.(13) Os inibidores inorgânicos são utilizados como alternativa aos inibidores orgânicos por causa possibilidade da degradação dos compostos orgânicos com o tempo e a temperatura. Diferentes compostos inorgânicos são avaliados como inibidores de corrosão: Fosfitos (11,14), molibdato, nitrito, zinco (15,16), compostos a base de Ce (17,18), tungstato, cromatos. (19)

Os inibidores orgânicos atuam na proteção do metal por meio de adsorção na superfície metálica, formando uma barreira capaz de provocar a inibição da corrosão do metal em meio corrosivo. Moléculas que exibem forte afinidade com o metal são compostos com boa eficiência de inibição da corrosão. A estrutura molecular, os átomos presentes e o tamanho da molécula orgânica são parâmetros importantes na escolha do inibidor. (20) O inibidor orgânico deve conter em sua estrutura molecular características que possibilitem uma boa adsorção a superfície do metal a ser protegido.

Alta eletronegatividade encontrada em elementos como nitrogênio, enxofre, oxigênio aumentam a capacidade de adsorção da molécula na superfície do metal. (21) Outro fator também de grande relevância é a presença de elétrons livres e elétrons  $\pi$ , que desempenham um papel importante na adsorção do inibidor em superfícies metálicas. Quando essas duas características se combinam, a ação de inibição da corrosão metálica pode ser



observada com maior eficiência. (22,23) Aminas, aldeídos, ácidos carboxílicos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acilênicos são bons exemplos de inibidores orgânicos. (24-26) Essas moléculas podem adsorver quimicamente e/ou fisicamente na superfície metálica e obstruir a superfície para o contato com os agentes corrosivos. (27-30)

## 1.2 Compostos Triazois

Compostos orgânicos bastante analisados como inibidores de corrosão de metais são os derivados do triazol. (31-36) A estrutura básica do triazol possui um anel de cinco membros: dois carbonos e três nitrogênios. A diferença entre os derivados está no tipo de substituintes ligados aos membros do anel. Esses compostos apresentam atividades biológicas como antiviral, bactericida e fúngico. (32,33) Esses compostos são também conhecidos como bases de Schiff e apresentam alta eficiência de inibição por causa da presença do grupo azometina ( $-C=N-$ ) na estrutura molecular. (34,37)

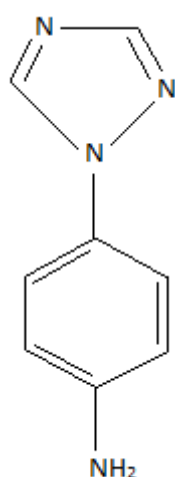
Mert e colaboradores (33) realizaram uma investigação experimental e teórica do composto 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol como inibidor de corrosão do aço carbono em meio de HCl  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . A concentração do inibidor variou de 0 a  $10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ . As análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram aumento na resistência a transferência de carga de  $19,68 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  para  $895,57 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , após uma hora imersão, com o aumento da concentração do inibidor. As análises por curvas de polarização linear mostraram deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres, de  $-0,403 \text{ mV}$  para  $-0,295 \text{ mV vs Ag/AgCl/Cl}^-$ , e diminuição das densidades de corrente com o aumento da concentração do inibidor. Os autores classificaram o composto como inibidor anódico bloqueando os sítios anódicos sobre a superfície do aço carbono. Para ambas as técnicas a eficiência de inibição máxima obtida foi de 97%. Foi proposto no trabalho que a molécula obedece a isoterma de adsorção de Langmuir. A energia livre de adsorção foi determinada pelos autores,  $-31,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como base nesse valor foi proposto que a adsorção da molécula com a superfície metálica é mista, física e química.

Musa e colaboradores (38) estudaram uma molécula semelhante, a 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-5-tiol, como inibidor de corrosão do aço doce em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . A concentração do inibidor variou de 0 a  $0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ . As análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram aumento na resistência a transferência de carga de aproximadamente  $10,00 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  para  $300,00 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , após meia hora

de imersão, com o aumento da concentração do inibidor. As análises por curvas de polarização linear mostraram deslocamento do potencial de corrosão de 50 mV vs eletrodo de calomelano saturado, para valores mais nobres, e diminuição das densidades de corrente com o aumento da concentração do inibidor. Os autores propuseram que o efeito energético no inibidor é maior que o efeito de bloqueio da superfície metálica. Isso justifica a variação do potencial de corrosão. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostrou que a eficiência de inibição apresentou valor máximo de 99 %. Foi proposto que a molécula obedece a isoterma de adsorção de Langmiur. A energia livre de adsorção variou de  $-42,45 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $-36,79 \text{ kJ mol}^{-1}$  com o aumento da temperatura de  $30^\circ \text{ C}$  para  $60^\circ \text{ C}$ . Isso indicou mudança na natureza da adsorção com o aumento da temperatura, de interação química para interação física.

A molécula 1,2,4-triazolanilina, substância orgânica de fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$  (Figura 1), pode apresentar eficiência na inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido, haja vista que a mesma apresenta estrutura molecular semelhante as citadas antes.

Figura 1 – Estrutura molecular da molécula orgânica 1,2,4-triazolanilina



Fonte: Produção do próprio autor

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 *Objetivo Geral*

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do composto orgânico 1,2,4-triazolanilina na ação inibidora da corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, por meio de técnicas eletroquímicas e de perda de massa.

### 1.3.2 *Objetivos Específicos*

- a) Avaliar os efeitos da concentração do inibidor, tempo imersão no meio corrosivo e temperatura da solução na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 (aço com 0,18% a 0,23% de carbono, segundo a ABNT NBR NM 87) por meio das técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- b) Avaliar o processo de adsorção utilizando modelos de isotermas de adsorção;
- c) Analisar a eficiência do inibidor por meio de análises de perda de massa do metal;

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Célula Eletroquímica

Nos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional em vidro, com capacidade de 40 mL, com tampa em Teflon<sup>®</sup> e três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) foram utilizados.

Como eletrodo de trabalho, foram usadas peças cilíndricas de aço carbono 1020 com área exposta de 2 cm<sup>2</sup> conectada a um fio de cobre para contato elétrico. A parte não exposta do eletrodo de trabalho foi revestida de resina epóxi.

As superfícies dos eletrodos de trabalho passaram por tratamento mecânico. Em um primeiro momento foram polidos com lixas granulométricas de numeração 100, 400 e 600, seguido pelo desengraxe em NaOH 10% m/v, lavagem, ativação em HCl 10% v/v e novamente lavagem com água destilada e purificada pelo sistema Mille-Q (Millipore Corporation). Como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de platina com área de 2,2 cm<sup>2</sup> e como eletrodo de referência usou-se eletrodo de Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> em solução saturada de cloreto de potássio. Esta célula eletroquímica de três eletrodos foi usada para ensaios de PPL a de EIE.

### 2.2 Composição das Soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e com reagentes de pureza analítica de procedência Vetec Química Fina Ltda e Sigma Aldrich. A solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> foi utilizada como meio corrosivo. As soluções de ataque com a presença do inibidor foram preparadas por diluição a partir de solução estoque de 1,2,4-triazolanilina de concentração 1×10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> e HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. As concentrações das soluções obtidas por diluição e utilizadas no estudo de inibição de corrosão do aço carbono 1020 foram 5×10<sup>-5</sup>, 1×10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

## 2.3 Testes de corrosão

### 2.3.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração do inibidor nos potenciais de corrosão, nas densidades de corrente catódica e anódicas, PPLs foram realizadas em HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 5×10<sup>-5</sup>, 1×10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, entre -0,7 V e -0,1 V a 1 mV s<sup>-1</sup>. As PPLs foram obtidas após 30 minutos de imersão do eletrodo de aço carbono 1020 no meio corrosivo a 298 K na ausência e presença do inibidor.

### 2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises por EIE foram obtidas após 30 minutos de imersão em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 5×10<sup>-5</sup>, 1×10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> para avaliar o efeito da concentração do inibidor.

Com a finalidade de avaliar o efeito do tempo de imersão, análises por EIE foram obtidas após 30, 70, 110, 150 e 180 minutos de imersão em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

No intuito de analisar o efeito da temperatura na inibição da corrosão do aço carbono pela molécula 1,2,4-triazolanilina, as análises por EIE foram obtidas após 30 minutos de imersão em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 1×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, nas temperaturas de 298, 308, 318 e 338 K. Todas as análises foram realizadas sob perturbação no potencial de circuito aberto com frequência entre 10 kHz e 4 mHz e amplitude senoidal de 10 mV.

### 2.3.3 Perda de Massa

Os corpos de prova para o ensaio de perda de massa foram peças cilíndricas de aço carbono 1020 com dimensões de diâmetro de 1,9 cm e altura de 0,50 cm. As peças foram polidas mecanicamente com lixas 100, 400, 600 e 1200, semelhantemente à superfície metálica utilizada nos ensaios eletroquímicos, até obter uma superfície lisa e plana nas duas faces do corpo cilíndrico. Posteriormente todas as peças foram pesadas. Foram realizados estudos de concentração do inibidor e tempo de imersão no meio corrosivo. As análises de

perda de massa por variação de concentração foram obtidas após 30 minutos de imersão em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . As análises de perda de massa com o tempo de imersão foram executadas com tempos de 30, 70, 110, 150 e 180 minutos de imersão em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Todas as peças, após a imersão foram pesadas novamente e tratadas com solução de Clark (HCl concentrado +  $50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{SnCl}_2$  +  $20 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) para retirar produtos de corrosão remanescentes na superfície da peça, a fim de obter a massa perdida.

## 2.4 Estudo de Adsorção

Com o objetivo de elucidar o processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina na superfície do aço carbono 1020, os resultados calculados como grau de recobrimento ( $\theta$ ), foram utilizados para obtenção de isoterma de adsorção e assim observar o melhor ajuste. As isotermas de adsorção analisadas foram a de Langmuir, El-Awady e Flory-Huggins. As constantes de adsorção e a energia de adsorção foram calculadas a partir das isotermas utilizadas.

## 2.5 Instrumentação

Os equipamentos utilizados foram:

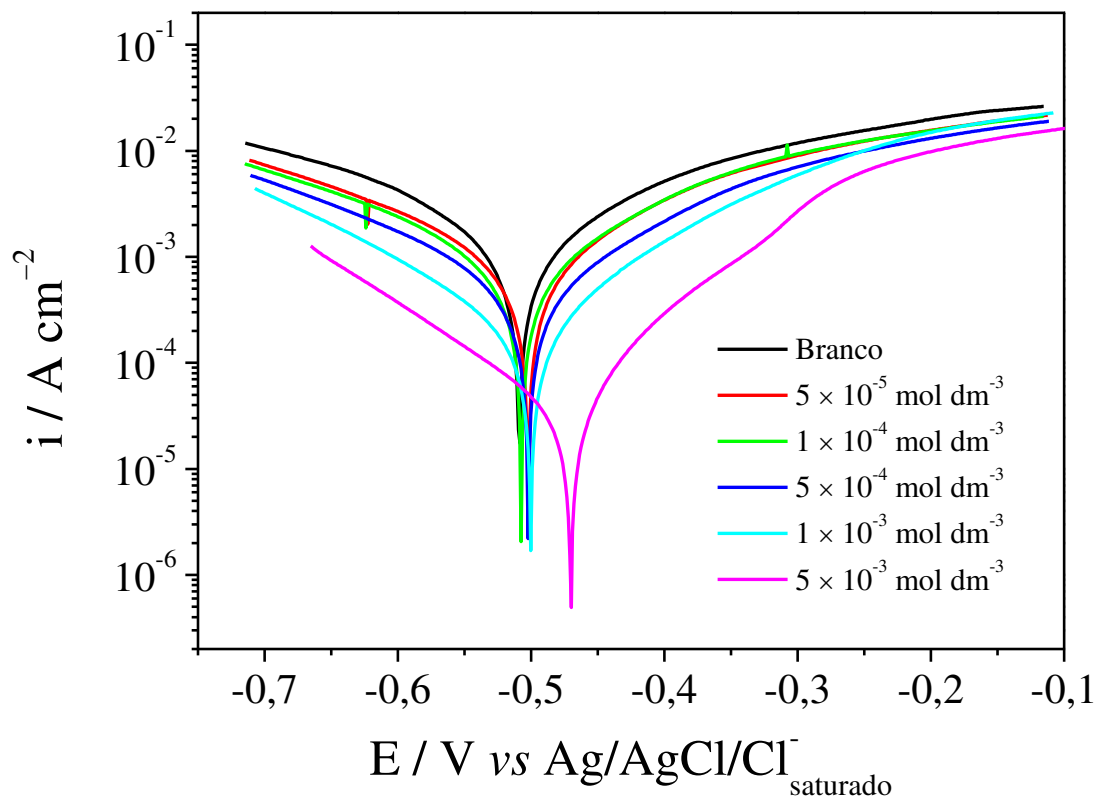
- Balança analítica modelo 410 (Kern®);
- Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) e o PGSTAT128N (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) conectado a computador, utilizando o programa NOVA versão 1.11.1;
- Para o ajuste e manutenção da temperatura das soluções no período dos ensaios foi utilizado banho ultratermostático CIENLAB.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

Com o objetivo de avaliar a cinética das reações catódicas e anódicas, Curvas de Polarização Potenciodinâmica Lineares, CPPLs, foram executadas. A Figura 2 apresenta as CPPLs obtidos a  $1\text{ mV s}^{-1}$  do aço carbono 1020 após 30 min de imersão em solução de HCl  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ , na ausência e na presença de inibidor, em diferentes concentrações a  $298\text{ K}$ .

Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica linear a  $1\text{ mV s}^{-1}$  em meio de HCl  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$  do aço carbono 1020 na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações a  $298\pm 1\text{ K}$



Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se leve deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) do aço carbono 1020 para valores mais positivos, não mais que  $10\text{ mV}$ , quando a concentração da 1,2,4-triazolanilina aumenta até  $1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ . Quando a concentração do inibidor foi  $5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  um maior deslocamento no  $E_{\text{corr}}$  é observado, aproximadamente em  $30\text{ mV}$  na

direção de potenciais menos negativos. Independente da concentração do inibidor uma diminuição no valor na densidade de corrente catódica e anódicas foram observada. Isso indica que a 1,2,4-triazolanilina atua como inibidor misto, ou seja, a molécula proporciona inibição tanto das reações anódicas (oxidação do aço carbono) como das reações catódicas (redução do hidrogênio e do oxigênio) sobre a superfície metálica. (39) Entretanto, o valor do  $E_{\text{corr}}$  desloca para valores anódicos revelando que o inibidor predominantemente afeta as reações anódicas.

Segundo Saranya e colaboradores (22), a adsorção do inibidor pode afetar a corrosão da superfície metálica de duas formas: (i) diminuindo a área disponível para as reações anódicas e catódicas (efeito de bloqueio geométrico); (ii) modificando a energia de ativação das reações anódicas e catódicas (efeito energético). Quando o efeito de bloqueio geométrico é mais forte que o efeito energético, modificações no potencial de corrosão não são observadas. Dessa forma, o efeito de bloqueio geométrico foi mais forte que o efeito energético quando a concentração da molécula 1,2,4-triazolanilina variou na faixa de  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  a  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . O inibidor atua apenas impedindo a transferência de massa e carga referente as reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-solução. Quando a concentração da molecula foi  $5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  o efeito energético foi mais acentuado que o efeito de bloquei geométrico já que o  $E_{\text{corr}}$  sofreu variação de  $-500$  mV para  $-470$  mV.

Os parâmetros eletroquímicos cinéticos como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), resistência a polarização ( $R_p$ ), inclinações de Tafel catódica ( $\beta_c$ ) e anódica ( $\beta_a$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica linear a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  do aço carbono 1020 na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações a  $298 \pm 1 \text{ K}$

Concentração/ mol $\text{dm}^{-3}$	$-E_{\text{corr}} /$ mV	$R_p /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$-\beta_c /$ mV $\text{dec}^{-1}$	$\beta_a /$ mV $\text{dec}^{-1}$	$i_{\text{corr}} /$ mA $\text{cm}^2$	$\eta /$ %	$\theta$
Branco	508,40	24,60	120,00	119,00	1,10	-	-
$5 \times 10^{-5}$	502,01	39,50	127,00	114,00	0,61	44,50	0,44
$1 \times 10^{-4}$	507,50	43,60	128,00	115,00	0,60	45,50	0,45
$5 \times 10^{-4}$	502,32	67,50	125,00	115,00	0,40	63,60	0,63
$1 \times 10^{-3}$	500,20	124,10	114,00	100,00	0,20	81,80	0,81
$5 \times 10^{-3}$	470,00	514,14	110,00	74,00	0,04	96,36	0,96

Fonte: Produção do próprio autor



Os valores de  $R_p$  foram obtidos de acordo com a equação 16, em que A representa a área do eletrodo, dE a variação do potencial e dI a variação da corrente próxima do potencial de corrosão (40). As inclinações de Tafel foram obtidas pela aplicação do método de extrapolação de Tafel nas curvas de polarização da Figura 2. A densidade de corrente de corrosão foi obtida a partir da equação de Stern-Geary, equação 17.

$$R_p = A \left( \frac{dE}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (16)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p} \quad (17)$$

Os valores de resistência a polarização aumentaram com a concentração do inibidor na solução. Isso indica um maior efeito de inibição da corrosão do aço carbono 1020, em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> pela molécula 1,2,4-triazolanilina.

Uma possível variação nos valores da inclinação de Tafel catódica pode indicar que o mecanismo de redução do hidrogênio é afetado. (41) Entretanto, no presente trabalho não foram observadas modificações acentuadas nos valores das inclinações de Tafel catódicas. Nas duas concentrações mais elevadas foram observadas variações relativamente acentuadas nas inclinações de Tafel anódicas. Essa variação está relacionada a adsorção mais acentuada de íons cloreto ou do inibidor na superfície do metal. (41) Esse resultado corrobora com a discussão da ausência da variação do potencial de corrosão no intervalo de concentração de 5×10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> a 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Quando a ação de inibição não provoca mudanças nos valores das inclinações de Tafel indica que a molécula atua apenas bloqueando os sítios ativos da superfície metálica sem modificação do mecanismo das reações envolvidas no processo de corrosão. (42)

A densidade de corrente de corrosão também diminui com o aumento da concentração do inibidor, o que refletiu no aumento da eficiência de inibição da corrosão do aço carbono até 96,36%. O efeito de bloqueio geométrico está relacionando ao maior grau de recobrimento com o aumento da concentração da 1,2,4-triazolanilina na solução. As equações 18 e 19 mostram o cálculo da eficiência de inibição ( $\eta$ ) e o grau de recobrimento ( $\theta$ ) em função da densidade de corrente de corrosão na ausência ( $i_{\text{corr}}^0$ ) e na presença ( $i_{\text{corr}}$ ) do inibidor. (43)

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (18)$$

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \quad (19)$$

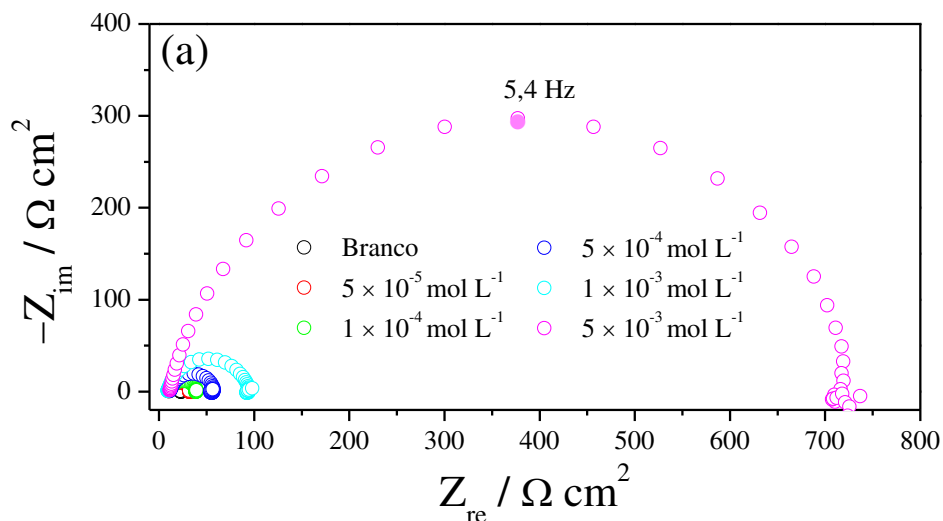
### 3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

No presente trabalho, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados considerando diferentes efeitos: concentração da 1,2,4-triazolanilina, tempo de imersão e temperatura na solução.

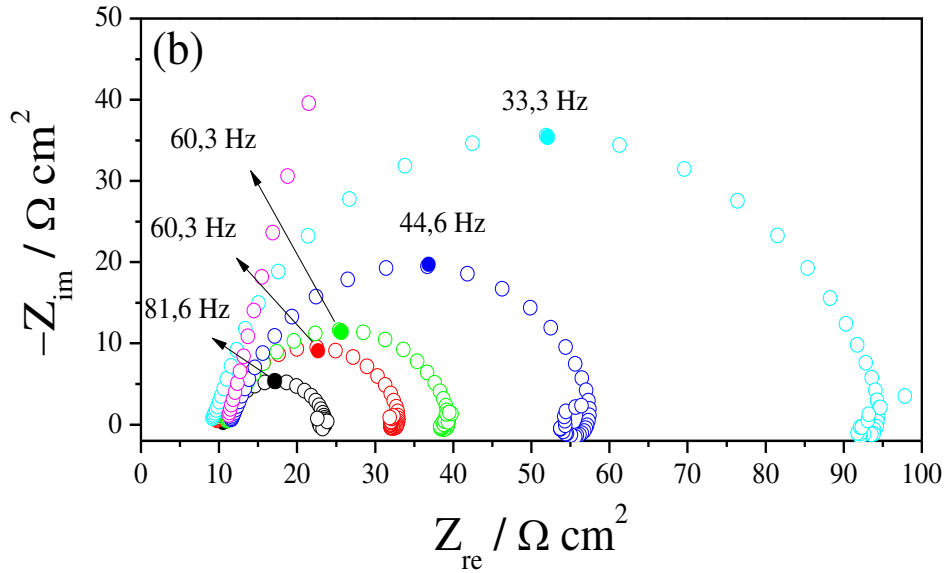
#### 3.2.1 Ensaios de impedância eletroquímica variando a concentração da 1,2,4-triazolanilina

As Figuras 3 e 4 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações. Os dados foram obtidos após 30 minutos de imersão a 298±1 K.

Figura 3 – Espectros de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e presença do inibidor, em diferentes concentrações e a 298±1 K: (a) sem ampliação (b) com ampliação

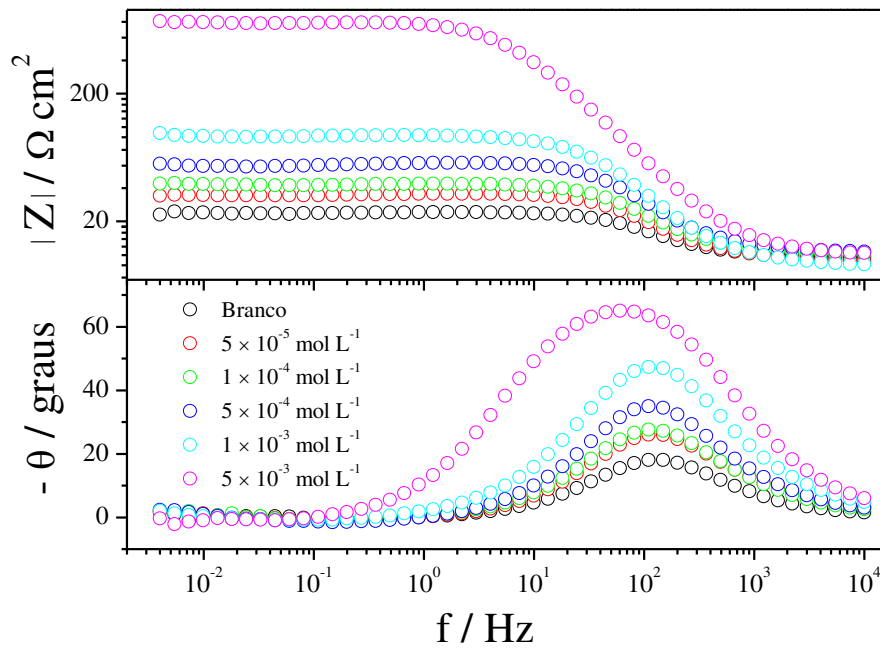


Continuação: Figura 3 – Espectros de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações a 298±1 K: (a) sem ampliação (b) com ampliação



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4 – Espectros de impedância eletroquímica (Bode) obtidos após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações a 298±1 K



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 2 apresenta os valores de potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ) obtidos após 30 minutos de imersão. Apenas na concentração mais alta observou-se modificação acentuada

de mais de 100 mV no valor do  $E_{OCP}$ . Esse resultado corrobora com os resultados relacionados aos  $E_{corr}$ , refletindo um diferencial no processo de inibição da corrosão do aço carbono 1020 pela molécula 1,2,4-triazolanilina na concentração  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Duas constantes de tempo foram observadas independente da concentração do inibidor, um arco capacitivo em altas frequências e intermediárias e um arco indutivo em baixas frequências. Isso indica apenas um processo de transferência de carga e um processo de adsorção. A presença do arco indutivo, em baixas frequências, pode ser atribuída ao processo de relaxação obtido da adsorção das espécies de cloreto, assim como das moléculas de 1,2,4-triazolanilina na superfície do eletrodo de aço carbono. (44)

O aumento do diâmetro dos semicírculos dos espectros de impedância, à medida que aumentou a concentração do inibidor de corrosão do aço carbono, demonstrou aumento na resistência transferência de carga ( $R_t$ ). Isso condiz com a ideia de maior adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina no aço carbono 1020 com o aumento da concentração molar. Novamente a concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  proporcionou acentuado aumento no parâmetro analisado, pois a  $R_t$  aumentou de  $90,96 \Omega \text{ cm}^2$  para  $735,10 \Omega \text{ cm}^2$  na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Os valores de resistência a transferência de carga estão apresentados da Tabela 2.

Tabela 2 – Efeito da concentração da 1,2,4-triazolanilina em solução HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  no potencial de circuito aberto, na resistência a transferência de carga, na capacitância da dupla camada elétrica, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento após 30 minutos de imersão a  $298 \pm 1 \text{ K}$

Concentração / $\text{mol dm}^{-3}$	$-E_{OCP} /$ mV	$R_{ct} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} /$ $\mu\text{Fcm}^2$	$\eta' /$ %	$\theta'$
0	503	13,86	140,71	-	-
$5 \times 10^{-5}$	516	23,62	111,76	41,24	0,41
$1 \times 10^{-4}$	515	30,02	87,92	53,82	0,54
$5 \times 10^{-4}$	514	45,25	78,86	69,34	0,69
$1 \times 10^{-3}$	511	90,96	52,54	84,74	0,85
$5 \times 10^{-3}$	476	735,10	40,10	98,11	0,98

Fonte: Produção do próprio autor

Os valores das frequências características ( $f_{MAX}$ ) das constantes de tempo foram apresentadas nos Nyquists (Figura 3). Os valores das frequências diminuem com o aumento da concentração do inibidor no meio, caracterizando processos de transferência de carga mais lentos. Os arcos não apresentam semicírculos perfeitos por causa da rugosidade e/ou falta de homogeneidade da superfície. (45) Entretanto, considerando que a interface eletrodo/solução apresenta comportamento de um capacitor ideal, é possível obter de forma qualitativa a capacitância da dupla camada-elétrica ( $C_{dl}$ ) a partir da equação 20. (44,46,47) Na Tabela 2 estão apresentados os valores de capacitância. Observou-se que com o aumento da concentração do inibidor, o valor da mesma diminuiu. Tawfik (42) e Wang e colaboradores (48) relacionam esse resultado a diminuição da constante dielétrica e/ou ao aumento da espessura da dupla camada elétrica. Isso ocorre por causa da adsorção das moléculas orgânicas na superfície do metal.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{tc} f_{MAX}} \quad (20)$$

A eficiência de inibição ( $\eta'$ ) e o grau de recobrimento ( $\theta'$ ) podem ser calculados de acordo com as equações 21 e 22, respectivamente, (49) utilizando os valores de resistência de transferência de carga obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência ( $R_{tc}^0$ ) e na presença do inibidor 1,2,4-triazolanilina ( $R_{tc}$ ). A Tabela 2 mostra os valores de eficiência de inibição da corrosão e o grau de recobrimento do aço carbono 1020 nas soluções com diferentes concentrações de 1,2,4-triazolanilina. Os valores de eficiência de inibição e de grau de recobrimento obtidos a partir das densidades de corrente de corrosão (Tabela 1) e das resistências a transferência de carga (Tabela 2) apresentaram boa relação.

$$\eta' = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \times 100 \quad (21)$$

$$\theta' = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad (22)$$

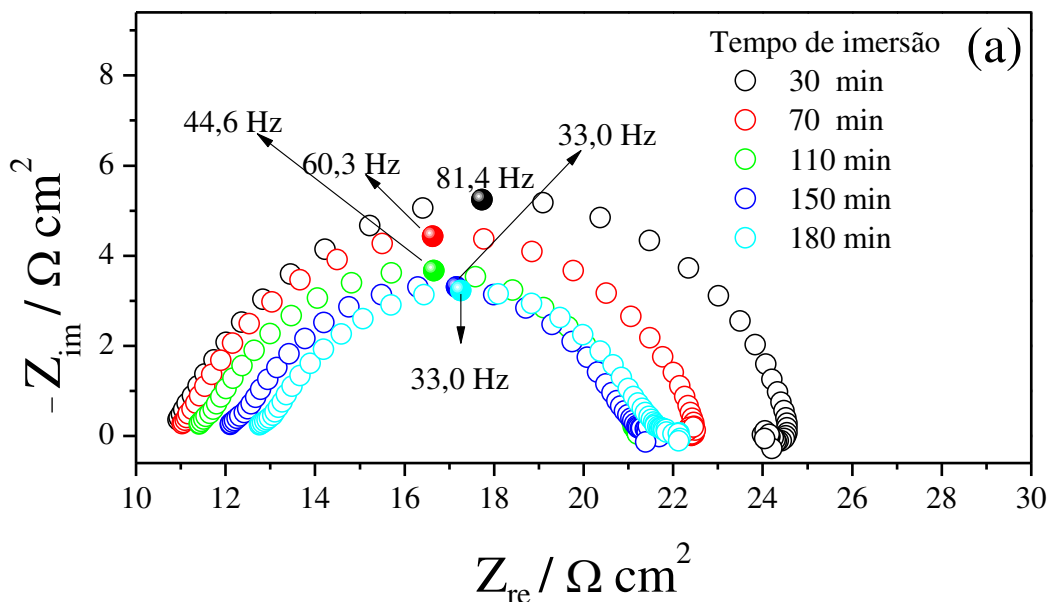
Os espectros de impedância Bode (Figura 4) também apresentaram resultados condizentes com o que foi já discutido. O módulo da impedância aumentou de  $22,6 \Omega \text{ cm}^2$  para  $736 \Omega \text{ cm}^2$  quando a concentração da 1,2,4-triazolanilina variou do branco para  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Para a mesma variação de concentração o ângulo de fase ( $\theta$ ) máxima tornou-se mais negativa de  $-18,3^\circ$  para  $-65,1^\circ$ . Quanto mais negativo for o ângulo de fase, maior

capacitância do processo eletroquímico. (50) Valores positivos no ângulo de fase foram observados em baixas frequência. Isso caracteriza o processo de adsorção. Os dados apresentados pelos espectros de impedância Bode confirmam que os valores obtidos de capacitância, de acordo com a equação 20, só podem ser considerados de forma qualitativa, pois um valor de inclinação igual a  $-1$  ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ) e um máximo do ângulo de fase igual a  $-90^\circ$  não foram observados. (51)

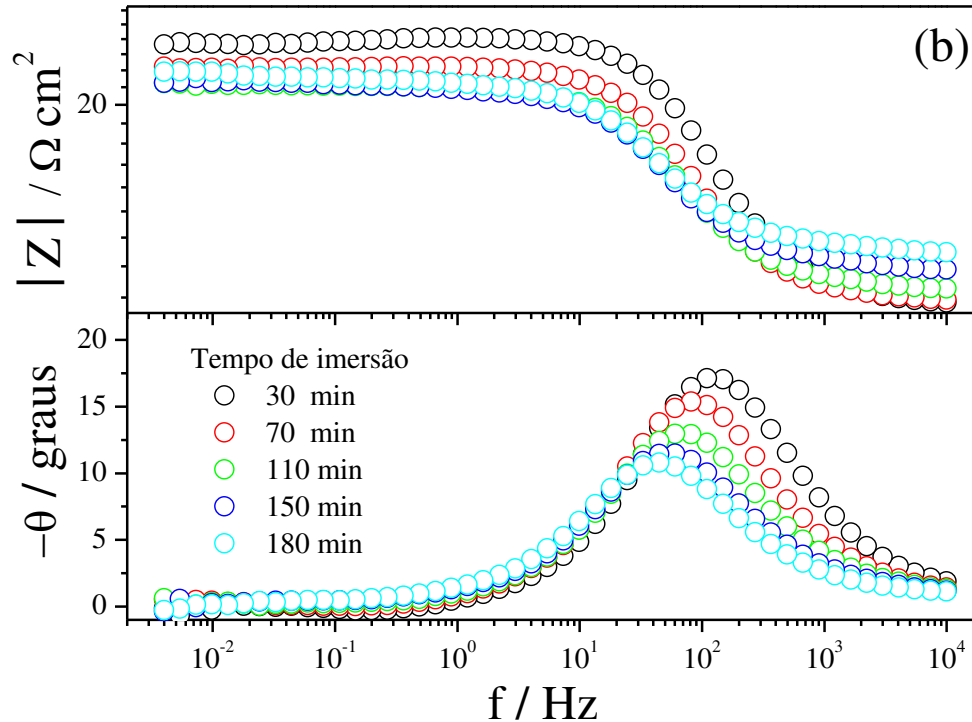
### 3.2.2 Ensaios de impedância eletroquímica variando o tempo de imersão do aço carbono na solução

O tempo de imersão no meio corrosivo, na ausência e presença de  $5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  do inibidor 1,2,4-triazolanilina, foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 5 mostra os espectros de impedância obtidos após a imersão do aço carbono 1020 em HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  em diferentes tempos de imersão: 30, 70, 110, 150 e 180 minutos.

Figura 5 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $298 \pm 1 \text{ K}$ . (a) Nyquist, (b) Bode



Continuação: Figura 5 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> a 298±1 K. (a) Nyquist, (b) Bode



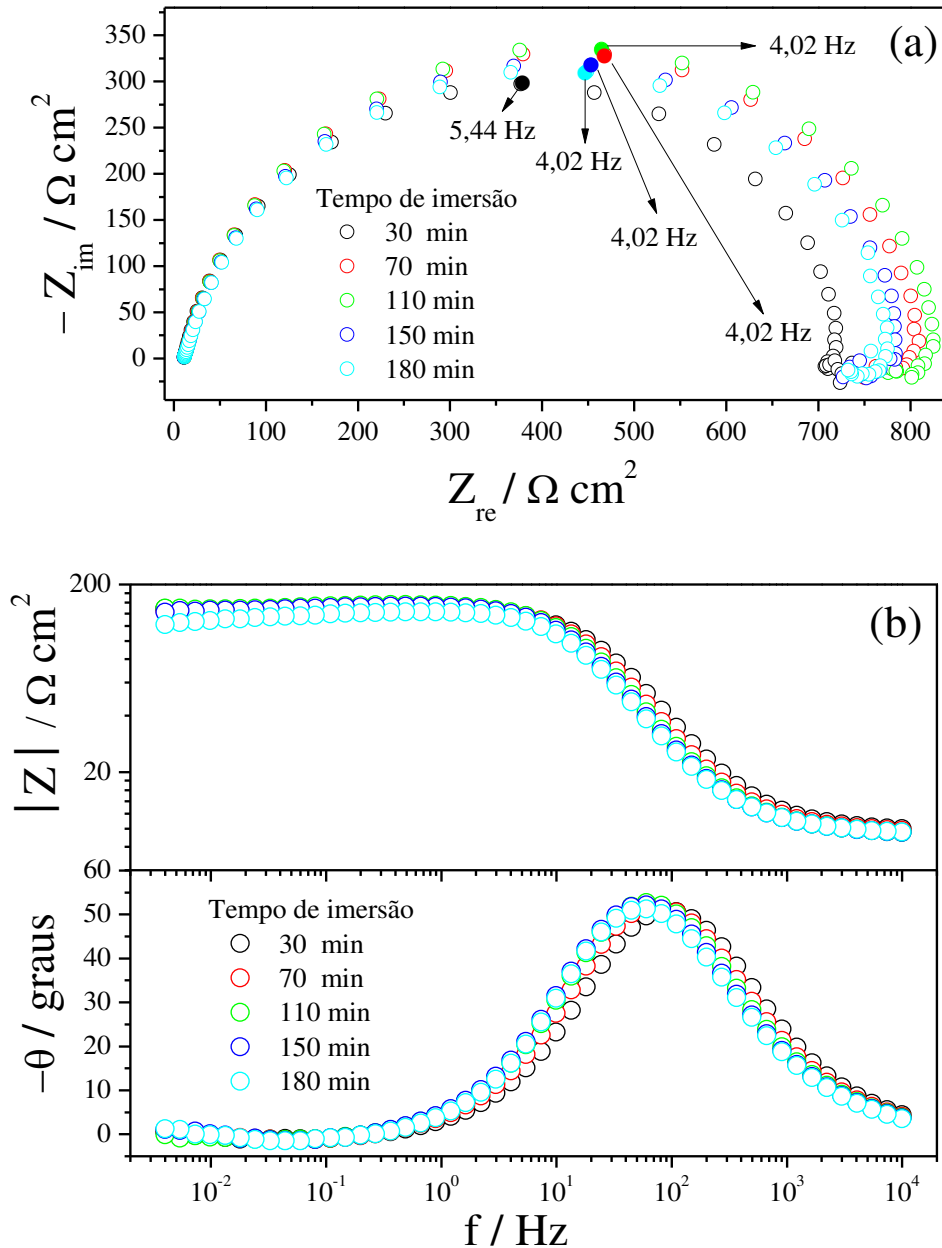
Fonte: Produção do próprio autor

Os resultados mostraram que o tempo de imersão não influenciou nos valores de transferência de carga, módulo da impedância e do ângulo de fase consideravelmente quando comparado ao efeito da concentração. A Tabela 3 apresenta os dados de resistência a transferência de carga e de capacitância obtidos pela equação 20. Os valores de capacitância da dupla camada elétrica aumentaram com o tempo de imersão. As características da dupla camada elétrica mudaram com o tempo de exposição ao meio. Isso pode estar relacionado ao aumento da taxa de dissolução com o tempo de imersão.

A Figuras 6 mostra os espectros de impedância obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> de 1,2,4-triazolanilina. Os resultados mostraram que o tempo de imersão também não influencia nos valores de transferência de carga, módulo da impedância e do ângulo de fase. A Tabela 3 apresenta os dados de resistência a transferência de carga, de capacitância, da eficiência de inibição e grau de recobrimento calculados de acordo com as equações 20, 21 e 22, respectivamente. Os resultados também mostraram que a eficiência de inibição e o grau de recobrimento praticamente não sofreram influência com o tempo de imersão na concentração

estudada. Isso garante que o tempo de 30 minutos é suficiente para atingir o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção do inibidor sobre a superfície metálica.

Figura 6 – Espectros de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após diferentes tempos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  com  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de 1,2,4-triazolanilina a  $298 \pm 1 \text{ K}$ . (a) Nyquist, (b) Bode



Fonte: Produção do próprio autor



Tabela 3 – Efeito do tempo de imersão em solução HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 0 e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> no potencial de circuito aberto, na resistência a transferência de carga, na capacitância da dupla camada elétrica, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento a 298±1 K

Concentração / mol dm <sup>-3</sup>	Tempo de imersão / min	-E <sub>OCP</sub> / mV	R <sub>t</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	C <sub>dl</sub> / μF cm <sup>2</sup>	η / %	θ
Branco	30	517	13,78	141,89	-	-
	70	511	11,44	230,71	-	-
	110	507	9,54	374,06	-	-
	150	506	8,68	555,63	-	-
	180	505	8,56	563,42	-	-
5×10 <sup>-3</sup>	30	476	735,08	40,10	98,11	0,98
	70	477	805,26	49,16	98,29	0,98
	110	482	817,96	48,40	98,31	0,98
	150	484	787,24	50,29	98,24	0,98
	180	486	787,70	50,26	98,25	0,98

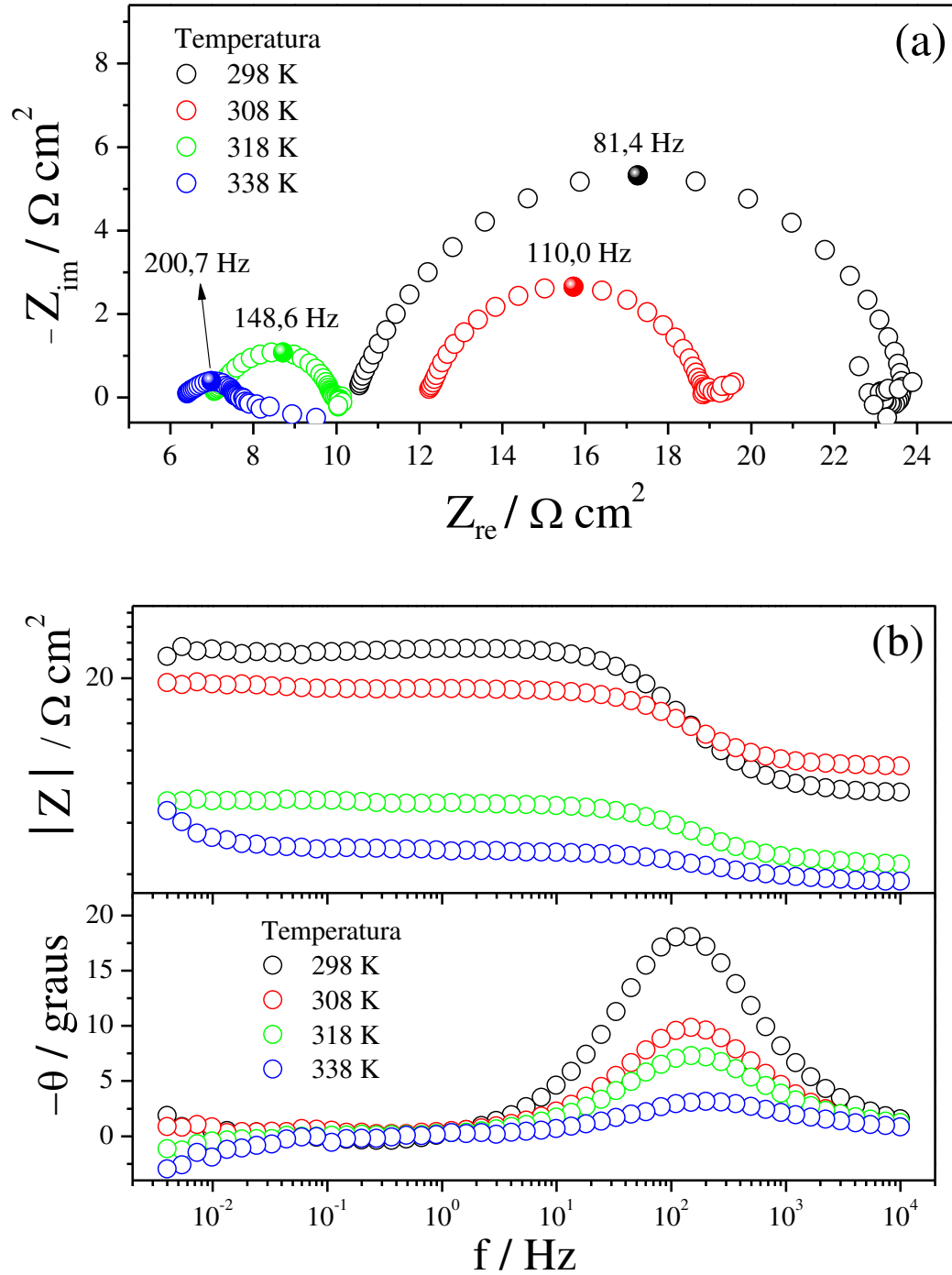
Fonte: Produção do próprio autor

### 3.2.3 Ensaios de impedância eletroquímica variando a temperatura da solução de ataque

A fim de avaliar a influência da temperatura na inibição da corrosão do aço 1020 pela molécula 1,2,4-triazolanilina, análises por EIE foram executadas em diferentes temperaturas variando de 298 K a 338 K. As concentrações da 1,2,4-triazolanilina de análises foram 1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>, 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. O tempo de imersão no meio corrosivo foi de 30 minutos antes das análises por EIE.

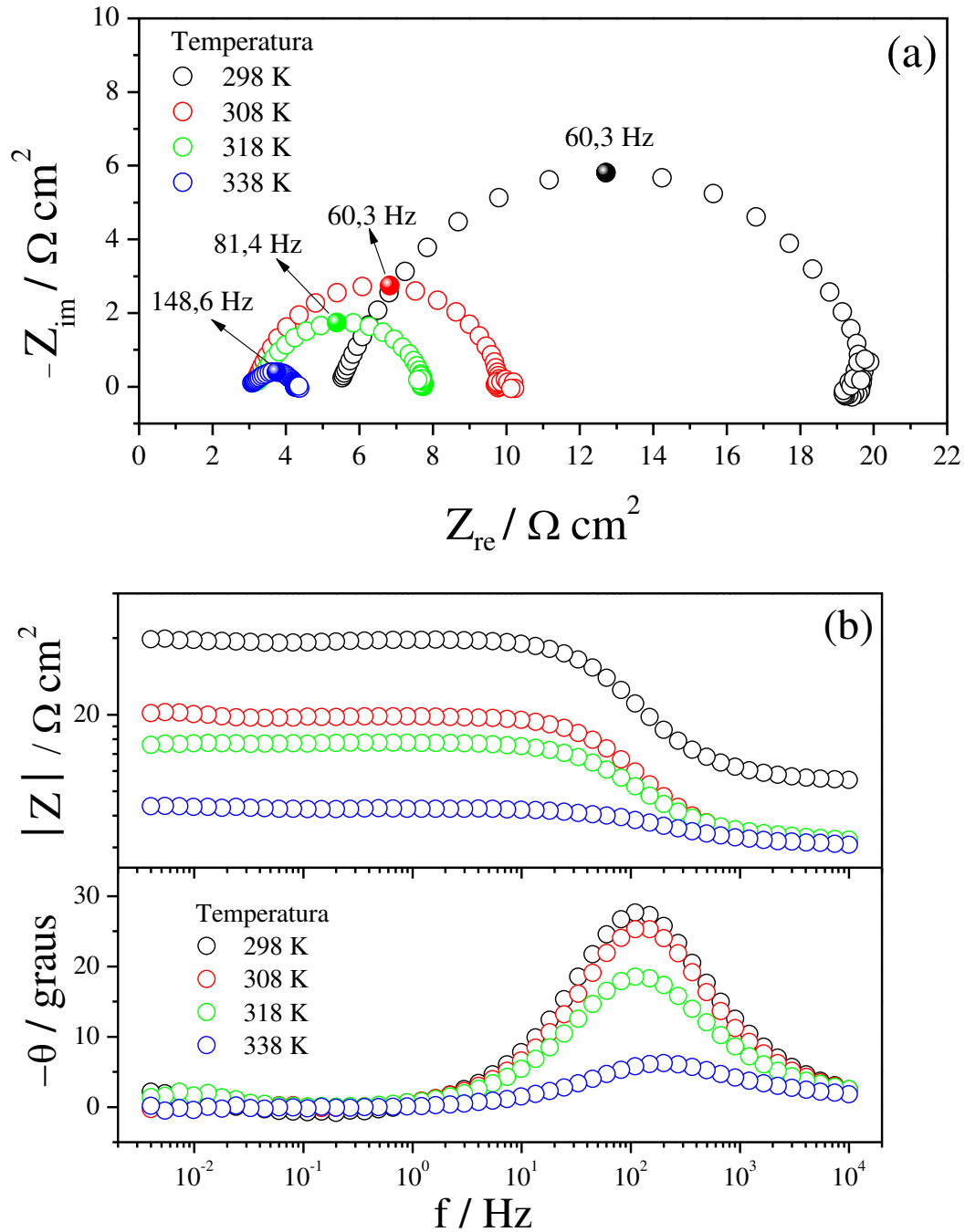
A Figura 7 mostra os resultados de EIE do aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> sem inibidor, enquanto que a Figura 8, em meio de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com 1,2,4-triazolanilina 1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>, Figura 9 em meio de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com 1,2,4-triazolanilina 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> e a Figura 10 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

Figura 7 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. (a) Nyquist, (b) Bode



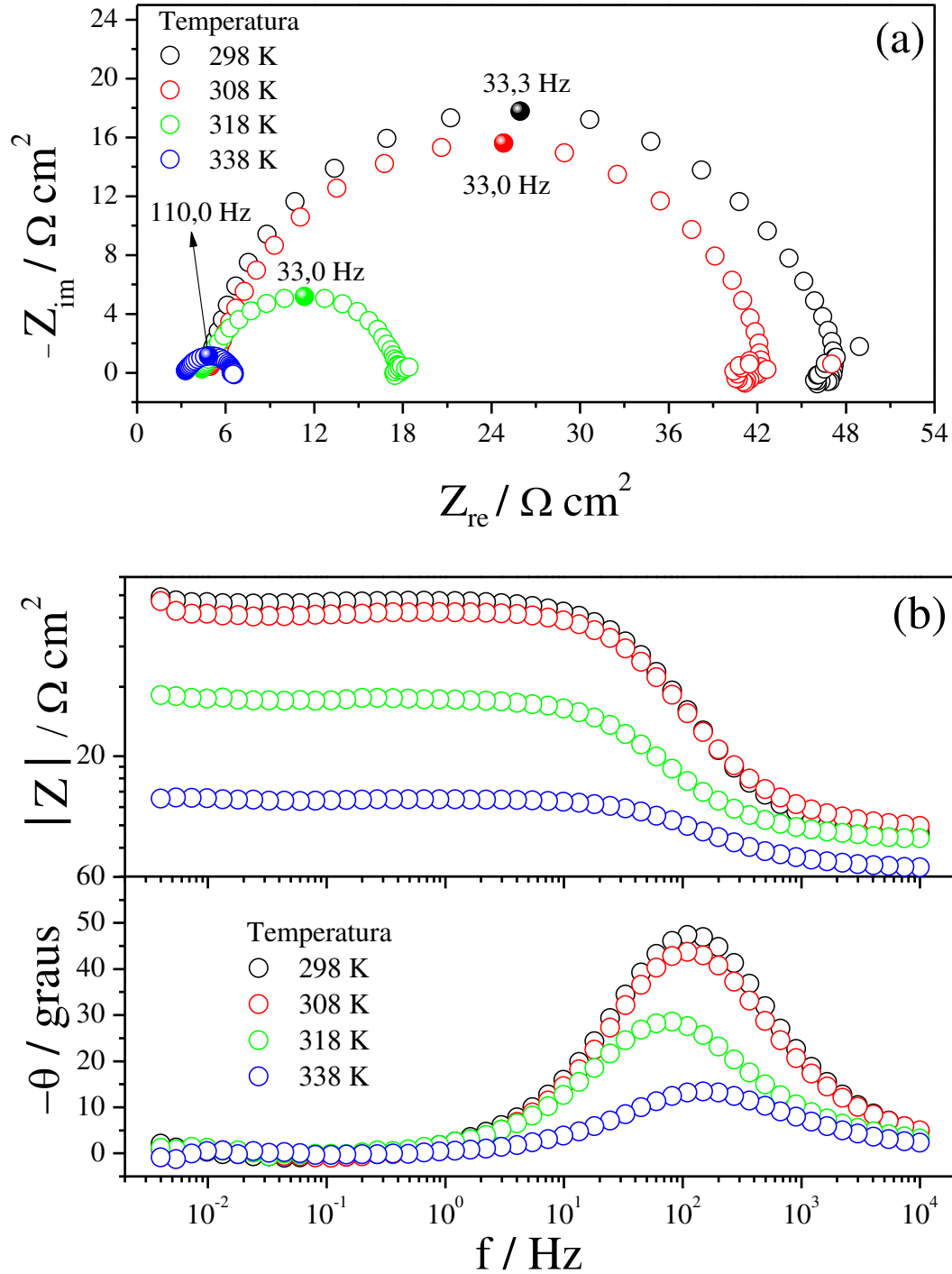
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 8 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina 1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>. (a) Nyquist, (b) Bode



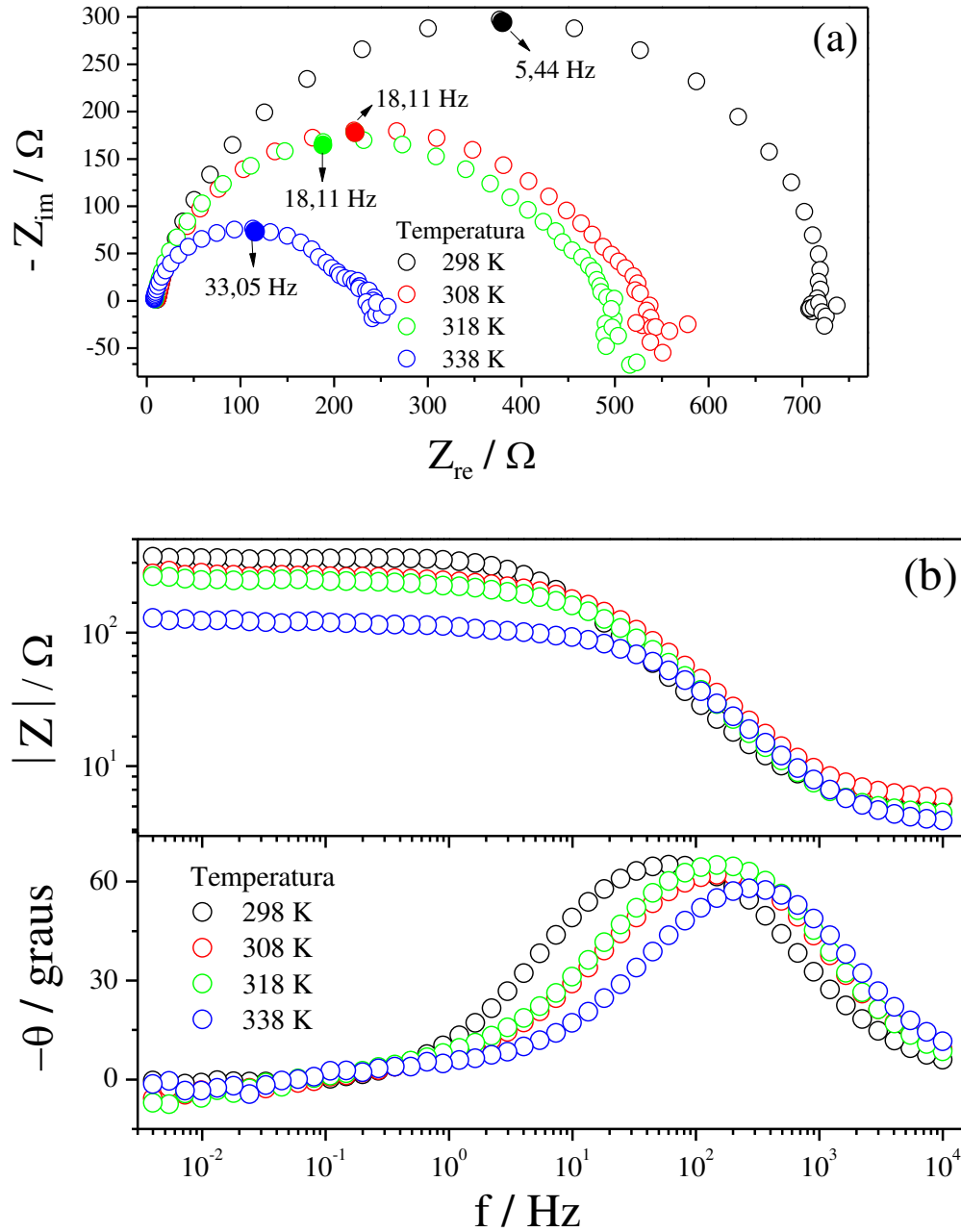
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 9 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. (a) Nyquist, (b) Bode



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 10 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos em diferentes temperaturas após 30 minutos de imersão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. (a) Nyquist, (b) Bode



Fonte: Produção do próprio autor

Nestas figuras é clara a influência da temperatura na resistência da transferência de carga, pois ocorre redução no raio do arco capacitivo com o aumento da temperatura, independente da concentração do inibidor. Resultado semelhante foi obtido por Roy e colaboradores. (52) Eles associaram a diminuição do valor da resistência à transferência de carga à menor adsorção do inibidor com o aumento da temperatura. Isto pode sugerir que o

processo adsorção na molécula é exotérmico, pois o aumento da temperatura diminui a eficiência de adsorção do inibidor.

A Tabela 4 mostra a relação entre a resistência de transferência de carga, valor da capacitância da dupla camada elétrica, eficiência de inibição da corrosão e o grau de recobrimento com a temperatura, na ausência e na presença do inibidor nas concentrações  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Tabela 4 – Efeito da temperatura no potencial de circuito aberto, na resistência da transferência de carga, valor da capacitância da dupla camada elétrica, eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e o grau de recobrimento na ausência e presença da 1,2,4-triazolanilina em HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Concentração / $\text{mol dm}^{-3}$	T / K	- E <sub>OCP</sub> / mV	R <sub>ct</sub> / $\Omega \text{ cm}^2$	C <sub>dl</sub> / $\mu\text{Fcm}^2$	$\eta$ / %	$\theta$
Branco	298	503	13,86	141,05	-	-
	308	510	6,40	226,14	-	-
	318	500	2,94	364,44	-	-
	338	497	1,34	592,76	-	-
$1 \times 10^{-4}$	298	515	30,02	87,92	53,82	0,54
	308	508	13,63	193,70	53,00	0,53
	318	495	7,84	249,26	61,33	0,61
	338	489	2,36	454,60	43,16	0,43
$1 \times 10^{-3}$	298	511	90,96	52,54	84,74	0,85
	308	500	67,92	71,00	90,46	0,90
	318	495	21,16	227,85	85,08	0,85
	338	486	5,52	261,98	72,28	0,72
$5 \times 10^{-3}$	298	476	735,10	40,10	98,11	0,98
	308	452	495,40	17,75	98,70	0,98
	318	436	440,96	19,94	99,33	0,99
	338	466	207,12	23,26	99,35	0,99

Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 4 é observado, a partir dos valores de eficiência de inibição, que a presença da molécula 1,2,4-triazolanilina inibi o processo de corrosão do aço carbono 1020

em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. O aumento da temperatura provoca uma redução da eficiência de inibição. Também foi observado o aumento da capacitância da dupla camada. Isso pode estar relacionado a heterogeneidade da superfície devido a rugosidade do eletrodo corroído, alterando a adsorção do inibidor na superfície do eletrodo. (53)

Geralmente a corrosão do metal aumenta com a temperatura por causa do decréscimo do sobrepotencial referente à reação de evolução do hidrogênio. (54) Somado a isso, os processos de adsorção e dessorção ocorre em intervalo de tempo pequeno quando a temperatura é alta. Isso garante maior tempo de exposição da superfície ao meio corrosivo. (55)

### 3.3 Perda de massa

No presente trabalho, os ensaios de perda de massa foram realizados considerando o efeito da concentração da 1,2,4-triazolanilina e o tempo de imersão.

#### 3.3.1 Ensaios de perda de massa variando a concentração da 1,2,4-triazolanilina

Os corpos de prova foram imersos nas soluções de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e na presença de inibidor em diferentes concentrações a 298 K. O efeito da concentração teve como base a análise da taxa de corrosão. A equação 23 mostra o cálculo da taxa de corrosão, em que  $v$  é a taxa de corrosão, em mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>,  $W$  é a perda de massa da espécie em mg,  $S$  é a área total da superfície em cm<sup>2</sup> e  $t$  é o tempo de imersão em h na solução. (34)

$$v = \frac{W}{St} \quad (23)$$

A Tabela 5 mostra os dados de perda massa e de taxa de corrosão do metal imerso por 30 min na solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e na presença da molécula 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 5×10<sup>-5</sup>, 1×10<sup>-4</sup>, 5×10<sup>-4</sup>, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> a 298 K. Pode-se observar que a presença do inibidor e o aumento da concentração do mesmo na solução diminui a taxa de corrosão do aço carbono 1020 de 0,90 para 0,38 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. A menor taxa de corrosão está associada a maior adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina na superfície metálica do aço carbono 1020 com aumento da concentração na solução ácida. (39)

A eficiência de inibição ( $\eta''$ ) e o grau de recobrimento ( $\theta''$ ) foram calculados a partir das taxas de corrosão obtidas nas diferentes concentrações do inibidor. As equações 24 e 25 mostram os cálculos dos mesmos, em que  $v^0$  é a taxa de corrosão obtida na ausência do inibidor e  $v$  é a taxa de corrosão obtida na presença do inibidor. (22) Como esperado, os valores da eficiência de inibição e do grau de recobrimento aumentam com a concentração (Tabela 5) alcançando valores de 58,26% de eficiência de inibição na maior concentração.

Os valores de eficiência de inibição e do grau de recobrimento foram consideravelmente diferentes dos valores obtidos pelas densidades de corrente de corrosão (Tabela 1) e resistências a transferência de carga (Tabela 2).

Musa e colaboradores (38) analisaram a inibição da corrosão do aço doce em meio de ácido sulfúrico pela molécula de 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazole-3-tiol. A concentração do inibidor variou de 0 a 0,4 mmol L<sup>-1</sup>. Eles observaram discrepâncias nos valores da eficiência de inibição obtidas por medidas CPPL e por EIE nas concentrações mais baixas.

Saranya e colaboradores (22) também avaliaram a inibição da corrosão do aço doce em meio de ácido sulfúrico. As moléculas utilizadas foram derivadas da pirazina. Os autores observaram discrepâncias nos valores de eficiência de inibição obtidos por medidas eletroquímicas e por perda de massa especificamente na utilização da molécula 2,3-difenilpirazina. As concentrações foram 0,5, 5,0 e 10 mmol L<sup>-1</sup>. A análise por perda de massa mostrou variação na eficiência de inibição de 25 a 80%, por densidade de corrente de corrosão foi de 39 a 56% e por resistência a transferência de carga foi de 50 a 74%. Nem um dos trabalhos comenta o motivo.

Zhang e colaboradores (41) obtiveram resultados semelhantes quanto a eficiência de inibição da corrosão do aço doce por moléculas derivadas de triazois em meio de ácido clorídrico. Semelhantes aos dados apresentados na Tabela 5, os autores obtiveram menor eficiência de inibição pelo método de perda de massa. Segundo os autores, isso ocorre porque as análises dos experimentos eletroquímicos se baseiam, por exemplo, na taxa de corrosão instantânea, enquanto que os experimentos de perda de massa têm como base a taxa de corrosão média referente ao tempo de análise.

$$\eta'' = \frac{v^0 - v}{v^0} \times 100 \quad (24)$$

$$\theta'' = \frac{v^0 - v}{v^0} \quad (25)$$



Tabela 5 – Efeito da concentração da 1,2,4-triazolanilina em solução HCl 0,1mol dm<sup>-3</sup> na perda de massa, na taxa de corrosão, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento após 30 minutos de imersão a 298±1 K

Concentração / mol dm <sup>-3</sup>	W / mg	v/ mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	η' / %	θ'
0	3,8	0,90	-	-
5×10 <sup>-5</sup>	2,9	0,66	26,71	0,26
1×10 <sup>-4</sup>	2,6	0,59	34,34	0,34
5×10 <sup>-4</sup>	2,5	0,56	37,29	0,37
1×10 <sup>-3</sup>	2,1	0,49	45,68	0,45
5×10 <sup>-3</sup>	1,6	0,38	58,26	0,58

Fonte: Produção do próprio autor

### 3.3.2 Ensaios de perda de massa variando o tempo de imersão

A Tabela 6 mostra os resultados de perda de massa, da taxa de corrosão, eficiência de inibição de grau de recobrimento em função do tempo de imersão na solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na ausência e na presença de inibidor nas concentrações de 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> a 298 K.

De forma geral foi observado que na presença do inibidor de corrosão a taxa de corrosão diminui, a eficiência de inibição e o grau de recobrimento aumentam com o tempo de imersão. Nas análises por EIE a eficiência de inibição não variou com o tempo de imersão e apresentou valor maior próximo de 98%. A causa para diferença nos valores de eficiência de inibição obtidos pelas técnicas já foi comentada no tópico 3.3.1.

Tabela 6 – Efeito do tempo de imersão em solução HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com 1,2,4-triazolanilina nas concentrações de 0, 1×10<sup>-3</sup> e 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> na perda de massa, na taxa de corrosão, na eficiência de inibição da corrosão do aço carbono 1020 e no grau de recobrimento a 298±1 K

Concentração / mol dm <sup>-3</sup>	Tempo de imersão / min	W / mg	v/ mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	η' / %	θ'
Branco	30	3,8	0,90	-	-
	70	4,9	0,48	-	-
	110	8,9	0,54	-	-
	150	12,7	0,56	-	-
	180	17,3	0,64	-	-
1×10 <sup>-3</sup>	30	2,1	0,48	45,68	0,45
	70	4,4	0,42	35,75	0,35
	110	5,5	0,33	37,73	0,37
	150	4,6	0,20	64,10	0,64
	180	3,9	0,14	77,45	0,77
5×10 <sup>-3</sup>	30	1,6	0,37	58,25	0,58
	70	3,1	0,29	38,17	0,38
	110	3,6	0,21	61,70	0,61
	150	3,8	0,16	70,10	0,70
	180	3,0	0,11	82,79	0,82

Fonte: Produção do próprio autor

### 3.4 Isotermas de Adsorção

Compostos orgânicos funcionam como bons inibidores quando ocorre adsorção na superfície do metal em seus sítios ativos. (56,57) As isotermas de adsorção são geralmente utilizadas para descrever os processos de adsorção do inibidor, onde tais processos dependem da natureza e do estado da superfície do metal.

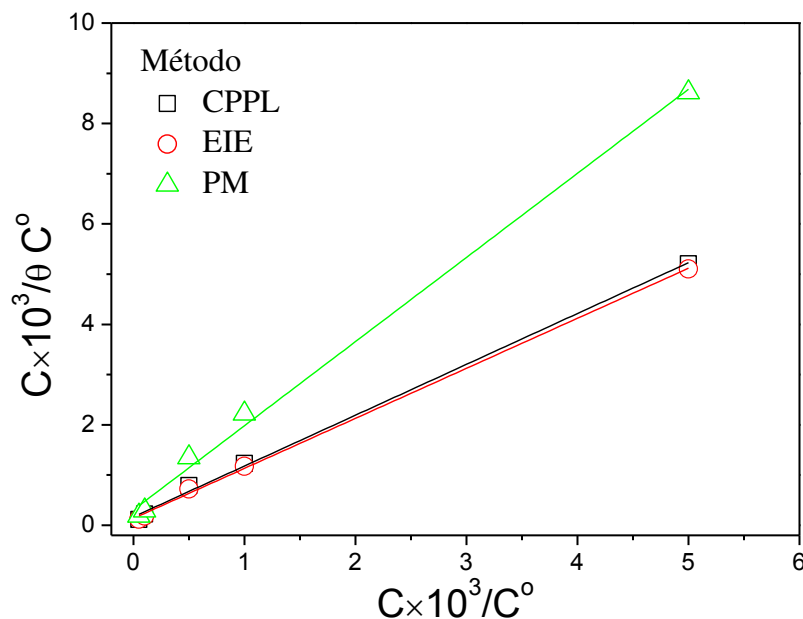
Para as análises das isotermas da adsorção, foram determinadas as isotermas de Langmuir, El-Awady e Flory-Huggins a 298 K. Os graus de recobrimento obtidos a partir dos resultados experimentais de CPPL, EIE e perda de massa (PM) foram utilizados para a obtenção das isotermas. (58)

As Figuras 11 a 13 mostram as isotermas referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilino aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> com suas respectivas retas obtidas por regressão linear. Boas correlações lineares foram obtidas. As equações obtidas por regressão linear e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) estão inseridos na Tabela 7.

O modelo mais simples de isotermas foi proposto por Langmuir, onde baseia-se teoricamente em três hipóteses: (59,60) A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme, ou seja, perfeitamente plana em escala microscópica; e a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação de sítios vizinhos, pois não existem interações entre moléculas vizinhas.

A equação 26 mostra a expressão para a isoterma de Langmuir, em que  $C$  é a concentração do inibidor na solução,  $C^0$  é a concentração padrão,  $\theta$  é o grau de recobrimento e  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção. A partir do coeficiente linear foi possível obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (Tabela 8).

Figura 11 – Isotermas de Langmuir referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de  $298 \pm 1$  K, no aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear



Fonte: Produção do próprio autor

$$\frac{C}{\theta C^0} = \frac{1}{K} + \frac{C}{C^0} \quad (26)$$

Para que as três hipóteses da isoterma de Langmuir sejam inteiramente obedecidas, é necessário que o coeficiente angular seja igual a 1, além do coeficiente de correlação. No presente trabalho, as isotermas obtidas dos dados eletroquímicos apresentaram coeficientes angulares próximos de 1. Um valor de coeficiente angular de 1,67 foi obtido para isoterma obtida dos resultados de perda de massa. Esse resultado corrobora para possíveis interações da molécula com mais de um sítio da superfície metálica e entre as mesmas. É percebido pelos resultados que a isoterma de Langmuir é a que melhor se ajusta aos resultados experimentais(29)

Tabela 7 – Equações e coeficientes de correlação obtidos por regressão linear a partir das relações das isotermas de adsorção

Isoterma	Método	Equação	R <sup>2</sup>
Langmuir	PPL	$\frac{C}{\theta C^0} = 1,68 \times 10^{-4} + 1,01 \frac{C}{C^0}$	0,997
	EIE	$\frac{C}{\theta C^0} = 1,37 \times 10^{-4} + 0,99 \frac{C}{C^0}$	0,998
	PM	$\frac{C}{\theta C^0} = 3,08 \times 10^{-4} + 1,67 \frac{C}{C^0}$	0,995
ElAwady,	PPL	$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = 1,39 + 0,36 \log \frac{C}{C^0}$	0,876
		$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = 4,00 + 1,14 \log \frac{C}{C^0}$	0,995
	EIE	$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = 1,97 + 0,49 \log \frac{C}{C^0}$	0,944
		$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = 4,78 + 1,34 \log \frac{C}{C^0}$	0,999
	PM	$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = 0,74 + 0,27 \log \frac{C}{C^0}$	0,932
Flory Huggins	PPL	$\log \frac{C}{\theta C^0} = -3,49 - 0,86 \log (1-\theta)$	0,990
		$\log \frac{C}{\theta C^0} = -4,83 - 4,02 \log (1-\theta)$	0,816
	EIE	$\log \frac{C}{\theta C^0} = -3,51 - 0,72 \log (1-\theta)$	0,999
		$\log \frac{C}{\theta C^0} = -4,61 - 2,83 \log (1-\theta)$	0,944
	PM	$\log \frac{C}{\theta C^0} = -4,52 - 6,78 \log (1-\theta)$	0,876

Fonte: Produção do próprio autor

As isotermas de El-Awady e de Flory-Huggins consideram a relação do número de moléculas por sítio ativo. As equações 27 e 28 mostram as expressões para as isotermas. O parâmetro  $y$  indica o número de moléculas adsorvidas por sítio ativo da superfície metálica. Para valores maiores que 1 é proposto a formação de multicamadas de moléculas adsorvidas na superfície metálica, enquanto valores menores que 1 significa a adsorção de molécula para mais de um sítio ativo. (61,62,63) Zhang e colaboradores (64) afirmam que o parâmetro  $x$  está relacionado ao número de moléculas de água substituídas por uma molécula do inibidor. Assume-se que este parâmetro é independente do grau de recobrimento e da carga do eletrodo.

Tabela 8 – Parâmetros de adsorção obtidos das isotermas de Langmuir, El-Awady, Flory-Huggins para o aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> na presença da 1,2,4-triazolanilina em diferentes concentrações na temperatura de 298±1 K

Isoterma	Método	K	$\Delta G_{ads} / \text{kJ mol}^{-1}$	y	x
Langmuir	CPPL	$5,95 \times 10^3$	-31,49	-	-
	EIE	$7,30 \times 10^3$	-31,95	-	-
	PM	$3,25 \times 10^3$	-29,97	-	-
El-Awady,	CPPL	$8,02 \times 10^3$	-32,22	0,36	-
		$3,35 \times 10^3$	-30,06	1,39	-
	EIE	$11,09 \times 10^3$	-33,03	0,49	-
		$3,63 \times 10^3$	-30,26	1,34	-
	PM	$0,51 \times 10^3$	-25,39	0,27	-
Flory-Huggins	CPPL	$3,62 \times 10^3$	-30,26	-	0,86
		$16,78 \times 10^3$	-34,05	-	4,02
	EIE	$4,53 \times 10^3$	-30,81	-	0,72
		$14,39 \times 10^3$	-33,67	-	2,83
	PM	$4,92 \times 10^3$	-31,01	-	6,78

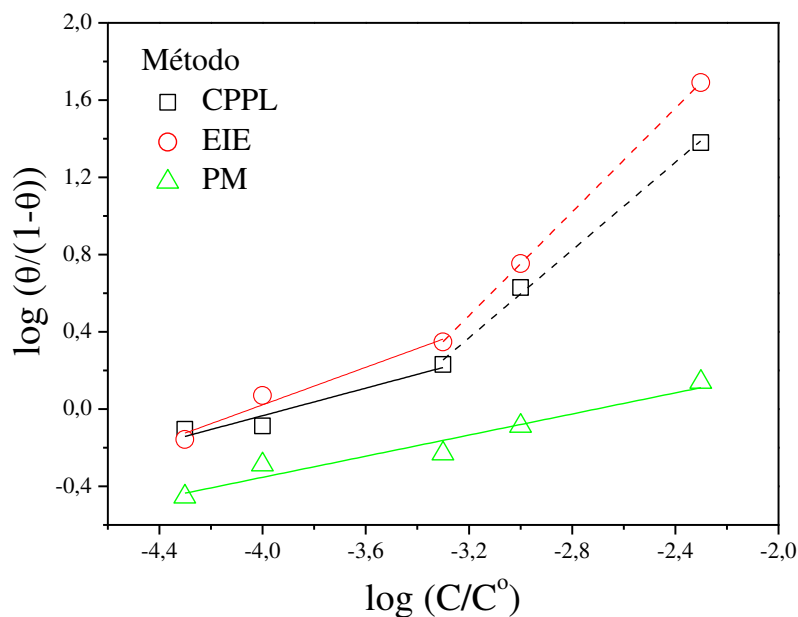
Fonte: Produção do próprio autor

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = y \log K + y \log \frac{C}{C^0} \quad (27)$$

$$\log \frac{C}{\theta C^0} = -\log xK - x \log(1 - \theta) \quad (28)$$

A partir do coeficiente linear foi possível obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (Tabela 8). As Figuras 12 e 13 apresentam duas inclinações para as isotermas obtidas a partir dos dados das CPPL e EIE. A equação 27 mostra que as inclinações das retas estão relacionadas aos valores do parâmetro  $y$ . Isso pode caracterizar mudança no processo de adsorção com a variação da concentração da molécula 1,2,4-triazolanilina. A Tabela 8 mostra os valores dos parâmetros. Foi observado que o aumento da concentração do inibidor provocou o aumento do grau de recobrimento. De acordo com os valores de  $y$ , maiores que 1 em concentrações mais elevadas, o aumento do grau de recobrimento pode proporcionar a formação de multicamadas de moléculas 1,2,4-triazolanilina sobre a superfície do aço carbono.

Figura 12 – Isotermas de El-Awady referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de  $298 \pm 1$  K, no aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear

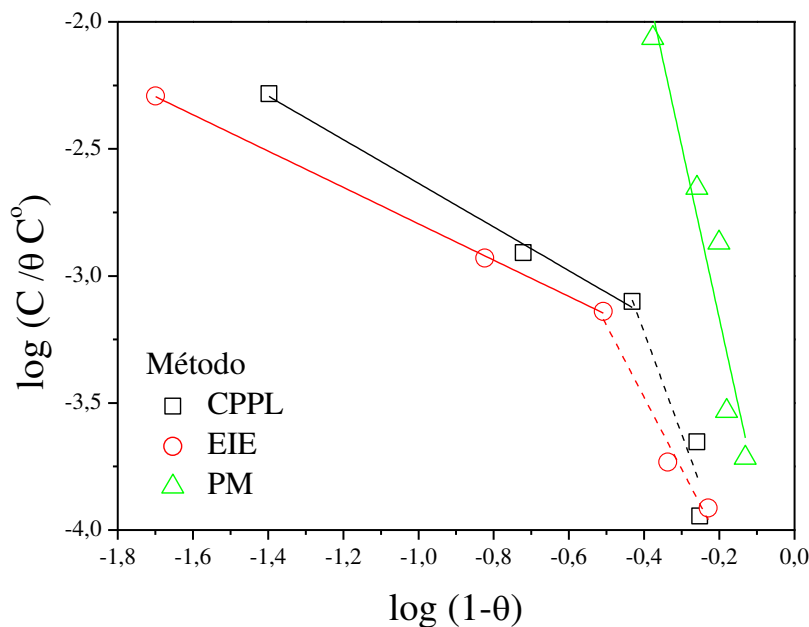


Fonte: Produção do próprio autor

As Figuras 12 e 13 apresentam única inclinação para as isotermas obtidas a partir dos dados das PM. Na análise da isoterma de El-Awady o valor do parâmetro  $y$  foi 0,27, indicando a adsorção da molécula em mais de um sítio ativo. Esse mecanismo pode sugerir a não formação de multicamadas, que corrobora com os valores dos graus de recobrimento obtidos por PM, foram relativamente baixos quando comparados aos valores obtidos por

CPPL e EIE (Tabelas 1, 2 e 5). O valor do parâmetro  $x$  foi 6,78 indicando possível deslocamento de 6 a 7 moléculas de água para a adsorção de uma molécula 1,2,4-triazolanilina.

Figura 13 – Isotermas de Flory-Huggins referentes ao processo de adsorção da molécula 1,2,4-triazolanilina, em diferentes concentrações na temperatura de  $298 \pm 1$  K, no aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  obtidas por diferentes métodos e com suas respectivas retas obtidas por regressão linear



Fonte: Produção do próprio autor

Valores de constante de equilíbrio ( $K$ ) de adsorção foram calculadas para diferentes isotermas e inclinações. A partir da equação 29 foi possível calcular a variação energia livre referente ao processo de adsorção ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) em temperatura  $T$ . O valor 55,55 na equação refere-se à relação da concentração da água em solução ( $55,55 \text{ mol dm}^{-3}$ ) com a concentração padrão.  $R$  é a constante universal dos gases. A Tabela 8 mostra os valores de  $K$  e  $\Delta G_{\text{ads}}$ .

$$\ln(55,55 K) = -\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \quad (29)$$

Nas análises das isotermas de El-Awady, foi observado que o aumento da concentração da molécula da solução proporcionou diminuição nos valores das constantes de equilíbrio. Isso proporcionou valores menos negativos para  $\Delta G_{ads}$  indicando que o processo de adsorção se torna menos espontânea. Possivelmente devido a interações de repulsões entre as moléculas na formação de multicamadas.

A natureza de adsorção, física ou química, depende do valor da energia livre de adsorção. Valor próximo de  $20 \text{ kJmol}^{-1}$  indica uma adsorção física do inibidor na superfície do metal, enquanto valores próximos de  $40 \text{ kJmol}^{-1}$  indica uma adsorção química. Valores intermediários indicam adsorção mista. (65-67) Os valores obtidos no presente trabalho (Tabela 8) mostraram que a 1,2,4-triazolanilina apresentou adsorção física e química na superfície do aço carbono.



## 4 CONCLUSÃO

As análises por Curva de Polarização Potenciodinâmica Linear mostraram que em concentrações mais elevadas do inibidor,  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , foi possível observar aumento de 30 mV no potencial de corrosão e variação na inclinação de Tafel anódica. Nesta concentração o efeito energético foi mais acentuado que o efeito de bloqueio geométrico da superfície metálica. A molécula de 1,2,4-triazolanilina opera como inibidor misto, atuando predominantemente nas reações anódicas. A densidade de corrente de corrosão também diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, o que refletiu no aumento da eficiência de inibição da corrosão do aço carbono até 96,36%.

As análises dos Espectros de Impedância Eletroquímica apresentaram duas constantes de tempo independente da concentração do inibidor: um arco capacitivo em altas frequências e intermediárias e um arco indutivo em baixas frequências. Isso indica apenas um processo de transferência de carga e um processo de adsorção. O aumento dos diâmetros dos semicírculos dos espectros de impedância, à medida que aumentou a concentração do inibidor de corrosão do aço carbono, demonstrou aumento na resistência à transferência de carga, diminuição da capacitância na interface eletrodo/solução e aumento na eficiência de inibição da molécula. Os resultados mostraram que o tempo de imersão não influenciou nos valores de transferência de carga, módulo da impedância e do ângulo de fase consideravelmente quando comparado ao efeito da concentração. Ocorreu influência da temperatura na resistência à transferência de carga, pois ocorre redução no raio do arco capacitivo com o aumento da temperatura, independente da concentração do inibidor, pois ocorre menor adsorção do inibidor com o aumento da temperatura. Isto pode sugerir que o processo de adsorção na molécula é exotérmico, pois o aumento da temperatura diminuiu a eficiência de adsorção do inibidor.

Os valores de eficiência de inibição e do grau de recobrimento obtidos por perda de massa foram menores comparados aos valores obtidos pelas densidades de corrente de corrosão e resistência à transferência de carga. Isso ocorre porque as análises dos experimentos eletroquímicos se baseiam na taxa de corrosão instantânea, enquanto que os experimentos de perda de massa têm como base a taxa de corrosão média referente ao tempo de análise. Unido a isso a análise por perda de massa mostrou que 30 min de imersão não foi suficiente para atingir o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção do inibidor sobre a superfície metálica. As isothermas empregadas, Langmuir, El-Awady e Flory-Huggins, mostraram que a concentração do inibidor influencia no mecanismo de inibição.

Multicamadas foram propostas em concentrações elevadas. A energia livre de adsorção apresentou valor próximo de  $-30 \text{ kJmol}^{-1}$  indicando adsorção mista, ou seja, física e química. Com base no exposto, fica claro que a ação inibidora da 1,2,4-triazolanilina na corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  é consideravelmente promissora.

## REFERÊNCIAS

- 1- GROSSI, B.; PORTO, M. **Perito culpa corrosão de soldas por acidente em grade no Morumbi**. São Paulo: São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.lance.com.br/sao-paulo/perito-culpa-corrosão-soldas-por-acidente-grade-morumbi.html>>. Acesso em: 18 de maio de 2016.
- 2- AMIN, M.A.; IBRAHIM, M.M. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative. **Corrosion Science**, v. 53, p. 873-885, 2011.
- 3- FLIS-KABULSKA, I.; FLIS, J. Hydrogen evolution and corrosion products on iron cathodes in hot alkaline solution. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 39, p. 3597–3605, 2014.
- 4- ROSLI, N.R. **The Effect of Oxygen in Sweet Corrosion of Carbon Steel for Enhanced Oil Recovery Applications**. 2015. Dissertação (Doutor em Filosofia) – Departamento de Engenharia Química e Biomolecular, Universidade de Engenharia e Tecnologia de Ohio, 2015.
- 5- BURSTEIN, G.T.; DAVIES, D.H. The effects of anions on the behavior of scratched Iron electrodes in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 20, p. 1143-1155, 2011.
- 6- GAO, M.; PANG, X.; GAO, K. The growth mechanism of CO<sub>2</sub> corrosion product films. **Corrosion Science**, v. 53, p.557-568, 2011.
- 7- ISLAM, M.M.; POJTANABUNTOENG, T.; GUBNER, R. Condensation corrosion of carbon steel at low to moderate surface temperature and iron carbonate precipitation kinetics. **Corrosion Science**, v. 111, p.139-150, 2016.
- 8- LU, Y.; DONG, J.; KE, W. Effects of Cl<sup>-</sup> ions on the Corrosion behaviour of low alloy steel in deaerated bicarbonate solutions. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, p.341-348, 2016.
- 9- FENG, R.; BECK, J.; MOROZ, M.Z.; LVOV, S.N. Electrochemical corrosion of ultra-high strength carbon steel in alkaline brines containing hydrogen sulfide. **Electrochimica Acta**, v. 212, p.998-1009, 2016.
- 10- GOMES, R.A. **Estudo do efeito de grupos substituintes no desempenho da fenilalanina como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido**. 2013. Tese (Doutor em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- 11- DEYAB, M.A.; EDDAHAOUI, K.; ESSEHLI, R.; RHADFI, T.; BENMOKHTAR, S.; MELE, GIUSEPPE. Experimental evaluation of new inorganic phosphites as corrosion inhibitors for carbon steel in saline water from oil source wells. **Desalination**, v. 383, p.38-45, 2016.

- 12- SMITH, C.F.; DOLLARHIDE, F.E.; BYTH, N.B. Acid corrosion inhibitors - are we getting what we need? **Journal Petroleum Technology**, v. 30, p.737-746, 1978.
- 13- SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. **Corrosion: Corrosion Control**, Volume 2, 3. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1994. P.17:10
- 14- YOHAI, L.; SCHREINER, W.; VÁZQUEZ, M.; VALCARCE, M.B. Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions. **ElectrochimicaActa**, v. 202, p.231-242, 2016.
- 15- ALI, M.R.; MUSTAFA, C.M.; HABIB, M. Effect of Molybdate, Nitrite and Zinc Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Aqueous Chloride Media Containing Cupric Ions. **Journal of Scientific Research**, v. 212, p.998-1009, 2016.
- 16- LEITE, A.O.S.; ARAÚJO, W.S.; MARGARIT, I.C.P.; CORREIA, A.N.; LIMA-NETO, P. Evaluation of the Anticorrosive Properties of Environmental Friendly Inorganic Corrosion Inhibitors Pigments. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 16, p.756-762, 2005.
- 17- ZHANG, D.-Q.; WU, H.; GAO, L.-X. Synergistic inhibition effect of L-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p.981-986, 2012.
- 18- LI, X.; DENG, S.; FU, H.; MU, G. Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution. **Corrosion Science**, v. 52, p.1167-1178, 2010.
- 19- HALEMM, S.M.A.E.; WANEES, S.A.E.; AAL, E.E.A.E.; DIAB, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)<sub>2</sub> solutions. **Corrosion Science**, v. 52, p.292-302, 2010.
- 20- ALIOFKHAZRAEI, M. **Developments in Corrosion Protection**, CC BY 3.0 license. 2014. P. 365. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection>>.
- 21- ELKADI, L.; MERNARI, B.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F.; LAGRENEE, M.; 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**, v. 42, p.703-719, 2000.
- 22- SARANYA, J.; SOWMIYA, M.; SOUNTHARI, P.; PARAMESWARI, K.; CHITRA, S.; SENTHILKUMAR, K.; N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p.42-52, 2016.

- 23- RAMDE T.; ROSSI, S.; ZANELLA, C. Inhibition of the Cu65/Zn35 brass corrosion by natural extract of *Camellia Sinensis*, **Applied. Surface. Science.** v. 307, p.209-216, 2014.
- 24- BADR,G. E.; The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2529–2536, 2009.
- 25- XUEHUI, P.; XIANGBIN, R.; FEI, K.; JIANDONG, X.; BAORONG, H; Inhibiting effect of Ciprofloxacin, Norfloxacin and Ofloxacin on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.18, P. 337-345, 2010.
- 26- MERESHT, E. S.; FARAHANI, T. S.; NESHSTI, J.; 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. **Corrosion Science**, v.54, p.36-44, 2012.
- 27- EBENSOE.E.; KABANDA M.M.; ARSLAN T.; SARACOGLU M.; KANDEMIRLI F.; MURULANA L.C.; SINGH A.K.; SHUKLA S.K.; HAMMOUTI B.; KHALED K.F.; QURAIISHI MA, OBOTI.B.; Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. **InternationalJournalElectrochemical Science.** v. 7, p. 5643–5676, 2012.
- 28- EBENSOE.E.; KABANDA M.M.; SHUKLA S.K.; SINGH A.K.; MURULANA L.C.; Electrochemical and quantum chemical studies on calmagite and fast sulphone Black Fdyes as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric medium. **InternationalJournalElectrochemical Science.** V. 7, p. 8813–8831, 2012.
- 29- EBENSOE.E.; MUZAFFER O; KARADAG F. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some triazoles and benzimidazole derivatives in acidic medium. **InternationalJournalElectrochemical Science.** v. 7, p. 5035–5056, 2012.
- 30- KABANDA M.M.; EBENSOE.E.; MANAMELAK.M.; MURULANAC.L.; KABANDAM.M. Adsorptive and DFT studies of some imidazolium based ionic liquids as corrosion inhibitors for zinc in acidic medium. **InternationalJournalElectrochemical Science.** v. 9, p. 3029–3046, 2014.
- 31- FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A.R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.
- 32- ELBEGHITI, M.; KARAZAZI, Y.; DAFALI, A.; HAMMOUTI, B.; BENTISS, F.; OBOT, I.B.; BAHADUR, I.; EBENSO, E.E. Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulations studies of 3,5-disubstitued-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 281-293, 2016.

- 33- MERT, B.D.; MERT, M.E.; KARDAS, G.; YAZICI, B. Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4265-4272, 2011.
- 34- YILMAR, N.; FITOZ, A.; ERGUN, U.; EMREGUL, K.C. A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment. **Corrosion Science**, v.111, p. 110-120, 2016.
- 35- MIGAHED, M.A.; ATTYA, M.M.; RASHWAN, S.M.; EL-RAOUF, M. A.; AL-SABAGH, A.M. Synthesis of some novel non ionic surfactants based on tolyl triazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, p. 149-160, 2013.
- 36- HEGAZY, M.A. Novel cationic surfactant based on triazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 227-236, 2015.
- 37- CHAITRA, T.K.; MOHANA, K.N.S.; TANDON, H.C. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1026-1038, 2015.
- 38- MUSA, A.Y.; KADHUM, A.A.H.; MOHAMAD, A.B.; TAKRIFF, M.S.; DAUD, A.R.; KAMARUDIN, S.K. On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. **Corrosion Science**, v.52, p.526-533, 2010.
- 39- SINGH, A.; ANSARI, K.R.; KUMAR, A.; LIU, W.; SONGSONG, C.; LIN, Y. Electrochemical, surface and quantum chemical studies of novel imidazole derivatives as corrosion inhibitors for J55 steel in sweet corrosive environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 121-133, 2017.
- 40- SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A.; Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1288-1297, 2011.
- 41- ZANG, SHENGTAO, TAO, Z.; LI, W.; HOU, B. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6757-6763, 2009.
- 42- SALAH M. TAWFIK; Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 185-194, 2015.
- 43- VERMA, C.; QURAIISHI, M.A.; SINGH, A. 2-Amino-5-nitro-4,6-diarylcyclohex-1-ene-1,3,3-tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1M

- HCl: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 804-8012, 2015.
- 44- DRISSCHEBABE; AHMED DERMAJ; HAMID ERRAMLI; NAJATHAJAJI; Corrosion inhibition of bronze alloy B66 by 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione in 3 per cent NaCl solution, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 61, p. 281-286, 2014.
- 45- YADAV, M.; KUMAR, S.; PURKAIT, T.; OLASUNKANMI, L.O.; BAHADUR, I.; EBENSO, E.E.; Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 122-138, 2016.
- 46- ORAZEM, M. E.; TRIBOLET, B.; Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- 47- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.R.; Eletroquímica – Princípios e Aplicações, 2 Ed, Edusp, 2005.
- 48- E.E. OGUZIE; Y. LI; F.H. WANG; Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 90-98, 2007.
- 49- GUPTA, N.K.; VERMA, C.; M.A. QURAIISHI; A.K. MUKHERJEE; Schiff's bases derived from L-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies, **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 47-57, 2016.
- 50- MAHADAVIAN, M.; ATTAR, M.M.; Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies. **Corrosion Science**, v.48, p. 4152-4157, 2006.
- 51- VERMA, C.; EBENSO, E.E.; BAHADUR, I.; OBOT, I.B.; Quraishi, M.A. 5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 209-218, 2015.
- 52- ROY, P.; MAJI, T.; DEY, S.; SUKUL, D. Adsorption behaviour of gluten hydrolysate on mild steel in 1 M HCl and its role as a green corrosion inhibitor. **Royal Society Chemistry Advance**, v. 5, p. 60667-61485, 2015.
- 53- APARESH PAL, SUKALPADEY E DIPANKAR SUKUL.; Effect of temperature on adsorption and corrosion inhibition characteristics of gelatin on mild steel in hydrochloric acid medium. **Reserch Chemical Intermediates**, v. 42, p. 4531-4549, 2016.

- 54- POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, M.; CHRISTOV, M. AC and AD study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v.45, p. 33-58, 2003.
- 55- NATARAJA, S.E.; VENKATESHA, T.V.; MANJUNATHA, K.; POOJATY, B.; PAVITHRA, M.K.; TANDON, H.C. Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthioophenyl moiety. **Corrosion Science**, v.53, p. 2651-2659, 2011.
- 56- KALED, K. F.; HACHERMAN, N. Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **ElectrochimicaActa**, v. 48, p. 2715-2723, 2003.
- 57- BADAWY, W.A.; ISMAIL, K.M.; FATHI, A.M. Environmentally safe corrosion inhibition of the Cu-Ni alloys in acidic sulfate solutions. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 879-888, 2005.
- 58- SASTRI, V.S.; PERUMAREDDI, J.R.; Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 53, p. 617-622, 1997.
- 59- MASEL, RICHARD. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. 1 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- 60- ATKINS, P.; PAULA J.; Físico – Química, 7 Ed, Rio de Janeiro, LTC, 2004.
- 61- KHADOM, A.A.; YARO, A.S.; KADHUM, A.A.H. Adsorption mechanism of benzotriazole for corrosion inhibition of copper-nickel alloy in hydrochloric acid. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, p. 150-152, 2010.
- 62- EL-REHIM, S.S.A.; IBRAHIM, M.A.M.; KHALED, K.F. 4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 593-599, 1999.
- 63- TORRES, V.V.; CABRAL, G.B.; SILVA, A.N.G.; FERREIRA, K.C.R.; D'ELIA, E. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. **Química Nova**, v. 39, p. 423-430, 2016.
- 64- ZHANG, S.; TAO, Z.; LIAO, S.; WU, F. Substitutional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivative in acidic solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3126-3132, 2010.
- 65- CARDOSO, S. P.; REIS, F. A.; MASSUPUST, F. C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A.; OLIVEIRA, T. S.; Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, p. 756-760, 2005.



- 66- KHADOM, A. A.; HASSAN, A. F.; ABOD, B. M.; Evaluation of environmentally friendly inhibitor for galvanic of steel-coper couple in petroleum waste water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 93-101, 2015.
- 67- MERT, B.D.; MERT, M.E.; KARDAS, G.; YAZICI, B. Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4265-4272, 2010.