

Técnicas experimentais e teóricas aplicadas ao estudo de inibidores orgânicos de corrosão em meio ácido

Experimental and theoretical techniques applied to the study of organic corrosion inhibitors in acidic media

Técnicas experimentales y teóricas aplicadas al estudio de inhibidores de corrosión orgánicos en medios ácidos

Recebido: 29/06/2022 | Revisado: 07/07/2022 | Aceito: 12/07/2022 | Publicado: 19/07/2022

Daniel Garcez Santos Quattrociocchi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1805-3787>
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil
E-mail: daniel.quattrociocchi@ufmt.br

Alexandra Silva Santoro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6880-4257>
Universidade Federal Fluminense, Brasil
E-mail: alexandrasantoro@id.uff.br

Tomás Neves Marques da Fonseca

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6080-8827>
Universidade Federal Fluminense, Brasil
E-mail: tomasneves@id.uff.br

Valdinei da Conceição Júnior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8900-2827>
Universidade Federal Fluminense, Brasil
E-mail: valdinei_junior@id.uff.br

Lilian Weitzel Coelho Paes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9027-0319>
Universidade Federal Fluminense, Brasil
E-mail: lilianweitzel@id.uff.br

Vinicius Rangel Campos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3676-5964>
Universidade Federal Fluminense, Brasil
E-mail: viniciusc campos@id.uff.br

Resumo

Materiais metálicos são amplamente utilizados na indústria como material de construção de equipamentos e tubulações. Naturalmente sofrem desgastes por reações químicas e eletroquímicas com ou sem esforço mecânico conhecidas como corrosão, formando produtos termodinamicamente estáveis. Este fenômeno é grave e de grande desafio em vários setores. Várias abordagens e métodos têm sido rigorosamente estudados e implementados para mitigar a corrosão. Uma das medidas mais comuns e eficazes para mitigar a corrosão em metais e proteger suas superfícies é o uso de inibidores de corrosão. Em particular, alguns compostos orgânicos se destacam na inibição da corrosão em ligas e metais em meio ácido. A maioria dos inibidores de corrosão orgânicos são aqueles que contêm heteroátomos (nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio), grupos funcionais, elétrons π em ligações duplas ou triplas e/ou anéis aromáticos. A eficiência de inibição e a adsorção na superfície metálica desses compostos podem ser estudadas experimentalmente, como também utilizando método quânticos. Este trabalho fornece uma revisão de técnicas experimentais (espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e perda de massa) e quânticas fundamentais para o entendimento do comportamento de moléculas orgânicas como inibidoras de corrosão, assim como o mecanismo de inibição em meio ácido.

Palavras-chave: Inibidores de Corrosão; Técnicas eletroquímicas; Cálculos químico-quânticos.

Abstract

Metallic materials are widely used in the industry as construction material for equipment and piping. Naturally, they undergo the wear by chemical and electrochemical reactions with or without mechanical stress known as corrosion, forming thermodynamically stable products. This phenomenon is serious and of great challenge in several sectors. Various approaches and methods have been rigorously studied and implemented to mitigate corrosion. One of the most common and effective measures to mitigate corrosion on metals and protect their surfaces is the use of corrosion inhibitors. In particular, some organic compounds excel in inhibiting corrosion of alloys and metals in acidic media. Most organic corrosion inhibitors are those that contain heteroatoms (nitrogen, sulfur and/or oxygen), functional groups,

π electrons in double or triple bonds and/or aromatic rings. The inhibition efficiency and study of adsorption on the metallic surface of these compounds can be studied experimentally, as well as using quantum methods. This work provides a review of fundamental experimental (electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and weight loss measurements) and quantum techniques for understanding the behavior of organic molecules as corrosion inhibitors, as well as the mechanism of inhibition in acidic media.

Keywords: Corrosion Inhibitors; Electrochemical Techniques; Quantum Chemical Calculations.

Resumen

Los materiales metálicos son ampliamente utilizados en la industria como material de construcción de equipos y tuberías. Naturalmente, sufren el desgaste por reacciones químicas y electroquímicas con o sin estrés mecánico conocido como corrosión, formando productos termodinámicamente estables. Este fenómeno es grave y de gran desafío en varios sectores. Se han estudiado e implementado rigurosamente varios enfoques y métodos para mitigar la corrosión. Una de las medidas más comunes y efectivas para mitigar la corrosión de los metales y proteger sus superficies es el uso de inhibidores de corrosión. En particular, algunos compuestos orgánicos sobresalen en la inhibición de la corrosión de aleaciones y metales en medios ácidos. La mayoría de los inhibidores de corrosión orgánicos son aquellos que contienen heteroátomos (nitrógeno, azufre y/u oxígeno), grupos funcionales, electrones π en enlaces dobles o triples y/o anillos aromáticos. La eficiencia de inhibición y el estudio de la adsorción sobre la superficie metálica de estos compuestos se puede estudiar experimentalmente, así como mediante métodos cuánticos. Este trabajo proporciona una revisión de las técnicas experimentales fundamentales (espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica y pérdida de masa) y cuánticas para comprender el comportamiento de las moléculas orgánicas como inhibidores de la corrosión, así como el mecanismo de inhibición en medios ácidos.

Palabras clave: Inhibidores de corrosión; Técnicas electroquímicas; Cálculos de química cuántica.

1. Introdução

De uma maneira geral, as nações do século vigente são altamente industrializadas e, como consequência, fazemos parte de sociedades baseadas em muitos aspectos nos materiais metálicos. Sendo assim, os metais e as ligas desempenham um importante papel no nosso dia a dia sendo, por exemplo, encontrados em estruturas residenciais e comerciais, indústrias, veículos de transportes, tubulações em geral, computadores e celulares, moedas e joias, alimentos enlatados, e muitas outras aplicações. Os metais são usados até no corpo humano com as próteses, placas, parafusos, fios cirúrgicos, etc. No entanto, qualquer que seja seu uso final, os metais e ligas de forma geral tendem a reagir, em diferentes graus e taxas, com os ambientes nos quais estão presentes (Marzorati et al., 2019; McCafferty, 2010a). Portanto, com base na definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a reação interfacial irreversível, natural e espontânea de um material metálico com seu ambiente é conhecida como corrosão e resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do ambiente no material (Heusler et al., 1989; Marcus, 2003).

Frequentemente, mas não necessariamente, a corrosão de um material acarreta alterações indesejáveis em sua estrutura devido ao desgaste e variações químicas, podendo prejudicar diretamente seu desempenho e torná-lo inadequado para um determinado uso ou reduzir o seu tempo de vida útil, diminuindo, portanto, sua durabilidade (Gentil, 2014; Mazumder, 2020; McCafferty, 2010b).

A grande problemática de tais consequências do processo de corrosão dos materiais metálicos são os enormes prejuízos financeiros, principalmente, nos mais diversos setores industriais, de países cada vez mais desenvolvidos tecnologicamente (Mazumder, 2020).

Assim, diante desses fatores e problemas econômicos supracitados, percebeu-se ao longo de décadas um aumento na importância e no interesse por estudos experimentais e teóricos que buscassem o entendimento do mecanismo de inibição da corrosão de uma superfície metálica, em meio ácido, com vistas para a descoberta de novos e eficazes inibidores desse processo natural (Honarvar Nazari et al., 2020; Huong et al., 2020; Li, Deng, Fu, & Li, 2009; Ma et al., 2022; Marinescu, 2019; Öğretir et al., 2003).

Sendo assim, o objetivo da presente revisão é destacar nos tópicos a seguir as principais técnicas utilizadas nos estudos de inibidores de corrosão em meio ácido assim como os principais cálculos e parâmetros físico-químicos, exemplificando e

demonstrando sempre que possível a variação destes parâmetros e a importância de cada um.

2. Metodologia

O presente estudo é uma revisão sobre as principais técnicas relacionadas com a inibição de corrosão em meio ácido por meio de moléculas orgânicas. Para a sua elaboração foi realizada uma busca na literatura de artigos relacionados ao tema em diferentes bases de dados, como: Portal de periódicos da Capes, Scielo (Scientific Electronic Library Online), Google acadêmico e Scifinder, Scopus e WEB of Science.

O levantamento dos artigos para este trabalho foi realizado nos anos de 2021 e 2022. Para tal foi usada a palavra-chave “Heterocycles” como termo geral. Posteriormente refinou-se a busca por “corrosion inhibitor” encontrando um total de 113 artigos. Foram testados outros termos, mas que resultaram em um menor número de documentos. Para a elaboração do texto foram considerados apenas os artigos dos últimos 10 anos.

3. Resultados e Discussão

3.1 Técnicas experimentais aplicadas no estudo de inibidores de corrosão

3.1.1 Método Gravimétrico (Perda de Massa)

O desenvolvimento industrial do século XVIII ascendeu a necessidade de obter-se análises químicas rápidas, surgindo assim as titulações. No ano de 1729, Claude Joseph Geoffroy, apresentou um artigo na Academia Francesa onde realizou a determinação de ácido acético no vinagre, através da reação com carbonato de potássio (Madsen, 1958). Neste trabalho, as massas de titulantes sólidos adicionados eram medidas, e assim, a titulação foi caracterizada como gravimétrica, tendo aí o primeiro marco da gravimetria (Johansson, 1988; Stephen, Campbell, Keattch, & Mackenzie, 1980).

No estudo de corrosão uma abordagem mais direta e padrão de avaliação é a medida de perda de massa, sendo um método quantitativo, onde uma amostra metálica ou liga em estudo é exposta a um ambiente corrosivo por um determinado de tempo e, ao final a amostra é removida e uma medição de perda de massa é realizada. Esta técnica foi utilizada em diversas pesquisas de inibidores de corrosão como uma ferramenta poderosa para estimativa da perda de massa do metal (Arockiasamy et al., 2014; Bentiss et al., 1999; Hassan, Khadom, & Kurshed, 2016; Khadom, Abd, & Ahmed, 2018; Ogunleye et al., 2020; Rugmini Ammal et al., 2018).

O processo consiste na medição da massa do material antes do processo, a aplicação do tipo de análise de interesse, a lavagem do material para obter a determinada pureza e sua posterior medição de massa final. A variação do peso é o foco do estudo, sendo o método gravimétrico subdividido em diferentes análises podendo ser: termogravimetria ou gravimetria por volatilização, por precipitação e por eletrodeposição (Browning, 1986; Vasconcelos, 2019).

A termogravimetria consiste na variação da massa de uma substância em função da temperatura durante o processo. A gravimetria por precipitação ocorre com a transformação do meio em um precipitado através da adição de um agente precipitante. Quando o analito é convertido em uma substância volátil, gás ou vapor é denominado gravimetria por volatilização. Já a gravimetria por eletrodeposição envolve a redução eletroquímica de um metal e sua simultânea deposição sobre um catodo (Browning, 1986; Sane et al., 2019).

A NACE (National Association of Corrosion Engineers) descreve a preparação e manuseio de técnicas para cupons de metal antes e após exposição. Cálculos da taxa de corrosão também estão incluídos. Tamanho do cupom, composição do metal e condição da superfície podem variar de acordo com o sistema de teste. A análise por gravimetria, mostra que a corrosão ocorreu, por isso deve ser usada em conjunto com outros métodos de monitoramento, tais como espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, além de análises químicas (NACE, 2005).

A NACE também estabelece padrões de limpeza por tipo de cupom e meio para garantir a confiabilidade do método.

Para estudos de inibidores de corrosão em metais é feito uma comparação do branco com a solução inibidora, em meio corrosivo. A eficiência de inibição é calculada tomando como base a massa perdida do metal em tratamento com a solução inibidora, quanto menor for essa massa, mais eficiente é o inibidor, indicando que o metal perdeu pouco peso para a corrosão (NACE, 2005).

Uma única amostra não pode ser usada para determinar se a taxa de perda de metal foi uniforme ou variável durante o período de exposição. Informações sobre a mudança na taxa de corrosão pode ser obtida através da repetitividade, analisando vários cupons em um tempo, removendo e avaliando cupons individuais em intervalos específicos de curto prazo. A lavagem e a secagem da amostra são tratamentos que buscam obter um maior grau de pureza para sua pesagem, diminuindo a incerteza do método (NACE, 2005).

Os testes gravimétricos permitem obter a taxa média de corrosão durante todo o tempo de medição. A taxa de corrosão representa a magnitude da corrosão sofrida por um composto em um tempo determinado, existem vários métodos de medir da taxa de corrosão, sendo a perda a mais convencional e precisa, e pode ser calculada através da Equação (1).

$$T_{corr} = \frac{K \cdot W}{T \cdot A \cdot \rho} \quad (1)$$

Onde:

T_{corr} = taxa média de corrosão

W = perda de massa (g)

A = área de superfície (cm²)

T = tempo de exposição (h)

ρ = densidade do metal ou liga (g/cm³)

K = constante que depende da magnitude das unidades (mm/ano = 87600).

A eficiência de inibição pode ser calculada de acordo com a Equação (2):

$$EI\% = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: W_0 é a perda de massa na ausência do inibidor (branco), e W_1 é a perda de massa no meio com inibidor (Forsal, Lakhrissi et al. 2010, Gentil 2014).

A partir da variação de perda de massa nos ensaios e variando a temperatura, é possível calcular a energia de ativação com e sem inibidor através da equação de Arrhenius (Logan 1982), Equação (3):

$$\log(T_{corr}) = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log A \quad (3)$$

Onde:

T_{corr} é a taxa de corrosão (g.cm⁻².h⁻¹)

R = constante dos gases (J/Kmol)

T = temperatura (K)

A = constante pré-exponencial

Em um artigo publicado em 2019, um novo derivado sintético da imidazolina foi avaliado como inibidor de corrosão

para aço N80 em solução de HCl 15%. Os experimentos ocorreram em diferentes temperaturas e as medidas de perda de massa foram realizadas de acordo com o procedimento padrão da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM-G 01–03). Uma análise detalhada dos resultados revelou que, em 25°C, a perda de massa (3,80 mg) e a taxa de corrosão (0,59 mm/ano) do metal, na presença de 100 ppm do inibidor sintético, diminuíram quando comparado com branco (130,30 mg de perda e 20,20 mm/ano de taxa de corrosão). Enquanto a cobertura da superfície e a eficiência de inibição aumentaram com o aumento da concentração de inibidor, onde a 25°C apresentou com 100 ppm de inibidor uma cobertura de 0,97 e 97,08% de eficiência em comparação com 300 ppm que resultou em 0,98 de cobertura e 97,77% de eficiência (Solomon et al., 2019).

Outros exemplos de trabalhos encontrados na literatura cujo método de perda de massa fora utilizado para avaliar a inibição da corrosão envolvem os resultados obtidos por Obot e Chaouiki (Chaouiki et al., 2020; Obot et al., 2017). No trabalho de Chaouiki, os autores concluíram que os derivados da 8-hidroxiquinolina, atuaram como bons inibidores de corrosão e constataram que a inibição aumenta com a concentração. Um dos derivados 8-hidroxiquinolina, por exemplo, apresentou 95% de eficiência na concentração de 0,005 mol/L. No trabalho de Obot e seus colaboradores, onde avaliaram a eficiência de um derivado da 8-hidroxiquinolina e obteve como resultado, a 0,1% em peso, 46,26% de eficiência e com 0,4% em peso de inibidor a eficiência aumentou para 61,47%.

A determinação da inibição da corrosão do aço macio em ácido clorídrico 0,5 M por diferentes derivados triazólicos sintéticos foi relatada em um estudo experimental e teórico (Salima et al., 2019). Os estudos de perda de massa, levaram os autores a concluir que a taxa de corrosão era afetada diretamente pela variação da temperatura e da concentração do inibidor. Na mesma concentração de um dos derivados, por exemplo, em temperaturas de 30 °C e 50 °C obteve-se como resultado de taxa de corrosão, 15,17 g/m² dia e 22,57 g/m² dia e de eficiência 81,2% e 95,6%, respectivamente. Já na mesma temperatura e nas concentrações de 0,001 mol/L e 0,004 mol/L obteve-se 15,17 g/m²dia e 10,75 g/m²dia e em eficiências de 81,2% e 86,6%, respectivamente.

3.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) ganhou muita atenção nos últimos 10 anos e se estabeleceu como uma abordagem teórica popular para estudar as propriedades elétricas de materiais condutores e suas interfaces. Sua alta sensibilidade de medição, torna a técnica uma vantagem atrativa para informações detalhadas que podem ser obtidas do sistema em estudo (Z. He & Mansfeld, 2009). O termo “impedância”, assim como “admitância” e “reatância”, foram empregados pela primeira vez pelo matemático e engenheiro elétrico inglês Oliver Heaviside em 1894, considerado por essa e outras contribuições, o precursor da técnica de EIE (Heaviside, 1894; Ortega et al., 2022).

A aplicação da impedância para sistemas eletroquímicos veio somente em 1899 com o físico alemão Emil Warburg a partir da publicação de seu artigo “The impedance of diffusional transport of the electroactive species”, onde derivou a função de impedância considerando o processo de difusão, atribuindo o próprio nome “Impedância de Warburg” representado pela letra grega ω (Warburg, 1899).

Em paralelo aos estudos de Heaviside e Warburg, Nernst (Nernst, 1894) também colaborou para a EIE ao aplicar a ponte de Wheatstone para medir a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluidos orgânicos (Ribeiro, 2020).

A criação do potenciostato na década de 40, e sua posterior comercialização por volta de 1960, impulsionou o desenvolvimento da EIE nas décadas seguintes, possibilitando assim a investigação dos mecanismos de corrosão como resultado da capacidade de obtenção de medidas a baixas frequências (Gabrielli, 2020; Hernández et al., 2020; Macdonald, 2006).

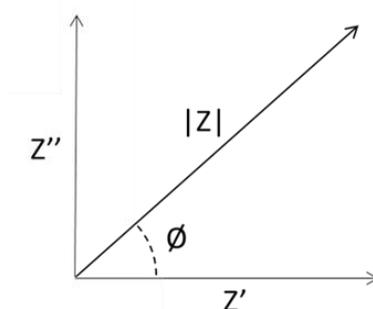
Além da sua aplicação na área da corrosão, a EIE também é muito útil no estudo de fontes de energia como baterias (Choi et al., 2020) e células de combustível (Najafi et al., 2020), e ainda, mais recentemente, tem sido aplicada na avaliação de sensores e biosensores eletroquímicos (Brett, 2022; Kiew et al., 2021).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada no estudo de sistemas eletroquímicos a partir da aplicação de um sinal alternado de baixa amplitude em função da frequência.

A impedância é a medida da oposição ao fluxo de corrente elétrica em um circuito de corrente alternada (sigla no inglês, AC) devido a presença de resistores e capacitores ou indutores no sistema, sendo calculada a partir da razão entre tensão aplicada (E) e a corrente (I).

A impedância é comumente representada na EIE por um vetor denominado $|Z|$, cuja decomposição fornece a componente real da impedância, Z' , e componente imaginária da impedância, Z'' , conforme destacado na Figura 1.

Figura 1: Representação vetorial da impedância.



Fonte: Autores.

As Equações (4) e (5) destacam relações trigonométricas que relacionam as medidas de impedância com o ângulo de fase ϕ .

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (4)$$

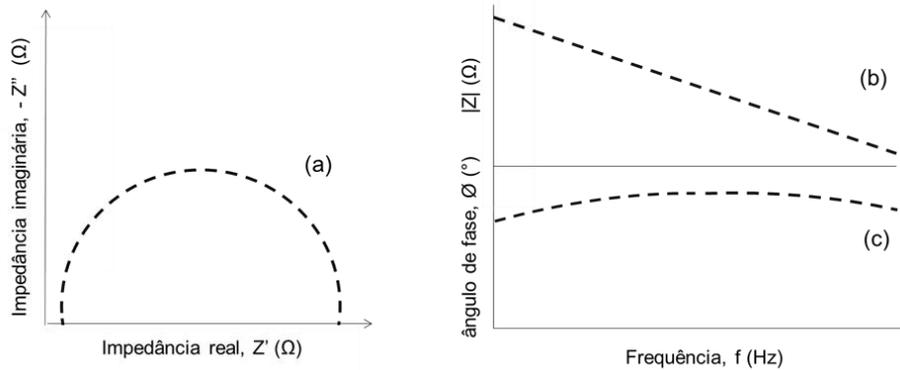
$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (5)$$

onde $Z' = Z \cos\phi$ e $Z'' = Z \sin\phi$

Tais informações são relevantes para a escolha de um circuito equivalente capaz de descrever os dados eletroquímicos obtidos pela EIE (Bonanos et al., 2005; Canales, 2021; Laschuk et al., 2021; Quraishi et al., 2020).

Os dados de impedância $|Z|$, ângulo de fase ϕ e frequência f são correlacionados por meio de diagramas que contribuem para a interpretação do sistema. As representações gráficas mais utilizadas são o diagrama de Nyquist, que relaciona a impedância real à impedância imaginária ($Z' \times Z''$) e os diagramas de Bode que relaciona as frequências, à impedância $|Z|$ ($f \times |Z|$) e/ou ao ângulo de fase ϕ ($f \times \phi$), representados de forma genérica na Figura 2.

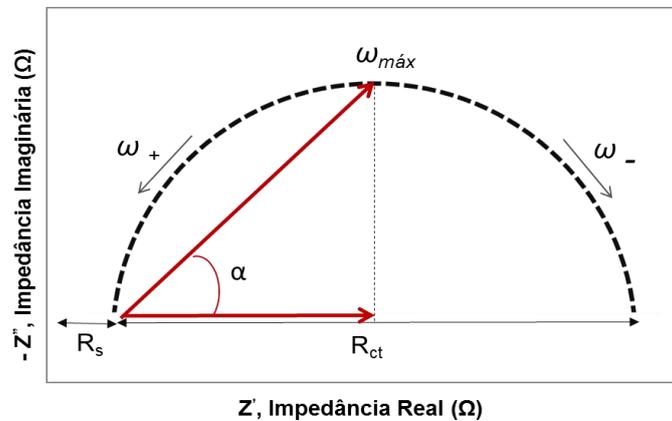
Figura 2: Representação do diagrama de Nyquist (a) e diagramas de Bode (b) e (c).



Fonte: Adaptado de Canales (2021).

Dentre os modelos de gráficos mencionados, o diagrama de Nyquist, representado na Figura 3, é mais empregado, uma vez que os elementos do circuito são facilmente identificados. Considerando um sistema ideal, observa-se um semicírculo bem definido em toda a faixa de frequência, sendo o seu diâmetro a medida da resistência a transferência de carga, R_{ct} e a resistência eletrolítica, R_s , a medida na faixa de alta frequência (Laschuk, et al., 2021; Quraishi, et al., 2020; Wang et al., 2021).

Figura 3: Representação adaptada do diagrama de Nyquist.



Fonte: Adaptado de Hernández, et al. (2020).

A frequência em que a impedância imaginária possui seu maior valor é chamada de frequência angular máxima $\omega_{m\acute{a}x}$ (igual a $2\pi f_{m\acute{a}x}$), quando associada ao valor de R_{ct} , encontra-se a capacitância de camada dupla (C_{dl}) por meio da Equação (6). O valor de C_{dl} também pode ser obtido a partir do modelo de Helmholtz, sendo relacionado a espessura do filme protetor formado pelas moléculas do inibidor (δ_{org}), a constante dielétrica no vácuo (ϵ_0) e a constante dielétrica relativa (ϵ_r), conforme mostrado na Equação (7).

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max} R_{ct}} \quad (6)$$

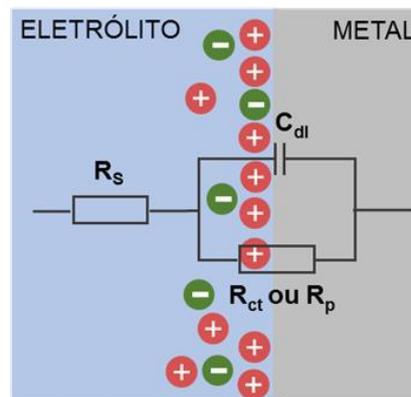
$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{\delta_{org}} \quad (7)$$

Um aumento da espessura do filme e uma diminuição da constante elétrica relativa são observadas após os inibidores serem adicionados ao meio corrosivo, visto a substituição de moléculas de água por moléculas orgânicas explicando a diminuição dos valores de C_{dl} (Hernández, et al., 2020; Quraishi, et al., 2020).

O circuito de Randles é compatível com os parâmetros obtidos pelo diagrama de Nyquist representado anteriormente, onde o resistor R_{ct} (ou R_p) é conectado em paralelo com o capacitor C_{dl} e esse conjunto, por sua vez, é conectado em série com o resistor R_s . Conforme ilustra a Figura 4, este circuito é utilizado para descrever o fenômeno da corrosão de uma superfície metálica pela transferência de cargas na interface metal/eletrólito e, por ser considerado o modelo mais simplificado, o circuito de Randles é a base para outros circuitos mais complexos aplicados a EIE (Laschuk, et al., 2021; Quraishi, et al., 2020; Ribeiro, 2020).

De maneira geral, a adsorção de substâncias orgânicas na superfície metálica promove a criação de uma barreira física que minimiza a ação do meio corrosivo. Desta forma, maiores valores de R_{ct} , e conseqüentemente, menores valores para C_{dl} colaboram para uma maior eficiência de inibição da corrosão, visto que a barreira criada diminui a transferência de carga. É importante mencionar que no caso de corrosão uniforme (meio agressivo) existem outros parâmetros relevantes tais como R_f (resistência do filme), R_d (resistência da camada difusa), que somados ao R_{ct} resultam na R_p (Hernández, et al., 2020; Quraishi, et al., 2020).

Figura 4: Representação do circuito de Randles.



Fonte: Adaptado de Hernández, et al. (2020).

Na maior parte dos casos o gráfico de Nyquist não é apresentado como um semicírculo perfeito, sendo uma evidência da heterogeneidade da superfície metálica, porosidade dos eletrodos, presença de impurezas no meio, distribuição irregular dos locais ativos dentre outros fatores, resultando em uma dispersão das frequências. Desta forma, é comum a substituição do C_{dl} por um Elemento de Fase Constante (EFC) com o intuito de obter um melhor ajuste dos dados experimentais (Hernández, et al., 2020; Quraishi, et al., 2020; Wang, et al., 2021).

A impedância do EFC é calculada através da Equação (8), onde Y_0 é a intensidade da EFC, j é a raiz quadrada de -1, n é o deslocamento de fase (medida da heterogeneidade da superfície) e ω é a frequência angular. Já os valores de C_{dl} ajustados são calculados pela Equação (9) (Hernández, et al., 2020; Quraishi, et al., 2020).

$$Z_{EFC} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (8)$$

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (9)$$

A eficiência da inibição é calculada relacionando os parâmetros R_{ct}^* ou R_p^* referentes a resistência na presença do inibidor e R_{ct} ou R_p referentes a resistência na ausência do inibidor, utilizando-se as Equações (10) e (11) a depender da situação já abordada anteriormente (Hernández, et al., 2020; Quraishi, et al., 2020).

$$\eta_E = \frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}^*} \times 100\% \quad (10)$$

$$\eta_E = \frac{R_p^* - R_p}{R_p^*} \times 100\% \quad (11)$$

As vantagens mais notáveis e conhecidas desta técnica são a relativa facilidade de uso, o curto tempo utilizado nas medições, o uso de equipamentos de custo baixo a moderado e a alta precisão e reprodutibilidade dos resultados (Delgado et al., 2017; Feliu, 2020).

Na literatura encontram-se diversos exemplos de aplicação de EIE no estudo da inibição de corrosão. Podemos destacar, os experimentos de EIE realizados por Saranya e colaboradores objetivando avaliar a performance de derivados de quinoxalina e pirazina como inibidores da corrosão de aço macio em 1M H₂SO₄ para diferentes concentrações (Jagadeesan Saranya et al., 2016). Os resultados mostraram que o aumento da concentração de todos os inibidores analisados provocou um aumento progressivo do diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, ou seja, um aumento da R_{ct} e uma diminuição dos valores da C_{dl}. Tal observação foi justificada pela formação de um filme protetor na superfície do aço devido a substituição das moléculas de água pela adsorção das moléculas dos inibidores orgânicos diminuindo a constante dielétrica local.

Recentemente, foi publicado um trabalho onde os autores realizaram análises de EIE envolvendo dois novos derivados do núcleo indólico como inibidores de corrosão de cobre em 0,5 M H₂SO₄ (Feng et al., 2020). A análise de EIE forneceu diversos parâmetros dentre eles R_p, R_{ct} e R_f, considerando R_p = R_{ct} + R_f. A resistência à polarização R_p foi utilizada nos cálculos da eficiência de inibição, analisada na concentração de 10 mM em diferentes tempos de exposição, de 2 a 24 horas. Os dois derivados apresentaram melhor performance em 12 horas de exposição, e os autores atribuíram a maior eficiência de um dos derivados justamente pela maior capacidade de doação de elétrons do átomo de enxofre presente na estrutura se comparado ao átomo de oxigênio do outro derivado de menor eficiência.

Outro exemplo de aplicação dessa técnica envolve derivados de quinolina que foram avaliados como inibidores de corrosão de aço macio em 1M HCl (Rbaa & Lakhrissi, 2019). Os autores descreveram os diagramas de Nyquist por meio do circuito equivalente de Randles, substituindo o capacitor por um elemento de fase constante para ajustar mais precisamente os dados de impedância. Mediante estes diagramas os parâmetros eletroquímicos R_{ct} e C_{dl} foram deduzidos, observando, conforme o esperado, um aumento do R_{ct} e uma diminuição do C_{dl} com o aumento da concentração dos compostos orgânicos. As eficiências de inibição foram calculadas a partir dos valores de R_{ct}, atingindo valores ótimos de 91,65% e 96,19% para os derivados avaliados, ambos na concentração de 1 mM.

Diante do exposto, pode-se observar a relevância da EIE para o estudo dos processos da corrosão assim como a determinação da eficiência de inibidores orgânicos. Sua vasta aplicabilidade, conforme visto na literatura, destaca sua importância e confiabilidade, sendo uma grande aliada das demais técnicas discutidas neste artigo.

3.1.3 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica, também conhecida como voltametria linear, é uma técnica empregada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico da interface eletrodo/eletrólito, tais como: mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, passividade e susceptibilidade a pite dos materiais em uma extensa faixa de potencial. A técnica de polarização potenciodinâmica pertence a um dos métodos eletroquímicos mais comumente usados em estudos de corrosão (Ahmed et al., 2018; Loto, 2017; Taheri et al., 2020).

Sua forma cíclica foi introduzida na década de 1960 para estudos de corrosão, e refinada especialmente durante a década de 1970 em uma técnica bastante simples para uso rotineiro. Ela tende a ser mais útil para as chamadas ligas autopassivantes suscetíveis à corrosão localizada, como aços inoxidáveis austeníticos, ligas à base de níquel contendo cromo e ligas reativas, como titânio e zircônio. A técnica baseia-se na ideia de que a corrosão pode ser prevista pela observação da resposta a uma

perturbação controlada de comportamento de estado estacionário. O transtorno pode ser criado por aplicação de tensão ou corrente. Na maioria dos casos, a tensão é aumentada em uma forma cíclica do potencial de corrosão e as características da corrente gerada durante o ciclo são usadas para prever o comportamento possível no potencial de corrosão (Silverman, 2011).

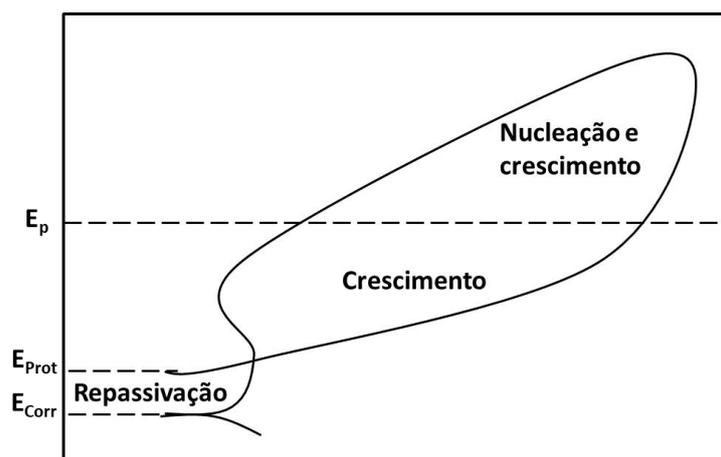
Em resumo, as curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) são as representações gráficas da relação entre o potencial e a corrente, de uma interface (Berradja, 2019), podendo ser usada para determinar o potencial de corrosão e a taxa de corrosão do metal em determinadas condições. Na Figura 5 são representados estes parâmetros.

A vantagem deste método se reflete na possibilidade de detecção de corrosão localizada, determinação fácil e rápida da taxa de corrosão, eficiência da proteção contra corrosão (Esmailzadeh et al., 2018).

O ensaio de polarização é realizado em um potenciostato, um dispositivo eletrônico que possui uma fonte de corrente elétrica, que será fornecida ao eletrodo de trabalho a partir de um contra eletrodo. Além disso, é monitorado o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência (Wolynec, 2003).

O tipo de curva obtido no ensaio de polarização dependerá da velocidade de varredura, concentração e composição da solução eletrolítica, o tempo de imersão da amostra antes da varredura do potencial e da temperatura em que é realizado o processo.

Figura 5: Curva de polarização (cíclica) com representação dos parâmetros eletroquímicos.



Legenda: E_{corr} – Potencial de Corrosão; E_{prot} – Potencial de Proteção; E_p – Potencial de Pite.
Fonte: Adaptado de Sedriks (1996).

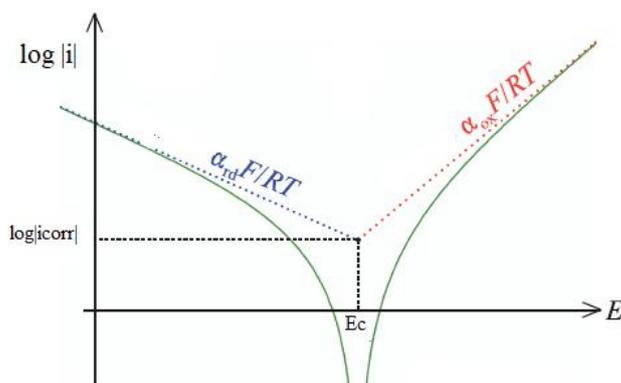
A Figura 6 apresenta um esquema típico da curva de polarização, em termos de cálculo, na qual para a determinação do potencial de corrosão utiliza-se a Lei de Tafel. A abordagem de Tafel envolve traçar o logaritmo do valor absoluto $|i|$ da densidade de corrente versus potencial. As inclinações desses segmentos lineares produzem os coeficientes de transferência, α_{ox} e α_{rd} (chamados de Tafel Slopes), Equações (12) e (13) (Keith B. Oldham, 2011).

$$\alpha_{ox} = \frac{RT}{F} \frac{\partial}{\partial E} \ln\{i\}|_{i \sim i_{ox}} \quad (12)$$

$$\alpha_{rd} = \frac{-RT}{F} \frac{\partial}{\partial E} \ln\{i\}|_{i \sim i_{rd}} \quad (13)$$

A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Pode-se observar que na região anódica como também na catódica, a inclinação da reta fornece i_{red} (curva catódica, azul) e i_{ox} (curva anódica, vermelha). O gráfico é curvo próximo ao potencial nulo E_c , onde nenhuma das aproximações é válida.

Figura 6: Curva de Polarização.



Fonte: Adaptado de Keith B. Oldham (2011).

A partir de i_{corr} , pode-se calcular a eficiência do inibidor, como também o grau de cobertura através das Equações (14) e (15) (Junaedi et al., 2013; Verma et al., 2016; Xu et al., 2017):

$$E_{inibidor}(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(in)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (14)$$

$$\Theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(in)}}{i_{corr}} \quad (15)$$

Onde: I_{corr} e $I_{corr(in)}$ são a densidade da corrente de corrosão na ausência e presença de inibidores respectivamente, e Θ o grau de cobertura.

A avaliação dos resultados da curva de polarização, além da taxa de corrosão propriamente dita, permite inferir sobre os possíveis métodos de proteção contra corrosão, definir critérios para monitoramento e o tipo de ação do inibidor, como por exemplo o uso de um inibidor misto. Observa-se uma tendência definida no deslocamento de E_{corr} na presença de inibidor de corrosão. Portanto, os inibidores sintetizados podem ser arranjados como um inibidor do tipo misto e a ação de inibição é causada por efeito de impedimento estereo espacial, conforme discutido na literatura (C. Cao, 1996).

A inibição da corrosão do aço-carbono em H_2SO_4 1 M foi investigada por Saranya e co-autores na ausência e presença de diferentes concentrações de derivados de quinoxalina utilizando diferentes análises, entre elas a polarização potenciodinâmica, além de cálculos teóricos (J Saranya et al., 2015). Neste artigo os autores calcularam a eficiência de inibição a partir do I_{corr} através das curvas de polarização potenciodinâmica. Foi relatado que a densidade de corrente para todos os inibidores avaliados diminui com o aumento da concentração de inibidores. Isso indica que os inibidores são adsorvidos na superfície do metal e, portanto, ocorre a inibição. Foi observado que as inclinações da curva de Tafel são significativamente afetadas pela adição de inibidores, indicando que o mecanismo da reação de corrosão não muda e a reação de corrosão é inibida por um modo de adsorção simples. Em outras palavras, o inibidor diminui a superfície ativa para o ataque de corrosão ácida sem afetar o mecanismo de corrosão, e apenas causar inativação de uma parte da superfície do metal em relação ao meio corrosivo. A diminuição máxima nos valores de I_{corr} foi observada para um dos derivados de quinoxalina, indicando que esse foi o inibidor de corrosão mais eficaz.

Em outro exemplo de utilização dessa técnica, pesquisadores publicaram recentemente resultados da avaliação experimental de inibidores de corrosão em aço carbono em meio alcalino e analisaram o seu comportamento eletroquímico e a sua eficiência de inibição em várias concentrações (Ko et al., 2021). Os autores concluíram a partir das curvas de polarização

que as concentrações em 100 e 300 ppm dos derivados de imidazol analisados não são suficientes para inibir a corrosão de forma eficaz, porém nas concentrações de 500 e 1000 ppm apresentaram um comportamento passivo, o que significa que a corrosão em superfícies metálicas foi suprimida pelo imidazol adsorvido. Neste trabalho os autores calcularam a eficiência de inibição segundo a Equação (11). Os resultados das análises das curvas de Tafel permitiram atribuir a tendência de que o imidazol nestas condições afeta as reações catódicas e anódicas, e que a passividade devido à adsorção do imidazol torna-se mais estável até 500 ppm, mas a passividade do imidazol diminui quando 1000 ppm dele são adicionados.

Em alguns experimentos, entretanto, é possível observar que as extrapolações das regiões lineares de Tafel não cruzam em i_{corr} e o verdadeiro valor da corrente de corrosão se torna sujeito à interpretação. Se isto ocorrer, existe um erro na extrapolação, uma vez que a taxa de oxidação deve ser igual à taxa de redução no E_{corr} . Na maioria dos casos, o erro é provavelmente na medição anódica. Como o metal está sofrendo corrosão, a superfície muda constantemente e o mecanismo de corrosão não pode ser completamente descrito pelas equações simplificadas, pois a curva de polarização reflete a combinação de diferentes coeficientes de Tafel. Se este comportamento é observado, o processo mais seguro para medir i_{corr} é, provavelmente, no ponto onde a extrapolação catódica de Tafel cruza E_{corr} (Dolabella et al., 2019; Esmailzadeh, et al., 2018).

3.2 Estudos quânticos aplicados no estudo de inibidores de corrosão

Os estudos teóricos nesta área estão concentrados em três tipos de cálculos: Teoria do Funcional da Densidade (TFD), Dinâmica Molecular (DM) e Monte Carlo (MC). Os cálculos de dinâmica molecular e Monte Carlo, que dão ênfase na energia de adsorção das moléculas de inibidor na superfície metálica, são complementares aos resultados obtidos a partir dos cálculos TFD e ajudam na elucidação dos mecanismos de ação dos inibidores (G. Gece, 2008; Goyal et al., 2018; Haris et al., 2021; Obot et al., 2015a; Oukhrib et al., 2021).

A eficiência dos cálculos TFD de prever alguma propriedade dos sistemas em estudo depende da escolha do funcional e de um conjunto de funções de base (Sholl & Steckel, 2009). Assim, as estruturas otimizadas se aproximam das resolvidas experimentalmente por dados de difração de raios X e os demais parâmetros podem ser correlacionados com a eficiência de inibição.

Os cálculos TFD têm avançado nas últimas décadas devido ao avanço de tecnologias e de máquinas mais robustas sendo possível fazer cálculos que antes era inviável em termos de custos computacionais aumentando a viabilidade de sua aplicação em sistemas com um maior número de átomos (Dawson et al., 2021).

Apesar do desenvolvimento de novos funcionais com diferentes aplicações, o funcional B3LYP (Becke, 1993; Lee et al., 1988) é o funcional de densidade mais popular na química computacional. Este funcional desenvolvido no final dos anos 80 apresenta resultados semelhantes a outros métodos e, geralmente, com menor custo computacional (Burke, 2012; Mardirossian & Head-Gordon, 2017).

O funcional B3LYP continua a dominar entre as pesquisas, representando 80% do total de publicações encontradas na literatura. Tornando-se um padrão de funcional utilizado para estudar química orgânica. Isto é importante, particularmente para avaliar o desempenho em grandes conjuntos de compostos para os quais dados de referência confiáveis estão disponíveis (Tirado-Rives & Jorgensen, 2008).

Desta forma, encontra-se na literatura diversas publicações utilizando o funcional B3LYP para análise de moléculas orgânicas envolvendo heterocíclicos com potencial uso como inibidores de corrosão (Gad et al., 2018; Gökhan Gece, 2015; Quattrociocchi et al., 2020; M. G. Silva et al., 2021; M. G. Silva et al., 2022; N. Wazzan et al., 2018; Zhao et al., 2019).

Um ponto de destaque são as funções de bases utilizadas nos cálculos TFD. As funções de bases são aquelas que descrevem as distribuições radiais e angulares da densidade eletrônica. Elas são responsáveis por introduzir, nos cálculos de estrutura eletrônica uma descrição matemática dos orbitais em um sistema, ou um conjunto de funções usado para descrever a

forma dos orbitais nos átomos presentes (Ramachandran, 2008).

A adequação do conjunto de base escolhida para um determinado tipo de cálculo é um fator importante na precisão dos resultados do cálculo químico quântico. Outros dois fatores também importantes para a escolha do conjunto de base são o tempo computacional e a precisão que são influenciados pelo tipo de função de base (Ramachandran, 2008).

Em muitos cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e reações químicas, os resultados são sensíveis à inclusão de funções de base difusas. Estas corrigem erros nas energias e outras propriedades moleculares associadas a uma densidade eletrônica afastada do núcleo (Jensen, 2002; Zhang & Fan, 2015). Este tipo de função são mais fortemente recomendadas para serem usadas para ânions, que têm distribuições de densidade de elétrons maiores (Treitel et al., 2004).

Outro tipo de função são as funções de polarização que são usadas porque muitas vezes descreve melhor a ligação química, como também frequências vibracionais mais precisas. Ao usá-las os cálculos incluem os efeitos/deformações sofridos pelos orbitais atômicos após a formação de ligação (Check et al., 2001).

Não existe uma concordância quanto aos conjuntos de funções utilizados. Alguns trabalhos utilizam funções difusas e outros não, o mesmo ocorre com o uso das funções de polarização (Abdulridha et al., 2020; Behzadi et al., 2015; Gökhan Gece & Bilgiç, 2009; Loganathan et al., 2021).

Cálculos TFD são de grande valia no auxílio do estudo de inibidores de corrosão, sendo uma ferramenta teórica poderosa para a proposta de novas moléculas com propriedades inibidoras de corrosão (Awad et al., 2009; G. Gece, 2008; A. D. d. Silva, 2020). Os parâmetros geométricos e eletrônicos obtidos a partir da otimização estrutural assim como os cálculos com energia de interação como também da interação inibidor/superfície são comparados com dados experimentais permitindo uma relação entre os dados teóricos e experimentais.

Os parâmetros quânticos derivados da TFD e sua aplicação na inibição da corrosão são reportados em diversas publicações (Al-Fakih et al., 2019; Z. Cao et al., 2014; Dkhireche et al., 2020; Ebenso et al., 2010; G. Gece, 2008; Obot, et al., 2015a).

Esses parâmetros são as energias do HOMO e LUMO (EHOMO e ELUMO), a diferença de energia ($\Delta E = ELUMO - EHOMO$), eletronegatividade global (χ), dureza (η), maciez (σ) fração de elétrons transferidos (ΔN), carga, momento de dipolo (μ) e energia total (ET) (Obot et al., 2015b; Ouakki et al., 2019).

Em relação aos cálculos das cargas, vale ressaltar que existem diversos modelos para o cálculo em um átomo, tais como NPA (Reed, Weinstock, & Weinhold, 1985), Hirshfeld (Hirshfeld, 1977), MKS (Besler et al., 1990; Singh & Kollman, 1984), CHELPG (Breneman & Wiberg, 1990), CHELP (Chirlian & Francl, 1987).

A análise da população de Mulliken (Mulliken, 1955a, 1955b) é usada principalmente para o cálculo da distribuição de carga em uma molécula, sendo dependente da base utilizada (D. Thompson et al., 2002).

Em recente publicação foi relatado um estudo teórico e experimental de formas diméricas de imidazol (Abdulazeez, Al-Hamouz, Khaled, & Al-Saadi, 2020). Os estudos teóricos mostraram que a presença do anel aromático na estrutura 1,1'-(4-metil-1,3-fenileno)bis(3-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)ureia) facilita seu papel anticorrosivo.

O estudo teórico de alguns derivados do bipirazol indicam que estes sistemas podem atuar como inibidores da corrosão. Neste trabalho foram estabelecidas relações entre a eficiência de inibição de corrosão com os parâmetros quânticos apresentando uma boa concordância (Boussalah et al., 2012).

Também foi avaliado o efeito do substituinte nas moléculas inibidoras. O resultado indica uma pequena variação nos parâmetros quânticos e na eficiência de inibição, e observaram que o substituinte ligado ao nitrogênio da amina tem pouco efeito na eficiência da inibição, ao contrário do efeito do substituinte no anel pirazol, conclusão essa obtida através dos cálculos teóricos, e está em concordância com os dados experimentais (Dafali et al., 2002).

Os compostos orgânicos contendo substituintes $-CN$ e $-NO_2$ são amplamente utilizados como inibidores de corrosão

de metais. Em recente estudo teórico foram analisados a influência desses substituintes nos parâmetros quânticos e suas relações com a eficiência de inibição (Verma et al., 2020). Os autores relataram que quando o grupo substituinte é $-CN$, o HOMO e LUMO estão distribuídos quase toda parte da molécula, porém quando o substituinte é $-NO_2$ HOMO é localizado principalmente sobre o substituinte $-NO_2$, sugerindo que o grupo $-NO_2$ tem melhor capacidade de retirada de elétrons do que o substituinte $-CN$.

Ambos os substituintes $-CN$ e $-NO_2$ são de natureza retiradora de densidade eletrônica, portanto, espera-se que diminuam a proteção de inibição de inibidores em sua presença. Outra conclusão que eles chegaram foi que em inibidores orgânicos que não possuem estruturas moleculares muito grandes nem muito pequenas, os substituintes $-CN$ e $-NO_2$ diminuem a eficiência de proteção devido ao seu efeito $-R$ ou $-I$ -efeito (Salvatella, 2017).

Outro parâmetro que pode ser calculado utilizando o método TFD é o índice de reatividade de Fukui (Fukui, 1982). Estes parâmetros estão relacionados com sítios reativos na molécula, mais especificamente de inibidores de corrosão e indicam os pontos por onde a interação com a superfície metálica deve ocorrer, e são comparáveis aos locais para ataque nucleofílico e eletrofílico na molécula (Dehdab et al., 2016; N. A. Wazzan & Mahgoub, 2014)

De maneira geral, estes índices representam as reatividades locais das moléculas, ou seja, é útil na identificação dos vários pontos de interação. Pelo cálculo dos índices de Fukui é possível determinar os pontos mais nucleofílicos da molécula do inibidor que por sua vez indicam uma maior probabilidade de atuarem como pontos de ancoragem com a superfície metálica.

As funções Fukui são calculadas para um grande número de moléculas orgânicas são sempre positivas. Considerações numéricas e algébricas permitiram a identificação de várias condições de contorno para valores negativos para funções de Fukui. As funções negativas de Fukui são muito improváveis, exceto quando distâncias interatômicas muito curtas estão presentes. Hipóteses recentes sobre a ocorrência de funções Fukui negativas são fortemente apoiadas pela presente abordagem (Bultinck et al., 2003).

Diversos trabalhos utilizando os índices de reatividade têm sido reportados devido a importância dos pontos de ancoragem para a elucidação do mecanismo de inibição (Al-Amiery et al., 2022; K. Cao et al., 2022; Idir & Kellou-Kerkouche, 2018; John & Joseph, 2013).

Outros tipos de cálculos teóricos utilizados no estudo de inibidores de corrosão são os cálculos de dinâmica molecular e Monte Carlo estão voltados para o cálculo da interação entre as moléculas dos inibidores de corrosão com a superfície metálica (Hollingsworth & Dror, 2018; Morgon & Coutinho, 2007; Paquet & Viktor, 2015; Verma et al., 2018).

O objetivo de uma simulação de Monte Carlo (MC) é gerar um conjunto de configurações representativas sob condições termodinâmicas específicas para um sistema macromolecular complexo. A aplicação de perturbações aleatórias no sistema gera essas configurações, sendo o sistema mais provável é aquele que resulta em uma menor energia.

Para representar adequadamente o espaço representativo, as perturbações devem ser suficientemente grandes, energeticamente viáveis e altamente prováveis. As simulações de Monte Carlo não fornecem informações sobre a evolução do tempo. Em vez disso, eles fornecem um conjunto de configurações representativas e, conseqüentemente, conformações a partir das quais probabilidades e observáveis termodinâmicos relevantes, como a energia livre, podem ser calculados.

A dinâmica molecular estuda a evolução temporal das coordenadas e os momentos (o estado) de uma determinada estrutura macromolecular. Tal evolução é chamada de trajetória. A trajetória atípica é obtida resolvendo as equações de Newton. A trajetória é importante na avaliação de vários observáveis dependentes do tempo, como a acessibilidade de uma determinada superfície molecular, a interação entre uma pequena molécula.

A escolha de um potencial adequado é de extrema importância na obtenção de simulações de dinâmica molecular precisas. O potencial deve ser fisicamente sólido, bem como computacionalmente tratável.

Um potencial aproximado pode ser calculado a partir da mecânica quântica e da aproximação de Born-Oppenheimer

em que apenas as posições da ligação do núcleo atômico são consideradas.

Os potenciais podem ser divididos em potenciais de ligação e potenciais de longo alcance. Os potenciais de ligação envolvem a interação com dois átomos (comprimentos ligados), três átomos (ângulos ligados) e quatro átomos (ângulos diedros).

As interações de longo alcance estão associadas ao potencial de Lennard-Jones (van der Waal) e ao potencial de Coulombico. A aproximação harmônica é utilizada para os potenciais de ligação, o que significa que apenas pequenos deslocamentos são representados com precisão.

Os métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo são estocásticos em que moléculas do solvente (neste caso moléculas de água para simular o meio aquoso), molécula do inibidor e a superfície metálica são colocadas em uma caixa de dimensão definida.

A adsorção é um processo de transferência de massa que resulta no acúmulo de constituintes na interface de duas fases, como, interface gás-líquido, líquido-líquido, gás-líquido e interface líquido-sólido através do mecanismo de fisissorção ou mecanismo de quimissorção relativamente menos comum (Dubey, Banerjee, Upadhyay, & Sharma, 2017).

É geralmente aceito que os compostos orgânicos inibem a corrosão por adsorção na interface metal/solução bloqueando os sítios ativos da superfície do metal deslocando as moléculas de água e formando uma camada protetora na superfície do metal (Ramagathan et al., 2015).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura, onde são simuladas as mais variadas superfícies metálicas (X. He et al., 2018; Qiang et al., 2016; Rbaa et al., 2019; Salhi et al., 2017; Verma, et al., 2016) e calculadas as energias de adsorção e o sentido de interação das moléculas inibidoras.

A simulação de Monte Carlo e Dinâmica Molecular pode explicar um elemento chave no problema da corrosão: o fenômeno de adsorção. Os sítios de adsorção mais estáveis em superfícies metálicas com baixa energia, fornecendo informações úteis sobre a capacidade de adsorção e orientação da molécula na superfície.

Estudos experimentais e teóricos para inibição da corrosão de aço carbono por derivado de imidazolina foi relatado por Feng et al. A adsorção do inibidor foi calculada em três superfícies típicas Fe (100), Fe₂O₃ (110) e Fe₃O₄ (100). O cálculo do DM sugere que a molécula de imidazolina adsorvida é paralela à superfície do ferro para maximizar seu contato com a superfície. A energia de interação encontrada para o átomo de Fe é de -284 kJ/mol, para Fe₃O₄ é -226 kJ/mol e para Fe₂O₃ é -157 kJ/mol. Assim, o inibidor adsorvido na superfície do Fe mais fortemente do que Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Um estudo teórico da inibição de corrosão utilizando a molécula di-hidrazida do ácido azelaico em aço macio foi descrito na literatura. Neste trabalho, foram realizados cálculos de teoria funcional de densidade (DFT) e simulações de Monte Carlo (MC) e dinâmica molecular (MD) para avaliar as interações envolvidas superfície/inibidor. Cálculos de dinâmica molecular (DM) e simulação de Monte Carlo (MC) foram usadas para modelar a adsorção da di-hidrazida do ácido azelaico na superfície do ferro Fe (110). Os autores concluíram que o inibidor apresenta excelente capacidade de retardar a corrosão em temperatura ambiente e, assim, inibir o substrato metálico contra eletrólitos corrosivos (Abdelmalek et al., 2021).

Assim, fica evidente que as interações de inibidores com superfícies metálicas usando simulações DM e MC juntamente com outras técnicas comumente empregadas se tornam uma excelente ferramenta para o estudo desses sistemas.

4. Considerações Finais

Este artigo de revisão teve como objetivo fornecer um panorama sobre as características, aspectos teóricos e aplicações das principais técnicas experimentais e quânticas amplamente utilizadas nas pesquisas que visam o entendimento do comportamento e propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas como inibidoras do fenômeno da corrosão em meio ácido, assim como o mecanismo de inibição.

As técnicas experimentais abordadas (método gravimétrico de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica) apresentam-se como valiosas ferramentas no estudo da corrosão uma vez que exibem, no geral, vantagens como facilidade de uso, rápida e precisa aquisição de medidas e dados, uso de equipamentos de custo baixo a moderado, etc.

Outra ferramenta notável no estudo de inibidores de corrosão são as abordagens quânticas cujos estudos teóricos nesta área concentram-se na Teoria do Funcional da Densidade, Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Os avanços tecnológicos na área computacional permitiram que os cálculos de TFD também apresentassem avanços significativos nas últimas décadas o que tornou possível a realização de cálculos antes inviáveis. Tudo isso vêm contribuindo diretamente no aumento da viabilidade da aplicação desses cálculos em sistemas com um maior número de átomos com vistas para a elucidação dos mecanismos de ação dos inibidores. Já os estudos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo, que estão voltados para o cálculo da interação entre as moléculas dos inibidores de corrosão com a superfície metálica (energia de adsorção) complementam os resultados obtidos dos cálculos de TFD.

Desta forma, fica claro que as técnicas experimentais de análise juntamente como as simulações computacionais de química quântica auxiliam cada vez mais os cientistas nas investigações dos inibidores orgânicos de corrosão.

Como perspectiva de trabalhos futuros pode-se enfatizar a relação estrutura-atividade inibidora por meio de cálculos teóricos e análises experimentais. Além disso, este trabalho serve de base para trabalhos com moléculas orgânicas que contenham as características citadas neste trabalho (anéis aromáticos e heteroátomos com par de elétrons não compartilhados). Incluindo substâncias com origem em produtos naturais e que, porventura, siga os princípios da química verde.

Referências

- Abdelmalek, M., Barhoumi, A., Byadi, S., El Idrissi, M., Salah, M., Tounsi, A., . . . Zeroual, A. (2021). Corrosion inhibition performance of azelaic acid dihydrazide: a molecular dynamics and Monte Carlo simulation study. *Journal of Molecular Modeling*, 27(11), 331. doi: 10.1007/s00894-021-04955-2
- Abdulazeez, I., Al-Hamouz, O. C., Khaled, M., & Al-Saadi, A. A. (2020). New imidazole-based dimers as potential inhibitors for mild steel corrosion in acidic media: Electrochemical and DFT evaluation. *Materials and Corrosion* 71(2), 292-299. doi:10.1002/maco.201911123
- Abdulridha, A. A., Albo Hay Allah, M. A., Makki, S. Q., Sert, Y., Salman, H. E., & Balakit, A. A. (2020). Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113690. doi:10.1016/j.molliq.2020.113690
- Ahmed, M. H. O., Al-Amiery, A. A., Al-Majedy, Y. K., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., & Gaaz, T. S. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Results in Physics*, 8, 728-733. doi: 10.1016/j.rinp.2017.12.039
- Al-Amiery, A. A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Shaker, L. M., Isahak, W. N. R. W., & Takriff, M. S. (2022). Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution. *Scientific Reports*, 12(1), 4705. doi:10.1038/s41598-022-08146-8
- Al-Fakih, A. M., Abdallah, H. H., & Aziz, M. (2019). Experimental and theoretical studies of the inhibition performance of two furan derivatives on mild steel corrosion in acidic medium. *Materials and Corrosion*, 70(1), 135-148. doi: 10.1002/maco.201810221
- Arockiasamy, P., Sheela, X. Q. R., Thenmozhi, G., Franco, M., Sahayaraj, J. W., & Santhi, R. J. (2014). Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution by *Mollugo cerviana*. *International Journal of Corrosion*, 2014, 679192. doi: 10.1155/2014/679192
- Awad, M. K., Issa, R. M., & Atlam, F. M. (2009). Theoretical investigation of the inhibition of corrosion by some triazole Schiff bases. *Materials and Corrosion*, 60(10), 813-819. doi: 10.1002/maco.200905169
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652. doi:10.1063/1.464913.
- Behzadi, H., Roonasi, P., Momeni, M. J., Manzetti, S., Esrafil, M., Obot, I. B., . . . Morteza Mousavi-Khoshdel, S. (2015). A DFT study of pyrazine derivatives and their Fe complexes in corrosion inhibition process. *Journal of Molecular Structure*, 1086, 64-72. doi:10.1016/j.molstruc.2015.01.008
- Bentiss, F., Traisnel, M., Gengembre, L., & Lagrenée, M. (1999). A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS. *Applied Surface Science*, 152(3), 237-249. doi:10.1016/S0169-4332(99)00322-0
- Berradja, A. (2019). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. *Corrosion Inhibitors*. IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.86743

- Besler, B. H., Merz Jr., K. M., & Kollman, P. A. (1990). Atomic charges derived from semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry* 11(4), 431-439. doi:10.1002/jcc.540110404
- Bonanos, N., Steele, B. C. H., & Butler, E. P. (2005). Applications of Impedance Spectroscopy. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Second Edition* (pp. 205-537). doi:10.1002/0471716243.ch4
- Boussalah, N., Ghalem, S., El Kadiri, S., Hammouti, B., & Touzani, R. (2012). Theoretical study of the corrosion inhibition of some bipyrazolic derivatives: a conceptual DFT investigation. *Research on Chemical Intermediates*, 38(8), 2009-2023. doi: 10.1007/s11164-012-0522-0
- Breneman, C. M., & Wiberg, K. B. (1990). Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry* 11(3), 361-373. doi:10.1002/jcc.540110311
- Brett, C. M. A. (2022). Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors. *Molecules* (Basel, Switzerland), 27(5), 1497. doi:10.3390/molecules27051497
- Browning, D. R. (1986). *Electrogravimetry Materials Characterization*: ASM International. doi: 10.31399/asm.hb.v10.a0001742
- Bultinck, P., Carbó-Dorca, R., & Langenaeker, W. (2003). Negative Fukui functions: New insights based on electronegativity equalization. *Journal of Chemical Physics* 118(10), 4349-4356. doi: 10.1063/1.1542875
- Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *Journal of Chemical Physics* 136(15), 150901. doi:10.1063/1.4704546
- Canales, C. P. (2021). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. 21st Century Nanostructured Materials - Physics, Chemistry, Classification, and Emerging Applications in Industry, Biomedicine, and Agriculture*. London: IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.101636
- Cao, C. (1996). On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science*, 38(12), 2073-2082. doi:10.1016/S0010-938X(96)00034-0
- Cao, K., Huang, W., Huang, X., & Pan, J. (2022). Imidazo [1,2-a] Pyrimidine Derivatives as Effective Inhibitor of Mild Steel Corrosion in HCl Solution: Experimental and Theoretical Studies. *Frontiers in Materials*. 9:843522. doi: 10.3389/fmats.2022.843522
- Cao, Z., Tang, Y., Cang, H., Xu, J., Lu, G., & Jing, W. (2014). Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corrosion Science*, 83, 292-298. doi:10.1016/j.corsci.2014.02.025
- Chaouiki, A., Chafiq, M., Rbaa, M., Lgaz, H., Salghi, R., Lakhri, B., . . . Cho, Y. (2020). New 8-Hydroxyquinoline-Bearing Quinoxaline Derivatives as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl: Electrochemical and Computational Investigations. *Coatings* 10(9), 811. doi:10.3390/coatings10090811
- Check, C. E., Faust, T. O., Bailey, J. M., Wright, B. J., Gilbert, T. M., & Sunderlin, L. S. (2001). Addition of Polarization and Diffuse Functions to the LANL2DZ Basis Set for P-Block Elements. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(34), 8111-8116. doi: 10.1021/jp0119451
- Chirlian, L. E., & Francl, M. M. (1987). Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. *Journal of Computational Chemistry* 8(6), 894-905. doi:10.1002/jcc.540080616
- Choi, W., Shin, H.-C., Kim, J. M., Choi, J.-Y., & Yoon, W.-S. (2020). Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 1-13. doi:10.33961/jecst.2019.00528
- D. Thompson, J., D. Xidos, J., M. Sonbuchner, T., J. Cramer, C., & G. Truhlar, D. (2002). More reliable partial atomic charges when using diffuse basis sets. *PhysChemComm*, 5(18), 117-134. doi:10.1039/B206369G
- Dafali, A., Hammouti, B., Touzani, R., Kertit, S., Ramdani, A., & El Kacemi, K. (2002). Corrosion inhibition of copper in 3 per cent NaCl solution by new bipyrazolic derivatives. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49(2), 96-104. doi: 10.1108/00035590210419335
- Dawson, W., Degomme, A., Stella, M., Nakajima, T., Ratcliff, L. E., & Genovese, L. (2021). Density functional theory calculations of large systems: Interplay between fragments, observables, and computational complexity. *WIREs Computational Molecular Science*, e1574. doi:10.1002/wcms.1574
- Dehdab, M., Shahraki, M., & Habibi-Khorassani, S. M. (2016). Theoretical study of inhibition efficiencies of some amino acids on corrosion of carbon steel in acidic media: green corrosion inhibitors. *Amino Acids*, 48(1), 291-306. doi:10.1007/s00726-015-2090-2
- Delgado, M. C., García-Galvan, F. R., Llorente, I., Pérez, P., Adeva, P., & Feliu, S. (2017). Influence of aluminium enrichment in the near-surface region of commercial twin-roll cast AZ31 alloys on their corrosion behaviour. *Corrosion Science*, 123, 182-196. doi:10.1016/j.corsci.2017.04.027
- Dkhireche, N., Galai, M., Ouakki, M., Rbaa, M., Ech-chihbi, E., Lakhri, B., & EbnTouhami, M. (2020). Electrochemical and theoretical study of newly quinoline derivatives as a corrosion inhibitors adsorption on mild steel in phosphoric acid media. *Inorganic Chemistry Communications*, 121, 108222. doi:10.1016/j.inoche.2020.108222
- Dolabella, L. M. P., T. E. Santos, Matencio, T., Vasconcelos, W. L., & Lins, V. F. C. (2019). Inhibitory Effect of Ethanollic Extract of Propolis on Corrosion of Ferritic Stainless Steel in Chloride Media. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33, 213-219. doi: 10.15255/CABEQ.2018.1559
- Dubey, S., Banerjee, S., Upadhyay, S. N., & Sharma, Y. C. (2017). Application of common nano-materials for removal of selected metallic species from water and wastewaters: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 656-677. doi:10.1016/j.molliq.2017.05.107
- Ebenso, E. E., Arslan, T., Kandemirli, F., Caner, N., & Love, I. (2010). Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(5), 1003-1018. doi:10.1002/qua.22249
- Esmailzadeh, S., Aliofkhaezrai, M., Sarlak, H. J. P. o. M., & Surfaces, P. C. o. (2018). Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Materials Science* 54, 976-989. doi:10.1134/S207020511805026X

- Feliu, S. (2020). Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. *Metals* 10(6), 775. doi:10.3390/met10060775
- Feng, L., Ren, X., Feng, Y., Tan, B., Zhang, S., Li, W., & Liu, J. (2020). Self-assembly of new O- and S-heterocycle-based protective layers for copper in acid solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(8), 4592-4601. doi:10.1039/C9CP06910K
- Fukui, K. (1982). Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218(4574), 747-754. doi:10.1126/science.218.4574.747
- Gabrielli, C. J. E. A. (2020). Once upon a time there was EIS. *Electrochimica Acta*, 331 (2020) 135324. doi:10.1016/j.electacta.2019.135324
- Gad, E. A. M., Azzam, E. M. S., & Halim, S. A. (2018). Theoretical approach for the performance of 4-mercapto-1-alkylpyridin-1-ium bromide as corrosion inhibitors using DFT. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 695-699. doi:10.1016/j.ejpe.2017.10.005
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50(11), 2981-2992. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.043
- Gece, G. (2015). Corrosion inhibition behavior of two quinoline chalcones: insights from density functional theory. *Journal Corrosion Reviews*. 33(3-4), 195-202. doi:10.1515/corrrev-2015-0028
- Gece, G., & Bilgiç, S. (2009). Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. *Corrosion Science*, 51(8), 1876-1878. doi:10.1016/j.corsci.2009.04.003
- Gentil, V. (2014). Corrosão (6ª ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C., & Ebnso, E. E. (2018). Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 565-573. doi:10.1016/j.molliq.2018.02.045
- Haris, N. I. N., Sobri, S., Yusof, Y. A., & Kassim, N. K. (2021). An Overview of Molecular Dynamic Simulation for Corrosion Inhibition of Ferrous Metals. *Metals* 11(1), 46. doi:10.3390/met11010046
- Hassan, K. H., Khadom, A. A., & Kurshed, N. H. (2016). Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. *South African Journal of Chemical Engineering*, 22, 1-5. doi:10.1016/j.sajce.2016.07.002
- He, X., Mao, J., Ma, Q., & Tang, Y. (2018). Corrosion inhibition of perimidine derivatives for mild steel in acidic media: Electrochemical and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 260-268. doi:10.1016/j.molliq.2018.08.021
- He, Z., & Mansfeld, F. (2009). Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. *Energy & Environmental Science*, 2(2), 215-219. doi:10.1039/B814914C
- Heaviside, O. (1894). *Electrical Papers* (2nd ed.).
- Hernández, H. H., Reynoso, A. M. R., González, J. C. T., Morán, C. O. G., Hernández, J. G. M., Ruiz, A. M., . . . Cruz, R. O. (2020). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. London: IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.94470
- Heusler, K. E., Landolt, D., & Trasatti, S. (1989). Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988). *Pure and Applied Chemistry*. 61(1), 19-22. doi:10.1351/pac198961010019
- Hirshfeld, F. L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44(2), 129-138. doi:10.1007/BF00549096
- Hollingsworth, S. A., & Dror, R. O. (2018). Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*, 99(6), 1129-1143. doi:10.1016/j.neuron.2018.08.011
- Honarvar Nazari, M., Shihab, M. S., Havens, E. A., & Shi, X. (2020). Mechanism of corrosion protection in chloride solution by an apple-based green inhibitor: experimental and theoretical studies. *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*, 1(1), 7. doi:10.1186/s43065-020-00007-w
- Huong, D. Q., Lan Huong, N. T., Anh Nguyet, T. T., Duong, T., Tuan, D., Thong, N. M., & Nam, P. C. (2020). Pivotal Role of Heteroatoms in Improving the Corrosion Inhibition Ability of Thiourea Derivatives. *ACS omega*, 5(42), 27655-27666. doi:10.1021/acsomega.0c04241
- Idir, B., & Kellou-Kerkouche, F. (2018). Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Phenanthroline for Cast Iron in Acid Solution. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 9(4), 260-275. doi:10.5229/JECST.2018.9.4.260
- Jensen, F. (2002). Polarization consistent basis sets. III. The importance of diffuse functions. *Journal of Chemical Physics* 117(20), 9234-9240. doi:10.1063/1.1515484
- Johansson, A. (1988). The development of the titration methods: some historical annotations. *Analytica Chimica Acta* 206, 97-109. doi:10.1016/S0003-2670(00)80834-X
- John, S., & Joseph, A. (2013). Quantum chemical and electrochemical studies on the corrosion inhibition of aluminium in 1 N HNO₃ using 1,2,4-triazine. *Materials and Corrosion* 64(7), 625-632. doi:10.1002/maco.201206782
- Junaedi, S., Al-Amiery, A. A., Kadhim, A., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B. (2013). Inhibition effects of a synthesized novel 4-aminoantipyrine derivative on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution together with quantum chemical studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(6), 11915-11928. doi:10.3390/ijms140611915
- Keith B. Oldham, J. C. M., Alan M. Bond. (2011). *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. Hoboken, Nova Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Ltd.

- Khadom, A. A., Abd, A. N., & Ahmed, N. A. (2018). Potassium Iodide as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Hydrochloric Acid: Kinetics and Mathematical Studies. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4(2), 17. doi:10.1007/s40735-018-0133-4
- Kiew, L.-V., Chang, C.-Y., Huang, S.-Y., Wang, P.-W., Heh, C.-H., Liu, C.-T., . . . Chang, C.-C. (2021). Development of flexible electrochemical impedance spectroscopy-based biosensing platform for rapid screening of SARS-CoV-2 inhibitors. *Biosensors and Bioelectronics*, 183, 113213. doi:10.1016/j.bios.2021.113213
- Ko, S.-J., Choi, S.-R., Hong, M.-S., Kim, W.-C., & Kim, J.-G. (2021). Effect of Imidazole as Corrosion Inhibitor on Carbon Steel Weldment in District Heating Water. *Materials* 14(16), 4416. doi:10.3390/ma14164416
- Laschuk, N. O., Easton, E. B., & Zenkina, O. V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC advances*, 11(45), 27925-27936. doi:10.1039/d1ra03785d
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785
- Li, X., Deng, S., Fu, H., & Li, T. (2009). Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4089-4098. doi:10.1016/j.electacta.2009.02.084
- Loganathan, K. T., Thimmakondur, V. S., S, N., & R, N. (2021). Corrosion inhibitive evaluation and DFT studies of 2-(Furan-2-yl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole on mild steel at 1.0M HCl. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(9), 100121. doi:10.1016/j.jics.2021.100121
- Loto, R. T. (2017). Corrosion polarization behaviour and inhibition of S40977 stainless steel in benzenesulfonazole/3 M H₂SO₄ solution. *South African Journal of Chemical Engineering*, 24, 148-155. doi:10.1016/j.sajce.2017.09.001
- Ma, I. A. W., Ammar, S., Kumar, S. S. A., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2022). A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 241-268. doi: 10.1007/s11998-021-00547-0
- Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8), 1376-1388. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.107
- Madsen, E. R. (1958). The development of titrimetric analysis till 1806: GEC Gad.
- Marcus, P. (2003). Introduction to the Fundamentals of Corrosion. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 3-4.
- Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 115(19), 2315-2372. doi:10.1080/00268976.2017.1333644
- Marinescu, M. (2019). Recent advances in the use of benzimidazoles as corrosion inhibitors. *BMC Chemistry*, 13(1), 136. doi:10.1186/s13065-019-0655-y
- Marzorati, S., Verotta, L., & Trasatti, S. P. (2019). Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules* 24(1), 48. doi:10.3390/molecules24010048
- Mazumder, M. A. J. (2020). Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. *Global Journal Engineering Science*, 5, 1-5. doi:10.33552/GJES.2020.05.000618
- McCafferty, E. (2010a). Getting Started on the Basics. In E. McCafferty (Ed.), Introduction to Corrosion Science (pp. 13-31). New York, NY: Springer New York.
- McCafferty, E. (2010b). Societal Aspects of Corrosion. In E. McCafferty (Ed.), Introduction to Corrosion Science (pp. 1-11). New York, NY: Springer New York.
- Morgon, N. H., & Coutinho, K. R. (2007). Métodos de química teórica e modelagem molecular: Editora Livraria da Física.
- Mulliken, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations. *Journal of Chemical Physics* 23(12), 2338-2342. doi:10.1063/1.1741876
- Mulliken, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *Journal of Chemical Physics* 23(10), 1833-1840. doi:10.1063/1.1740588
- Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations (2005). Retrieved May 6, 2022, from <https://store.amp.org/sp0775-2013-formerly-rp0775-2>
- Najafi, B., Bonomi, P., Casalegno, A., Rinaldi, F., & Baricci, A. (2020). Rapid Fault Diagnosis of PEM Fuel Cells through Optimal Electrochemical Impedance Spectroscopy Tests. *Energies* 13(14), 3643. doi:10.3390/en13143643
- Nernst, W. (1894). Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 14U(1), 622-663. doi:10.1515/zpch-1894-1445
- Obot, I. B., Ankah, N. K., Sorour, A. A., Gasem, Z. M., & Haruna, K. (2017). 8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor. *Sustainable Materials and Technologies*, 14, 1-10. doi:10.1016/j.susmat.2017.09.001
- Obot, I. B., Macdonald, D. D., & Gasem, Z. M. (2015a). Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corrosion Science*, 99, 1-30. doi:10.1016/j.corsci.2015.01.037

- Öğretir, C., Çalış, S., Bereket, G., & Berber, H. (2003). A theoretical search on metal–ligand interaction mechanism in corrosion of some imidazolidine derivatives. *Journal of Molecular Structure: Theochem.*, 626(1), 179-186. doi:10.1016/S0166-1280(03)00080-0
- Ogunleye, O. O., Arinkoola, A. O., Eletta, O. A., Agbede, O. O., Osho, Y. A., Morakinyo, A. F., & Hamed, J. O. (2020). Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. *Heliyon*, 6(1), e03205-e03205. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03205
- Ortega, E. O., Hosseinian, H., Meza, I. B. A., López, M. J. R., Vera, A. R., & Hosseini, S. (2022). *Material Characterization Techniques and Applications* (1nd ed.): Springer, Singapore.
- Ouakki, M., Galai, M., Rbaa, M., Abousalem, A. S., Lakhrissi, B., Rifi, E. H., & Cherkaoui, M. (2019). Quantum chemical and experimental evaluation of the inhibitory action of two imidazole derivatives on mild steel corrosion in sulphuric acid medium. *Heliyon*, 5(11), e02759-e02759. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02759
- Oukhrib, R., Abdellaoui, Y., Berisha, A., Abou Oualid, H., Halili, J., Jusufi, K., . . . Len, C. (2021). DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu(111) surface in acidic media. *Scientific Reports*, 11(1), 3771. doi:10.1038/s41598-021-82927-5
- Paquet, E., & Viktor, H. L. (2015). Molecular Dynamics, Monte Carlo Simulations, and Langevin Dynamics: A Computational Review. *BioMed Research International*, 2015, 183918. doi:10.1155/2015/183918
- Pereira A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., Shitsuka, R. (2018). Metodologia da pesquisa científica. Santa Maria/RS. Ed. UAB/NTE/UFSM. Retrieved from https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/358/2019/02/Metodologia-da-Pesquisa-Cientifica_final.pdf
- Qiang, Y., Zhang, S., Xu, S., & Li, W. (2016). Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472, 52-59. doi:10.1016/j.jcis.2016.03.023
- Quattrociocchi, D. G. S., Inocêncio, N. S., Oliveira, A. R., & Paes, L. W. C. (2020). Estudo teórico da relação dos orbitais de fronteira com eficiência de inibição de compostos modelo de derivados da 2-Aminopirazina. *Brazilian Journal of Development*, 6(3), 13544-13560. doi:10.34117/bjdv6n3-280
- Quraishi, M. A., Chauhan, D. S., & Saji, V. S. (2020). Experimental methods of inhibitor evaluation. In M. A. Quraishi, D. S. Chauhan & V. S. Saji (Eds.), *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors* (pp. 21-57): Elsevier.
- Ramachandran, K. I., Gopakumar, Deepa, Namboori, Krishnan. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling*: Springer Berlin Heidelberg.
- Ramagathan, B., Gopiraman, M., Olasunkanmi, L. O., Kabanda, M. M., Yesudass, S., Bahadur, I., . . . Ebenso, E. E. (2015). Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies. *RSC Advances*, 5(94), 76675-76688. doi:10.1039/C5RA12097G
- Rbaa, M., Galai, M., Benhiba, F., Obot, I. B., Oudda, H., Ebn Touhami, M., . . . Zarrouk, A. (2019). Synthesis and investigation of quinazoline derivatives based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment: experimental and theoretical studies. *Ionics*, 25(7), 3473-3491. doi:10.1007/s11581-018-2817-7
- Rbaa, M., & Lakhrissi, B. (2019). Novel oxazole and imidazole based on 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Insights from experimental and computational studies. *Surfaces and Interfaces*, 15, 43-59. doi:10.1016/j.surfin.2019.01.010
- Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746. doi:https://doi.org/10.1063/1.449486
- Ribeiro, J. (2020). Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. *Revista Virtual de Química*, 12, 1626-1641. doi:10.21577/1984-6835.20200123
- Rugmini Ammal, P., Prajila, M., & Joseph, A. (2018). Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: Electro analytical, computational and kinetic studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 823-833. doi:10.1016/j.ejpe.2017.12.004
- Salhi, A., Tighadouini, S., El-Massaoudi, M., Elbelghiti, M., Bouyanzer, A., Radi, S., . . . Zarrouk, A. (2017). Keto-enol heterocycles as new compounds of corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl: weight loss, electrochemical and quantum chemical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 340-349. doi:10.1016/j.molliq.2017.10.040
- Salima, K. A., Wassan, B. A., & Anees, A. K. (2019). Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(2), 159-173. doi:10.1007/s40090-019-0181-8
- Salvatella, L. (2017). The alkyl group is a –I+R substituent. *Educación Química*, 28(4), 232-237. doi:10.1016/j.eq.2017.06.004
- Sane, R. T., Rocha, F. R. P., & Zagatto, E. A. G. (2019). Gravimetry. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science* (Third Edition) (pp. 349-355). Oxford: Academic Press.
- Saranya, J., Sounthari, P., Kiruthuka, A., Parameswari, K., Chitra, S. J. J. o. M., & Science, E. (2015). The inhibiting effect of some quinoxaline derivative towards mild steel corrosion in acid media: chemical, electrochemical and theoretical studies. *Journal of Materials and Environmental Science* 6(2), 425-444. Retrieved from https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6/vol6_N2/51-JMES-1086-2014-Saranya.pdf
- Saranya, J., Sowmiya, M., Sounthari, P., Parameswari, K., Chitra, S., & Senthilkumar, K. (2016). N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 42-52. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.096
- Sedriks, A. J. (1996). *Corrosion of Stainless Steels* (2nd Edition ed.): Wiley-Interscience, New York.

- Sholl, D., & Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*: Wiley.
- Silva, A. D. d. (2020). Propriedades químico-quânticas utilizando o método TFD: uma ferramenta teórica aplicada no estudo de inibidores de corrosão. *Research, Society and Development*, 9(12):e2291210499. doi:10.33448/rsd-v9i12.10499
- Silva, M. G., Costa, A. N. C., Sangi, D. P., Yoneda, J., Coelho, L. W., & Ferreira, E. A. (2021). Comparative study of oxazolidine and imidazolidine compounds as inhibitors of SAE 1020 steel corrosion in aqueous HCl solution. *Chemical Engineering Communications*, 1-17. doi:10.1080/00986445.2021.1940154
- Silva, M. G., Costa, A. N. C., Silvério, R. L., de Araujo, R. G., Sangi, D. P., Pedrosa, L. F., . . . Ferreira, E. A. (2022). Inhibition effects of ionic and non-ionic derivatives of imidazole compounds on hydrogen permeation during carbon steel pickling. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 1324-1338. doi:10.1016/j.jmrt.2021.12.068
- Silverman, D. C. (2011). Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques Uhlig's Corrosion Handbook (pp. 1129-1166).
- Singh, U. C., & Kollman, P. A. (1984). An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry* 5(2), 129-145. doi:10.1002/jcc.540050204
- Solomon, M. M., Umoren, S. A., Quraishi, M. A., & Jafar Mazumder, M. A. (2019). Corrosion inhibition of N80 steel in simulated acidizing environment by N-(2-(2-pentadecyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl) ethyl) palmitamide. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 476-487. doi:10.1016/j.molliq.2018.10.032
- Stephen, W., Campbell, W., Keatch, C., & Mackenzie, R. (1980). Some historical landmarks in analytical chemistry. *Analytical Proceedings*, 17, 73-81. doi:10.1039/AP9801700073
- Taheri, P., Milošev, I., Meeusen, M., Kapun, B., White, P., Kokalj, A., & Mol, A. (2020). On the importance of time-resolved electrochemical evaluation in corrosion inhibitor-screening studies. *npj Materials Degradation*, 4(1), 12. doi:10.1038/s41529-020-0116-z
- Tirado-Rives, J., & Jorgensen, W. L. (2008). Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(2), 297-306. doi:10.1021/ct700248k
- Treitel, N., Shenhar, R., Aprahamian, I., Sheradsky, T., & Rabinovitz, M. (2004). Calculations of PAH anions: When are diffuse functions necessary? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(6), 1113-1121. doi:10.1039/B315069K
- Vasconcelos, N. M. S. (2019). *Fundamentos da Química Analítica Quantitativa* (2ed. ed.): UECE.
- Verma, C., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2020). Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of -CN and -NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113874. doi:10.1016/j.molliq.2020.113874
- Verma, C., Lgaz, H., Verma, D. K., Ebenso, E. E., Bahadur, I., & Quraishi, M. A. (2018). Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 99-120. doi:10.1016/j.molliq.2018.03.045
- Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E., Quraishi, M. A., & Obot, I. B. (2016). Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21), 11598-11611. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04429
- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 41. doi:10.1038/s43586-021-00039-w
- Warburg, E. (1899). Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Annalen der Physik* 303(3), 493-499. doi:10.1002/andp.18993030302
- Wazzan, N., Obot, I. B., & Faidallah, H. (2018). Experimental and theoretical evaluation of some synthesized imidazolidine derivatives as novel corrosion inhibitors for X60 steel in 1 M HCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(23), 2569-2589. doi:10.1080/01694243.2018.1499321
- Wazzan, N. A., & Mahgoub, F. M. (2014). DFT Calculations for Corrosion Inhibition of Ferrous Alloys by Pyrazolopyrimidine Derivatives. *Open Journal of Physical Chemistry*. Vol.04No.01, 9. doi:10.4236/ojpc.2014.41002
- Wolyniec, S. (2003). *Técnicas eletroquímicas em corrosão*.
- Xu, X., Singh, A., Sun, Z., Ansari, K. R., & Lin, Y. (2017). Theoretical, thermodynamic and electrochemical analysis of biotin drug as an impending corrosion inhibitor for mild steel in 15% hydrochloric acid. *The Royal Society Open Science* 4(12), 170933. doi:10.1098/rsos.170933
- Zhang, R.-Q., & Fan, W.-J. (2015). Economical basis sets and their uses in ab initio calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* 115(9), 570-577. doi:10.1002/qua.24830
- Zhao, X., Chen, C., Sun, Q., Li, Y., & Yu, H. (2019). Molecular structure optimization design of inhibitors based on frontier orbitals theory. *Applied Surface Science*, 494, 895-907. doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.248