

**Propriedades químico-quânticas utilizando o método TFD: uma ferramenta teórica
aplicada no estudo de inibidores de corrosão**

**Quantum chemical properties using the DFT method: a theoretical tool applied in the
study of corrosion inhibitors**

**Propiedades químicas cuánticas utilizando el método DFT: una herramienta teórica
aplicada en el estudio de los inhibidores de corrosión**

Recebido: 24/11/2020 | Revisado: 30/11/2020 | Aceito: 08/12/2020 | Publicado: 12/12/2020

Alden Delunardo da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7803-4778>

Universidade Federal Fluminense, Brasil

E-mail: braldeluna@gmail.com

Gabriel Xavier do Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7904-1750>

Universidade Federal Fluminense, Brasil

E-mail: gabrielxavier@id.uff.br

Daniel Garcez Santos Quattrociochi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1805-3787>

Universidade Federal Fluminense, Brasil

E-mail: danielgarcez@id.uff.br

Ana Paula Martinazzo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0704-2986>

Universidade Federal Fluminense, Brasil

E-mail: anapaulamartinazzo@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

Resumo

A corrosão é um problema mundial que promove um grande impacto econômico, devido aos custos diretos e indiretos, afetando tanto países desenvolvidos quanto os países em desenvolvimento. Diversos métodos são usados na indústria com intuito de evitar e/ou reduzir

a taxa de deterioração de materiais metálicos. Os inibidores de corrosão têm sido amplamente utilizados como agentes de tratamento. Inibidores de corrosão são adicionados a meios corrosivos para mitigar a deterioração do metal versus soluções às quais estão expostos; como é sabido, eles são compostos orgânicos contendo grupos polares, como átomos de nitrogênio em sua estrutura molecular, enxofre e/ou oxigênio; compostos heterocíclicos com grupos funcionais polares e ligações duplas. Para o aperfeiçoamento do processo anticorrosivo, novos materiais têm sido investigados experimentalmente e através de cálculos teóricos. O estudo do mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão assim como os fatores que influenciam a eficiência de inibição tem sido o alvo de muitos trabalhos teóricos. Entre eles, destacam-se os estudos com baseados na a teoria do funcional da densidade (TFD). O objetivo deste artigo é apresentar uma breve revisão da utilização de cálculos teóricos, destacando o método da Teoria do Funcional de Densidade (TFD) como ferramenta na análise de propriedades das moléculas orgânicas com possíveis aplicações como inibidores de corrosão. Esta revisão apresenta as propriedades eletrônicas e índices de reatividade mais importantes relacionados à eficiência de inibidores de corrosão orgânicos, tais como: as energias dos orbitais de fronteira, diferença de energia (*HOMO/LUMO*), momento de dipolo, eletronegatividade, potencial químico, dureza, maciez, fração de elétrons transferidos, índice global de eletrofilicidade Além disso, descritores químicos quânticos locais, como carga, função de Fukui e suavidade, também foram explorados. Como conclusão, pode-se considerar que os cálculos DFT fornecem fortes evidências para complementar as investigações experimentais ou mesmo para prever com segurança algumas propriedades experimentalmente desconhecidas relacionadas aos inibidores de corrosão.

Palavras-chave: Modelagem molecular; Corrosão; Inibidores orgânicos de corrosão.

Abstract

Corrosion is a global problem that has a great economic impact, due to direct and indirect costs, affecting developed and/or developing countries. Various methods are used in the industry to avoid and reduce the rate of deterioration of metallic materials. Corrosion inhibitors are added to corrosive media to mitigate the deterioration of the metal against solutions to which they are exposed; as is well known, they are organic compounds that contain in their molecular structure polar groups such as nitrogen, sulfur and/or oxygen atoms; heterocyclic compounds with polar functional groups and double bonds. To improve the anticorrosive process, new materials have been investigated experimentally and through theoretical calculations. The study of the corrosion mechanism and the action of corrosion

inhibitors, as well as the factors that influence the effectiveness of the inhibition, has been the subject of numerous theoretical studies. Among them, studies based on density functional theory have received great attention. The aim of this article is to present a brief review of the use of theoretical calculations, focusing the Density Functional Theory (DFT) method as a tool in the analysis of the properties of organic molecules with possible applications as corrosion inhibitors. This review presents the most important electronic properties and reactivity indexes related to the efficiency of organic corrosion inhibitors such as: the energies of the frontier molecular orbitals and the energy of the gap (*HOMO/LUMO*), dipole moment, electronegativity, chemical potential, hardness, softness, fraction of electrons transferred, global electrophilicity index. In addition, local quantum chemical descriptors such as charge, Fukui function and softness has also been explored. As conclusion, it can be considered that DFT calculations provide strong evidence to complement experimental investigations or even to safely predict some experimentally unknown properties related to corrosion inhibitors.

Keywords: Molecular modeling; Corrosion; Organic corrosion inhibitors.

Resumen

La corrosión es un problema global que promueve un gran impacto económico, por costos directos e indirectos, que afecta a países desarrollados y/o en vías de desarrollo. Se utilizan varios métodos en la industria para evitar y reducir la tasa de deterioro de los materiales metálicos. Los inhibidores de corrosión son agregados a medios corrosivos para mitigar el deterioro del metal frente a soluciones a las cuales están expuestos; como es bien sabido son compuestos orgánicos que contienen en su estructura molecular grupos polares como átomos de nitrógeno, sulfuro y/o oxígeno; compuestos heterocíclicos con grupos funcionales polares y dobles enlaces. Para la mejora del proceso anticorrosivo, se han investigado nuevos materiales de forma experimental y mediante cálculos teóricos. El estudio del mecanismo de corrosión y la acción de los inhibidores de corrosión, así como los factores que influyen en la eficacia de la inhibición, ha sido objeto de numerosos estudios teóricos. Entre ellos, los estudios basados en la teoría funcional de la densidad han recibido gran atención. El objetivo de este artículo es presentar una breve revisión del uso de cálculos teóricos, destacando el método de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) como herramienta en el análisis de las propiedades de moléculas orgánicas con posibles aplicaciones como inhibidores de corrosión. Esta revisión presenta las propiedades electrónicas e índices de reactividad más importantes relacionados con la eficiencia de los inhibidores de corrosión orgánicos tales como: las energías de los orbitales moleculares de frontera y la energía del gap (*HOMO /*

LUMO), momento dipolar, electronegatividad, potencial químico, dureza, suavidad, fracción de electrones transferidos, índice de electrofilicidad global. Además, también se han explorado descriptores químicos cuánticos locales como la carga, la función de Fukui y la suavidad. Como conclusión, se puede considerar que los cálculos de DFT proporcionan una fuerte evidencia para complementar las investigaciones experimentales o incluso para predecir con seguridad algunas propiedades experimentalmente desconocidas relacionadas con los inhibidores de corrosión.

Palabras clave: Modelado molecular; Corrosión; Inhibidores de corrosión orgánicos.

1. Introdução

A corrosão é um fenômeno eletroquímico que, geralmente, ocorre na superfície dos metais levando a deterioração do material e conseqüentemente a mudanças nas propriedades físicas. Como, por exemplo, a resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, que podem levar a destruição total ou parcial de elementos de máquinas e equipamentos (Gentil, 2003).

A corrosão é um problema global que ocasiona impactos na economia de países desenvolvidos e em desenvolvimento, além dos custos com inspeção, reparo e reposição, o desgaste de materiais pode oferecer um risco público (Hou et al., 2017; Koch, 2017; Koch et al., 2005).

Vários métodos estão disponíveis para prevenção de corrosão. Podem ser divididos em inorgânicos ou orgânicos, de acordo com sua natureza química, ou baseado em seu mecanismo de proteção, podendo ser anódico, catódico, misto ou por adsorção. A presença de inibidores de corrosão em pequena quantidade bloqueia os locais de corrosão e potencializa o processo de adsorção, aumentando assim a vida útil dos materiais metálicos (Quraishi & Sardar, 2003).

A utilização de inibidores orgânicos cresceu em popularidade ao longo dos anos, devido ao fato de apresentarem vantagens econômicas, boa solubilidade, toxicidade relativamente baixa, alta eficiência e facilidade de uso além de serem os sistemas mais eficazes na inibição em meio ácido (Ahmed et al., 2018; Goyal et al., 2018; Kanojia & Singh, 2005). Os inibidores orgânicos são adsorvidos na superfície do metal e agem formando um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. A adsorção pode ser física ou química, ocorrendo tanto em regiões anódicas como em regiões catódicas.

A adsorção física é baseada na interação eletrostática entre a superfície metálica

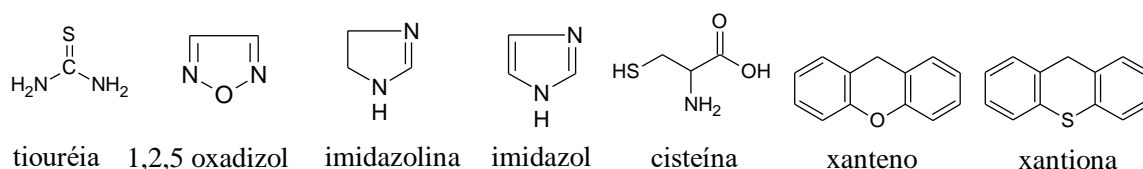
carregada e a molécula inibidora carregada. A adsorção química está relacionada com as interações doador-aceitador entre os pares de elétrons livres do inibidor e o orbital d vazio e de baixa energia do metal (Bentiss et al., 2003; Cruz et al., 2001; Vinutha & Venkatesha, 2016).

O processo de inibição depende fortemente do mecanismo de adsorção, o qual é governado por vários fatores, incluindo a estrutura química dos inibidores. O aspecto essencial é a existência de heteroátomos (S, N e O), elétrons π em anéis aromáticos e vários grupos funcionais que interagem com a superfície do metal (Tourabi et al., 2013; Verma et al., 2018) aumentando a resistência à corrosão da superfície do aço, o que significa que o inibidor apresenta melhor eficiência de inibição contra a superfície do metal em solução aquosa. A eficácia das interações metal-inibidor pode ser interpretada com base em grupos funcionais polares e outros centros ricos em elétrons por meio dos quais as moléculas do inibidor podem ser adsorvidas com eficácia.

Os inibidores que contém S se adsorvem em geral fortemente, devido à adsorção por compartilhamento de elétrons. No processo de adsorção, o inibidor introduz carga negativa no metal que, segundo o princípio da eletroneutralidade, tenderá a manter seu estado de oxidação próximo de zero, através de dois processos: retrodoação de elétrons para o átomo de enxofre, ou redistribuição da carga para outras regiões do metal, como por exemplo, as regiões catódicas (Verma et al., 2018). Os inibidores que apresentam N, O ou ambos em sua estrutura tendem a ser mais fracamente adsorvidos, de modo que são mais específicos em seu sítio de adsorção (Vinutha & Venkatesha, 2016).

A Figura 1 apresenta alguns compostos orgânicos, tais como: tioureia (Li et al., 2012), oxadiazol (Ajmal et al., 2000), imidazolina (Wazzan et al., 2018), imidazol (Cruz et al., 2004), cisteína (Gravgaard & van Lanschot, 2012), xanteno e xantiona (Obi-Egbedi & Obot, 2013; Obi-Egbedi et al., 2011) que foram relatados como substâncias anticorrosivas.

Figura 1. Estruturas de alguns compostos orgânicos com propriedades anticorrosivas.



Fonte: Autores.

A avaliação do desempenho de inibição é realizada basicamente utilizando métodos

experimentais tais como: a avaliação de perda de massa, polarização potenciodinâmica, polarização eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). No entanto, esses métodos experimentais são demorados e dispendiosos, e muitas vezes são deficientes na elucidação dos mecanismos de inibição (Al-Sodani et al., 2018; Ansari et al., 2015; Govindasamy & Ayappan, 2015).

Existem algumas propriedades moleculares que podem ser obtidas computacionalmente mais facilmente do que por meios experimentais. A teoria do funcional da densidade (DFT) tornou-se um método teórico útil que é aplicado para descrever com sucesso a reatividade química de inibidores. Assim, a teoria do funcional da densidade (TFD) tornou-se um método teórico útil aplicado no desenvolvimento de novos critérios para racionalizar, prever e compreender processos químicos (Parr & Yang, 1989)

Desta forma, o objetivo deste artigo é apresentar uma breve revisão da utilização de cálculos teóricos, destacando o método da Teoria Funcional da Densidade (TFD) como ferramenta na análise de moléculas orgânicas com possíveis aplicações como inibidores de corrosão.

2. Cálculo DFT Aplicado ao Estudo da Reatividade de Inibidores Orgânicos de Corrosão – Breve Histórico

O avanço das tecnologias em hardware e software, tornou a simulação computacional uma ferramenta poderosa para investigar sistemas químicos (Morgon, 2001). Os métodos da química quântica têm sido verdadeiras ferramentas na determinação estrutural, na predição de propriedades moleculares e na reatividade de diversos sistemas. Os métodos de química quântica para investigar a inibição de corrosão foi relatado primeiramente em 1971 (Vosta & Eliášek, 1971), sendo o precursor de uma área em eletroquímica de corrosão quântica.

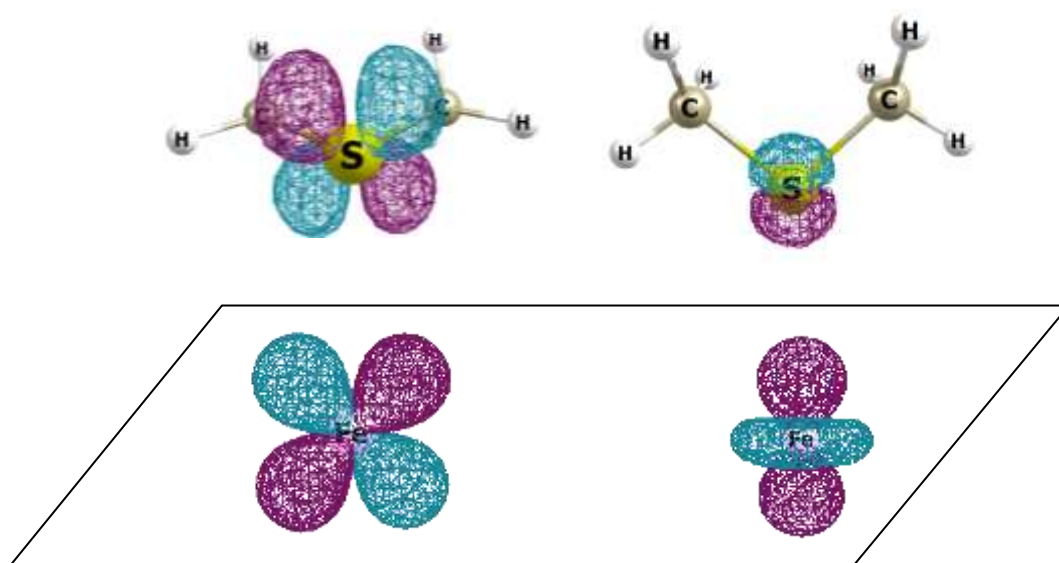
Na década de 1990, vários pesquisadores impulsionaram o interesse em investigar a interação entre moléculas inibidoras e superfícies metálicas usando técnicas de química quântica (Bouayed et al., 1998; Öğretir et al., 1999; Vosta & Eliášek, 1971; Wang et al., 1999). Desta forma, vários métodos de química quântica e técnicas de modelagem molecular foram desenvolvidas para correlacionar a eficiência de inibição dos inibidores orgânicos com suas propriedades moleculares (Barone & Cossi, 1998; Gad et al., 2018; Kürşat & Obot, 2017; Sathiyapriya et al., 2019; Solmaz, 2014).

Um esquema da interação de inibidores com a superfície metálica é representado nas Figuras 2 e 3. É um consenso no estudo de inibidores de corrosão que quanto mais forte esta

interação maior a eficiência de inibição (Donnelly et al., 1974; Öğretir et al., 2003).

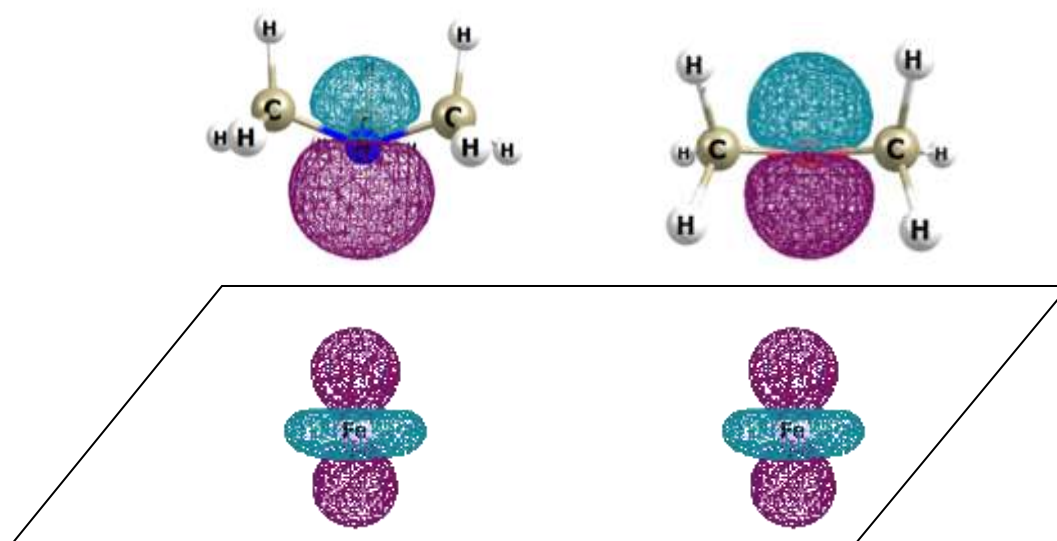
A literatura relata que moléculas contendo átomos de enxofre pode ocorrer além da interação com o orbital p uma retrodoação através do orbital d . No caso de ligantes oxigenados ou nitrogenados a interação se dá apenas pelos orbitais p pois não possuem orbitais “ d ” disponíveis para esta interação (Comas-Vives & Harvey, 2011).

Figura 2. Interação dos orbitais “ d ” do metal na superfície metálica com orbitais “ d ” e “ p ” do enxofre.



Superfície metálica.
Fonte: Autores.

Figura 3. Interação dos orbitais “dz²” dos átomos do metal na superfície metálica com os orbitais “p” de compostos orgânicos contendo átomos de oxigênio e nitrogênio.



Superfície metálica.

Fonte: Autores.

Em um estudo sobre a utilização de derivados de chalconas protonadas e não protonadas (Gece, 2015), foram analisados os parâmetros quânticos como a energia total, ΔE , as energias *HOMO* e *LUMO*, e dureza global (η), como também o momento de dipolo (μ). Foram calculados para cada um dos derivados de chalconas, tanto na fase gasosa quanto em solvente água. Os autores relataram que não foram encontradas diferenças significativas para as estruturas desses compostos em gases e em solvente. Os autores relataram que existe uma boa concordância entre os eletrônicos e parâmetros de reatividade global com as propriedades de inibição dos derivados das chalconas.

No estudo da interação de dois derivados da imidazolina (2-metilimidazolina (MIMD) e N-metil-2-metilimidazolina (MMIMD) utilizando o funcional BPW91 e o conjunto de bases 6-311G** para os átomos C, N e H, e LAN2DZ para o átomo de Fe, os autores obtiveram uma previsão teórica, demonstrando uma boa concordância com os resultados eletroquímicos de que MMIMD apresenta um maior efeito na inibição de corrosão do que MIMD, devido ao grupo metil no anel de imidazolina, o qual aumenta consideravelmente a formação do filme de inibidor sobre a superfície metálica (Turcio-Ortega et al., 2007).

Cálculos TFD foram realizados para analisar a performance em derivados do tiazol:1,3-tiazol (TA), 2-amina-1,3-tiazol (2-ATA) e 4-amina-1,3-tiazol(4-ATA), devido ao fato de que as interações entre a superfície metálica e o inibidor são críticas para entender os

fenômenos de inibição de corrosão (Guo et al., 2017). As energias dos orbitais de fronteira, reatividade global e índices de Fukui foram calculados. Simulações de dinâmica molecular também foram realizadas para compreender o comportamento de adsorção dos inibidores na superfície do Fe (110) e foi observado que a adsorção ocorre principalmente através do par isolado de elétrons dos heteroátomos e elétrons π do anel tiazol.

Os autores relataram que as três moléculas de inibidor apresentam o *HOMO* e *LUMO* semelhantes, e distribuídas por toda a molécula. Esse tipo de distribuição favorece a adsorção do inibidor na superfície do metal. Outra relação importante com os orbitais de fronteira foram os índices de Fukui calculados, onde os átomos N e S apresentaram os maiores valores para todas as três moléculas, o que implicava que esses átomos são aptos a fornecer elétrons para formar ligações com os átomos de metal. A ordem de eficiência de inibição de corrosão encontrada neste trabalho foi de 4-ATA > 2-ATA > TA.

As estruturas eletrônica e molecular de derivados de benzimidazol foram calculadas por meio do funcional B3LYP e o conjunto de base (6-31G++(d,p)). Alguns derivados de benzimidazol são excelentes inibidores de corrosão para metais e ligas em solução ácida; o nível de inibição varia com os grupos substituintes e as posições dos substituintes no anel imidazol (Obayes et al., 2014).

Neste trabalho os autores analisaram dois grupos diferentes como substituintes da molécula inibidora de corrosão para incluir os efeitos eletrônicos mais importantes, um forte aceptor (grupo nitro) e um forte doador (grupo amino). O estudo demonstrou que a nitração das moléculas inibidoras de corrosão levou a uma diminuição na eficiência de inibição, enquanto a redução do grupo nitro levou a um aumento na eficiência de inibição representam uma melhoria significativa na eficiência de inibição de moléculas inibidoras de corrosão.

Segundo os autores estes resultados representam uma melhoria significativa na eficiência de inibição em comparação com inibidores de corrosão relatados anteriormente (Tang et al., 2013; Yadav et al., 2013; Zhang et al., 2012).

Assim, o método da TFD tem sido amplamente utilizado para analisar as estruturas eletrônicas de inibidores e o tipo de adsorção usando uma série de descritores quânticos que fornecem informações importantes sobre os mecanismos de inibição de corrosão e corroborar com dados experimentais (Chen et al., 2018; Ganash, 2018; Masoud et al., 2010; Quattrociocchi et al., 2020; Salman et al., 2019; Swetha et al., 2019).

3. Parâmetros Derivados da TFD e sua Aplicação à Inibição de Corrosão

3.1 Orbitais Moleculares de Fronteira

Uma vez que a maior parte das reações químicas são do tipo ácido-base, os orbitais moleculares de fronteira estão envolvidos (Pearson, 1963). Os orbitais de fronteira *HOMO* (orbital molecular ocupado de maior energia) e *LUMO* (orbital molecular desocupado de menor energia) de uma espécie química são de grande importância no estudo da reatividade das espécies, na espontaneidade de reações químicas e no entendimento do mecanismo.

A análise dos orbitais de fronteira é utilizada em diversos estudos que abordam a eficiência de inibidores orgânicos de corrosão com a finalidade de compreender os fatores que regem a inibição e desta forma, evitar a corrosão de materiais metálicos.

Estes inibidores orgânicos contêm pelo menos um heteroátomo e um anel aromático. Adsorvem-se na superfície do metal através dos pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo e/ou elétrons π (doadores) que interagem com os orbitais *d* vazios dos átomos do metal (receptores) (Frau & Glossman-Mitnik, 2017; Gece, 2008).

A energia dos orbitais de fronteira pode ser obtida por meio de cálculos TFD e correlacionados com a eficiência de inibição. Quanto menos negativa a energia do *HOMO* maior é a basicidade e maior a interação metal-inibidor (Ebenso et al., 2010). Por outro lado, quanto mais negativa a energia do *LUMO* maior a capacidade de aceitação de elétrons (Salima et al., 2019; Zarrouk et al., 2014).

A diferença de energia entre os orbitais de fronteira ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) também tem sido reportado com um parâmetro importante para reatividade. Quanto menor a diferença entre a energia destes orbitais maior a eficiência de inibição (Zhao et al., 2019).

As energias do *HOMO* e *LUMO* da molécula do inibidor são relacionadas ao potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A), respectivamente (Koopmans, 1934).

Tanto I quanto A é utilizado para os cálculos de eletronegatividade como será apresentado a frente.

$$I = - E_{HOMO} \quad \text{Eq. 1}$$

$$A = - E_{LUMO} \quad \text{Eq. 2}$$

3.2 Momento de Dipolo

O momento de dipolo é a medida da polaridade de um sistema de cargas elétricas. É uma medida da separação das duas cargas elétricas opostas (positiva e negativa), definida como o produto da carga nos átomos e a distância entre os dois átomos ligados (Atkins & Paula, 2006).

$$\mu=qR \quad \text{Eq. 3}$$

Onde q representa a carga e R é a distância.

O momento de dipolo total, no entanto, reflete apenas a polaridade global de uma molécula, em vez de uma única ligação. Este parâmetro é frequentemente usado no estudo de inibição de corrosão, mas parece não haver acordo na literatura quanto à correlação entre o momento dipolar e a eficiência na inibição de corrosão (Kokalj, 2010).

Segundo alguns autores, um baixo valor de momento dipolar favorece o acúmulo de moléculas inibidoras na superfície aumentando assim a eficácia da inibição (Gao & Liang, 2007; Khalil, 2003). Por outro lado, vários autores propuseram a correlação oposta, ou seja, alto momento dipolo potencializa a adsorção na superfície metálica, que por sua vez contribui para uma maior eficácia de inibição (Radovanović et al., 2019; Şahin et al., 2008; Stoyanova et al., 2002; Zarrouk et al., 2014).

Recentemente foi publicado um artigo onde os autores encontraram uma elevada correlação (0,999) entre momento de dipolo e eficiência de inibição de corrosão do benzimidazol e dois de seus derivados; o 2-metilbenzimidazol (2-CH3BI) e 2-mercaptobenzimidazol (2-SHBI) utilizando modelagem molecular com o método da Teoria do Funcional de Densidade TFD e concluíram que um elevado valor do momento de dipolo provavelmente aumenta a força de adsorção entre o inibidor e a superfície do metálica. (Obot & Obi-Egbedi, 2010).

3.3 Análise de Cargas

O método mais antigo e mais amplamente utilizado é a análise da população Mulliken (Mulliken, 1962), que faz uso da matriz de densidade, atribuindo termos diagonais pertencentes ao conjunto de base usados para um determinado átomo para aquele átomo. Embora amplamente utilizado, há muito se reconhece que o procedimento adotado por

Mulliken tem uma forte dependência do conjunto de base utilizado

Outras abordagens para análise das cargas têm sido reportadas na literatura, tais como: Análise populacional natural (NPA) e o método de Hirshfeld.

O primeiro caso é obtido a partir de orbitais naturais de ligação (Reed et al., 1988). Já o segundo parte da hipótese de uma "promolécula" construída a partir da superposição das distribuições de densidade de carga com simetria esférica dos átomos isolados. A densidade de carga da molécula real em cada ponto no espaço é então dividida entre os átomos constituintes nas mesmas proporções em que eles contribuem com a densidade de carga para aquele ponto na "promolécula" hipotética (Hirshfeld, 1977).

Para identificar os centros de adsorção de inibidores, a análise da população tem sido amplamente relatada na literatura (Gece & Bilgiç, 2012; Özcan et al., 2008; Singh et al., 2019). Há um consenso de que quanto mais carregado negativamente é um heteroátomo, maior é sua capacidade de adsorver na superfície do metal por meio de um tipo de interação doador-aceitador. A carga elétrica na molécula é a responsável pela interação eletrostática. Desta forma, a carga atômica é usada para descrever polarização molecular de moléculas

3.4 Eletronegatividades e Potencial Químico

A Teoria do Funcional de Densidade (TFD) é considerada como um bom método no fornecimento de informações sobre reatividade química e seletividade. Além de termos de propriedades moleculares globais, como potencial químico (μ) e eletronegatividade (χ).

O conceito de eletronegatividade, "o poder de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si", foi considerado uma ferramenta útil para a correlação de um vasto campo de conhecimento da química. Apesar de vários estudos encontrados na literatura sobre o assunto, nenhuma definição rigorosa de eletronegatividade foi sugerida.

A falta de definição resultou em alguma confusão com relação ao conceito físico representado pela eletronegatividade (Gyftopoulos & Hatsopoulos, 1968).

Para um sistema de n-elétrons com um potencial externo $v(r)$ e energia eletrônica total (E), o potencial químico que é o negativo da eletronegatividade (χ), e foi definido como a primeira derivada de E em relação a N em $v(r)$

$$\mu = -\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{Eq. 4}$$

A equação 4 pode ser reescrita usando uma diferença de aproximação finitas pode-se aproximá-los em termos de potencial de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) como mostra as equações 5 e 6 (Iczkowski & Margrave, 1961).

$$\mu = -\chi = \left(\frac{I+A}{2}\right) \quad \text{Eq. 5}$$

$$\chi = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad \text{Eq. 6}$$

O princípio de equalização de eletronegatividade (Sanderson, 1952, 1955) afirma que: "Quando dois ou mais átomos com eletronegatividades inicialmente diferentes combinam-se quimicamente suas eletronegatividades tornam-se equalizadas na molécula". A equalização da eletronegatividade ocorre através do ajuste das polaridades das ligações que são retratadas como resultante de uma carga parcial em cada átomo.

De acordo com o princípio de equalização, a interação de uma molécula do inibidor com átomos de metal ocorre de modo que os elétrons são transferidos do inibidor menos eletronegativo para os átomos de metal mais eletronegativos até a equalização é alcançado. Moléculas de inibidoras com alta eletronegatividade atingem rapidamente a equalização com os átomos do metal e, portanto, exibem uma baixa eficiência de inibição de corrosão. Assim, para uma inibição efetiva da corrosão, uma molécula deve possuir um valor mínimo de eletronegatividade (Gad et al., 2018; John & Joseph, 2012).

3.5 Dureza e Maciez Globais

A dureza global (η) pode ser calculada como sendo a segunda derivada da energia (E) em relação ao número de elétrons (N) com um potencial externo constante, ($v(r)$) (Pearson, 1987, 1989). Esses índices são chamados de descritores globais porque eles descrevem as propriedades de uma molécula como um todo.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N^2} \right)_{v(r)} \quad \text{Eq. 6}$$

A dureza pode ser aproximada em termos das energias de *HOMO* e *LUMO* como:

$$\eta = \frac{I-A}{2} = -\frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad \text{Eq. 8}$$

A maciez global (σ), é o inverso da dureza global.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{Eq. 9}$$

A relação entre a dureza e a diferença de energia *HOMO-LUMO* é fisicamente clara. A estrutura molecular mais estável terá a maior diferença de energia *HOMO-LUMO* (ΔE). Portanto, um sistema eletrônico com uma diferença de energia *HOMO-LUMO* maior deve ser menos reativo do que um com uma diferença de energia menor. A literatura relata que este princípio está entre os descritores eletrônicos mais amplamente aceitos de reatividade química (Parr & Chattaraj, 1991).

Assim, a correlação entre as quantidades químicas quânticas e a inibição da corrosão é baseada na teoria de ácidos e bases duros e macios (Pearson, 1963).

3.6 A Fração de Elétrons Transferidos (ΔN)

A fração de elétrons transferida da molécula do inibidor para a superfície metálica é dada pela Equação 10 (Pearson, 1963).

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{\text{inibidor}}}{[2(\eta_M - \eta_{\text{inibidor}})]} \quad \text{Eq. 10}$$

onde χ_M e χ_{inibidor} denotam a eletronegatividade absoluta do metal e da molécula do inibidor, respectivamente, e η_M e η_{inibidor} denotam a dureza absoluta do metal e a molécula do inibidor.

Assim, para a reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades (como um metal e uma molécula de inibidor), o seguinte mecanismo ocorrerá: a densidade eletrônica flui da molécula com a eletronegatividade mais baixa (molécula inibidora) em relação à de um valor mais alto (metal), até que os potenciais químicos sejam os mesmos.

Uma vez que uma superfície metálica e a molécula do inibidor apresentam eletronegatividades diferentes. A literatura relata valores para eletronegatividades de alguns metais, como, por exemplo, o de ferro, onde a χ_{Fe} é 7eV, e a sua dureza global $\eta_{\text{Fe}} = 0$, assumindo que $I = A$ (Morad, 2008; Rodríguez-Valdez et al., 2006). Deve-se ter atenção para o fato de que os valores de ΔN não indicam exatamente o número de elétrons que saem do doador e chegam no aceptor.

De acordo com a literatura (Lukovits et al., 2001) se $\Delta N < 3,6$, a eficiência de inibição do inibidor orgânico aumenta com o aumento da capacidade de doação de elétrons na superfície do metal.

Recentemente, vários autores (Kokalj, 2010, 2012, 2013; Yadav et al., 2013) demonstraram que o uso da eletronegatividade do metal (χ) é conceitualmente errado para calcular a fração de transferência de elétrons (ΔN). A substituição do parâmetro χ_{Metal} pela função de trabalho (Φ) na equação fornece uma estimativa prática de carga tendência de transferência de elétrons nas interações de superfície de metal do inibidor (Kovačević & Kokalj, 2011).

A dureza química é negligenciada devido ao fato de ser um metal em uma superfície, sendo este inversamente proporcional a sua densidade de estados no nível de Fermi, cujo valor extremamente é pequeno (Yang & Parr, 1985).

$$\Delta N = \frac{\Phi_M - \chi_{\text{inibidor}}}{[2(\eta_M - \eta_{\text{inibidor}})]} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde ϕ é a função trabalho do metal.

3.7 Índice Global de Eletrofilicidade

Os sítios de reação em uma molécula podem ser divididos em: eletrofílicos e nucleofílicos. A parte eletrofílica é o ponto que tem uma maior probabilidade de atuar com um ácido de Lewis enquanto a parte nucleofílica tem uma predisposição em realizar um ataque doando elétrons para um centro com baixa densidade eletrônica.

O conceito de eletrofilicidade é conhecido por várias décadas, embora não tenha havido uma definição rigorosa. A literatura relata alguns trabalhos publicados onde são propostos cálculos do índice de eletrofilicidade (Maynard et al., 1998; Parr et al., 1999).

O índice de eletrofilicidade (ω) foi definido como sendo a redução de energia associada a uma quantidade máxima de fluxo de elétrons entre duas espécies, ou seja uma medida do poder eletrofílico de uma molécula.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{(I+A)^2}{4(I-A)} \quad \text{Eq. 12}$$

Em 2003, foi publicado um trabalho referente a força de dipolarófilos comumente utilizados em reações de cicloadição utilizando o índice de eletrofilicidade(ω), o que permitiu racionalizar a sua reatividade em reações de Diels–Alder (Pérez et al., 2003).

A proposta de uma escala de eletrofilicidade permitiu a classificação de moléculas orgânicas como eletrófilos fortes com $\omega > 1,5$ eV, eletrófilos moderados com $0,8 < \omega < 1,5$ eV e eletrófilos fracos com $\omega < 0,8$ eV (Domingo et al., 2002).

Um bom eletrófilo é caracterizado por um elevado valor de ω , e um nucleófilo é caracterizado por baixo valor ω . Quando duas moléculas reagem, qual delas atuará como um eletrófilo ou nucleófilo dependerá do fato de qual delas apresentará um valor maior ou menor deste índice.

O poder de doação (ω^-) e aceitação de elétrons (ω^+) são obtidos através das seguintes equações

$$\omega^- = \frac{(3I+A)^2}{16(I-A)} = \frac{(3E_H + E_L)^2}{16\eta} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\omega^+ = \frac{(I+3A)^2}{16(I-A)} = \frac{(E_H - 3E_L)^2}{16\eta} \quad \text{Eq. 14}$$

onde E_H e E_L são as energias de *HOMO* e *LUMO*, respectivamente.

Um valor maior de ω^+ corresponde a uma melhor capacidade de aceitar carga, enquanto um valor menor de ω^- o torna um melhor doador de elétrons.

Recentemente, vários estudos foram publicados relatando a aplicação do índice de eletrofilicidade como descritor em análises de moléculas inibidoras de corrosão (Al-Fakih et al., 2019; Beda et al., 2017; Frau & Glossman-Mitnik, 2017).

O cálculo destes descritores fornece informações que podem ajudar a obter mais informações sobre o sistema de corrosão, como o local mais provável para a adsorção do inibidor.

3.8 Função de Fukui e Maciez Local

A função de Fukui é um dos descritores do funcional de densidade local amplamente usado para modelar reatividade química e seletividade de local de um sistema (Fukui, 1982). A função é definida em termos da derivada $\rho(r)$ em relação ao número de elétrons N do sistema (Geerlings et al., 2003).

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{Eq. 15}$$

A função de Fukui reflete a capacidade de um sítio molecular em aceitar ou doar elétrons. Altos valores desta função estão relacionados a uma alta reatividade em um determinado ponto. Aplicando uma aproximação da diferença finita para a Equação 15, duas definições de funções Fukui dependendo das densidades eletrônicas totais são obtidas.

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{Eq. 16}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{Eq. 17}$$

onde q é a carga natural do átomo na molécula, ou seja, a densidade do elétron em um ponto no espaço ao redor da molécula, k é o átomo em análise, N corresponde ao número de elétrons na molécula neutra, $N+1$ corresponde a um ânion, com um elétron adicionado ao *LUMO* da molécula neutra, e $N-1$ corresponde a um cátion, com um elétron removido do *HOMO* da molécula neutra.

Estas são medidas de reatividade química, bem como uma indicação das regiões reativas e do comportamento nucleofílico e eletrofílico da molécula. A função f_k^+ , é associado à reatividade para um ataque nucleofílico de modo que mede a reatividade no local em relação a um reagente nucleofílico. O f_k^- , é associado à reatividade para um ataque eletrofílico. O local para o ataque nucleofílico é o local onde o valor de f^+ é máximo, enquanto o local para ataque eletrofílico é controlado pelos valores de f^- .

Recentemente que um novo descritor foi introduzido para a determinação de locais individuais dentro da molécula com comportamentos específicos (Morell et al., 2005, 2006).

Este descritor é definido como:

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{Eq. 18}$$

Sendo a forma condensada do descritor dada como:

$$\Delta f_k(r) = f_k^+ - f_k^- \quad \text{Eq. 19}$$

Quando $\Delta f_k(r) > 0$, o processo é conduzido por um ataque nucleofílico e o átomo k atua como um eletrófilo; inversamente, quando, $\Delta f_k(r) < 0$ o processo é conduzido por um ataque eletrofílico no átomo k atua como um nucleófilo. Uma análise matemática revela que esse descritor é uma ferramenta mais precisa do que as funções nucleofílicas e eletrofílicas de

Fukui (Martínez-Araya, 2015).

As regiões de uma molécula onde a função Fukui é grande são quimicamente mais macias do que as regiões onde a função Fukui é pequena, em um sentido local, pode-se estabelecer o comportamento de os diferentes locais no que diz respeito a reagentes duros ou macios.

A maciez local dos átomos em uma de moléculas pode ser calculada a partir das funções de Fukui e a maciez global (Yang & Parr, 1985) utilizando as seguintes expressões:

$$s^+ = (f^+) s \quad \text{Eq. 20}$$

$$s^- = (f^-) s \quad \text{Eq. 21}$$

A maciez local contém informações semelhantes às obtidas a partir da função Fukui. Outros índices que podem ser usados para prever os locais reativos de um inibidor de corrosão são a nucleofilicidade e eletrofilicidade relativa, que é definida como (S+/S-) e (S-/S+), respectivamente. Os valores máximos do índice de nucleofilicidade relativa (S+/S-) e do índice de eletrofilicidade relativa (S-/S+), são aplicados para a previsão dos locais prováveis de ataques nucleofílicos e eletrofílicos, respectivamente,

4. Considerações Finais

Este artigo reitera o uso de métodos químicos quânticos modernos, principalmente para descrever as propriedades eletrônicas e a reatividade de inibidores de corrosão orgânicos utilizando a teoria do funcional da densidade. O método TFD provou ser muito assertivo na determinação da estrutura molecular, bem como na elucidação da estrutura eletrônica e da reatividade, o que pode ser prático no desenvolvimento de novos inibidores de alta eficiência.

Os parâmetros mais utilizados para o estudo teórico de sistemas inibidores de corrosão, são: eletrofilicidade, nucleofilicidade, energia dos orbitais de fronteira, fração de elétrons transferidos inibidor-metal, dureza e momento de dipolo. Muitos destes descritores tiveram uma correlação direta com a eficiência de inibição. Desta forma, estas simulações computacionais de química quântica baseadas na TFD utilizando modelos adequados tornaram uma ferramenta prevalecente cada vez mais disponível para cientistas na investigação teórica dos inibidores de corrosão.

Referências

- Ahmed, M. H. O., Al-Amiery, A. A., Al-Majedy, Y. K., Kadhun, 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.
- Ajmal, M., Jamal, D., & Quraishi, M. A. (2000). Fatty acid oxadiazoles as acid corrosion inhibitors for mild steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 47(2), 77-82.
- 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.
- Al-Sodani, K. A. A., Maslehuddin, M., Al-Amoudi, O. S. B., Saleh, T. A., & Shameem, M. (2018). Efficiency of generic and proprietary inhibitors in mitigating Corrosion of Carbon Steel in Chloride-Sulfate Environments. *Scientific Reports*, 8(1), 11443.
- Ansari, K. R., Sudheer, Singh, A., & Quraishi, M. A. (2015). Some Pyrimidine Derivatives as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(7), 908-917.
- Atkins, P., & Paula, J. D. (2006). *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press.
- Barone, V., & Cossi, M. (1998). Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1995-2001.
- Beda, R. H. B., Niamien, P. M., Avo Bilé, E. B., & Trokourey, A. (2017). Inhibition of Aluminium Corrosion in 1.0 M HCl by Caffeine: Experimental and DFT Studies. *Advances in Chemistry*, 2017, 6975248.
- Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., & Lagrenée, M. (2003). Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations. *Corrosion Science*, 45(2), 371-380.

Bouayed, M., Rabaa, H., Srhiri, A., Saillard, J. Y., Bachir, A. B., & Beuze, A. L. (1998). Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. *Corrosion Science*, 41(3), 501-517.

Chen, J., Qiang, Y., Peng, S., Gong, Z., Zhang, S., Gao, L., et al. (2018). Experimental and computational investigations of 2-amino-6-bromobenzothiazole as a corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(19), 2083-2098.

Comas-Vives, A., & Harvey, J. N. (2011). How Important Is Backbonding in Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbenes? Structural and NBO Analysis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(32), 5025-5035.

Cruz, J., Martínez-Aguilera, L. M. R., Salcedo, R., & Castro, M. (2001). Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 85(4-5), 546-556.

Cruz, J., Martínez, R., Genesca, J., & García-Ochoa, E. (2004). Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *J Electroanal Chem.*, 566(1), 111-121.

Domingo, L. R., Aurell, M. J., Pérez, P., & Contreras, R. (2002). Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels–Alder reactions. *Tetrahedron*, 58(22), 4417-4423.

Donnelly, B., Downie, T. C., Grzeskowiak, R., Hamburg, H. R., & Short, D. (1974). A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea. *Corrosion Science*, 14(10), 597-606.

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.

Frau, J., & Glossman-Mitnik, D. (2017). Conceptual DFT Descriptors of Amino Acids with Potential Corrosion Inhibition Properties Calculated with the Latest Minnesota Density Functionals. [Original Research]. *Frontiers in Chemistry*, 5(16).

Fukui, K. (1982). Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218(4574), 747-754.

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.

Ganash, A. A. (2018). Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution. *Chem Eng Commun.*, 205(3), 350-362.

Gao, G., & Liang, C. (2007). Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta*, 52(13), 4554-4559.

Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros Sci.*, 50(11), 2981-2992.

Gece, G. (2015). Corrosion inhibition behavior of two quinoline chalcones: insights from density functional theory. *Corrosion Reviews*, 33(3-4), 195.

Gece, G., & Bilgiç, S. (2012). Molecular-Level Understanding of the Inhibition Efficiency of Some Inhibitors of Zinc Corrosion by Quantum Chemical Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(43), 14115-14120.

Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 103(5), 1793-1874.

Gentil, V. (2003). *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC.

Govindasamy, R., & Ayappan, S. (2015). Study of Corrosion Inhibition Properties of Novel Semicarbazones on Mild steel in Acidic Solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60, 2786-2798.

Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C., & Ebenso, 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.

Gravgaard, M., & van Lanschot, J. (2012). Cysteine as a non-toxic corrosion inhibitor for copper alloys in conservation. *Journal of the Institute of Conservation*, 35(1), 14-24.

Guo, L., Ren, X., Zhou, Y., Xu, S., Gong, Y., & Zhang, S. (2017). Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 121-130.

Gyftopoulos, E. P., & Hatsopoulos, G. N. (1968). Quantum-thermodynamic definition of electronegativity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 60(3), 786-793.

Hirshfeld, F. L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. [journal article]. *Theor Chim Acta.*, 44(2), 129-138.

Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., et al. (2017). The cost of corrosion in China. *npj Materials Degradation*, 1(1), 4.

Iczkowski, R. P., & Margrave, J. L. (1961). Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 83(17), 3547-3551.

John, S., & Joseph, A. (2012). Effective inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid using substituted triazines: an experimental and theoretical study. *RSC Advances*, 2(26), 9944-9951.

Kanojia, R., & Singh, G. (2005). An interesting and efficient organic corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Surface Engineering*, 21(3), 180-186.

Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 48(18), 2635-2640.

Koch, G. H. (2017). 1 - Cost of corrosion. In A. M. El-Sherik (Ed.), *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. Boston: Woodhead Publishing.

Koch, G. H., Brongers, M. P. H., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., & Joe, P. H. (2005). Chapter 1 - Cost of corrosion in the United States *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Norwich, NY: William Andrew Publishing.

Kokalj, A. (2010). Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance. *Electrochimica Acta*, 56(2), 745-755.

Kokalj, A. (2012). On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chem Phys.*, 393(1), 1-12.

Kokalj, A. (2013). Comments on the “Reply to comments on the paper ‘On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface’” by J.O. Mendes and A.B. Rocha. *Corrosion Science*, 70, 294-297.

Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1(1), 104-113.

Kovačević, N., & Kokalj, A. (2011). DFT Study of Interaction of Azoles with Cu(111) and Al(111) Surfaces: Role of Azole Nitrogen Atoms and Dipole–Dipole Interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(49), 24189-24197.

Kürşat, E., & Obot, I. B. (2017). Quantum Chemical Investigation of the Relationship Between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole and its Alkyl-Derivatives on Iron. *Prot Met Phys Chem Surf.*, 53(6), 1139-1149.

Li, X., Deng, S., & Fu, H. (2012). Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H₃PO₄ solution. *Corrosion Science*, 55, 280-288.

Lukovits, I., Kálmán, E., & Zucchi, F. (2001). Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, 57(1), 3-8.

Martínez-Araya, J. I. (2015). Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions? *Journal of Mathematical Chemistry*, 53(2), 451-465.

Masoud, M. S., Awad, M. K., Shaker, M. A., & El-Tahawy, M. M. T. (2010). The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel. *Corrosion Science*, 52(7), 2387-2396.

Maynard, A. T., Huang, M., Rice, W. G., & Covell, D. G. (1998). Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(20), 11578.

Morad, M. S. (2008). Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential. *Corrosion Science*, 50(2), 436-448.

Morell, C., Grand, A., & Toro-Labbé, A. (2005). New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(1), 205-212.

Morell, C., Grand, A., & Toro-Labbé, A. (2006). Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chemical Physics Letters*, 425(4), 342-346.

Morgon, N. H. (2001). Computação em química teórica: informações técnicas. *Química Nova*, 24, 676-682.

Obayes, H. R., Alwan, G. H., Alobaidy, A. H., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A., & Mohamad, A. B. (2014). Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors. *Chem Cent J*, 8(1), 21.

Obi-Egbedi, N. O., & Obot, I. B. (2013). Xanthione: A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(2), 211-223.

Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., & El-Khaiary, M. I. (2011). Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid. *Journal of Molecular Structure*, 1002(1), 86-96.

Obot, I. B., & Obi-Egbedi, N. O. (2010). Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 52(2), 657-660.

Öğretir, C., Çalış, S., Bereket, G., & Berber, H. (2003). A theoretical search on metal–ligand interaction mechanism in corrosion of some imidazolidine derivatives. *J Mol Struct-Theochem.*, 626(1), 179-186.

Öğretir, C., Mihçi, B., & Bereket, G. (1999). Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 488(1), 223-231.

Özcan, M., Karadağ, F., & Dehri, I. (2008). Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24(8), 1387-1392.

Parr, R. G., & Chattaraj, P. K. (1991). Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society*, 113(5), 1854-1855.

Parr, R. G., Szentpály, L. v., & Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *J Am Chem Soc.*, 121(9), 1922-1924.

Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press.

Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.

Pearson, R. G. (1987). Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J Chem Educ.*, 64(7), 561.

Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423-1430.

Pérez, P., Domingo, L. R., José Aurell, M., & Contreras, R. (2003). Quantitative characterization of the global electrophilicity pattern of some reagents involved in 1,3-dipolar cycloaddition reactions. *Tetrahedron*, 59(17), 3117-3125.

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.

Quraishi, M. A., & Sardar, R. (2003). Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(2), 425-431.

Radovanović, M. B., Tasić, Ž. Z., Mihajlović, M. B. P., Simonović, A. T., & Antonijević, M. M. (2019). Electrochemical and DFT studies of brass corrosion inhibition in 3% NaCl in the presence of environmentally friendly compounds. *Scientific Reports*, 9(1), 16081.

Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.

Rodríguez-Valdez, L. M., Villamisar, W., Casales, M., González-Rodríguez, J. G., Martínez-Villafañe, A., Martínez, L., et al. (2006). Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors. *Corrosion Science*, 48(12), 4053-4064.

Şahin, M., Gece, G., Karcı, F., & Bilgiç, S. (2008). Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium. *J Appl Electrochem.*, 38(6), 809-815.

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. *Int. J. Ind. Chem.*, 10(2), 159-173.

Salman, T. A., Samawi, K. A., & Shneine, J. K. (2019). Electrochemical and Computational Studies for Mild Steel Corrosion Inhibition by Benzaldehydethiosemicarbazone in Acidic Medium. *Port Electrochimica Acta.*, 37, 241-255.

Sanderson, R. T. (1952). An Interpretation of Bond Lengths in Alkali Halide Gas Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 74(1), 272-274.

Sanderson, R. T. (1955). Partial Charges on Atoms in Organic Compounds. *Science*, 121(3137), 207-208.

Sathiyapriya, T., Rathika, G., & Dhandapani, M. (2019). Quantum Chemical Approach for the Study of the Phytoconstituents of Araucaria heterophylla Gum (AHG) as Corrosion Inhibitor Using Density Functional Theory (DFT). *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5(3), 64.

Singh, A., Ansari, K. R., Quraishi, M. A., Kaya, S., & Banerjee, P. (2019). The effect of an N-heterocyclic compound on corrosion inhibition of J55 steel in sweet corrosive medium. *New Journal of Chemistry*, 43(16), 6303-6313.

Solmaz, R. (2014). Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine. *Corros Sci.*, 79, 169-176.

Stoyanova, A., Petkova, G., & Peyerimhoff, S. D. (2002). Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds. *Chemical Physics*, 279(1), 1-6.

Swetha, G. A., Sachin, H. P., Guruprasad, A. M., & Prasanna, B. M. (2019). Rizatriptan Benzoate as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Corrosive Medium: Experimental and Theoretical Analysis. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 19(4), 1113-1126.

Tang, Y., Zhang, F., Hu, S., Cao, Z., Wu, Z., & Jing, W. (2013). Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies. *Corrosion Science*, 74, 271-282.

Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C., & Bentiss, F. (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, 75, 123-133.

Turcio-Ortega, D., Pandiyan, T., Cruz, J., & Garcia-Ochoa, E. (2007). Interaction of Imidazoline Compounds with Fen (n = 1-4 Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9853-9866.

Verma, C., Verma, D. K., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2018). Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview. *Heteroatom Chem.*, 29(4), e21437.

Vinutha, M. R., & Venkatesha, T. V. (2016). Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34, 157-184.

Vosta, J., & Eliášek, J. (1971). Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. *Corrosion Science*, 11(4), 223-229.

Wang, D., Li, S., Ying, Y., Wang, M., Xiao, H., & Chen, Z. (1999). Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 41(10), 1911-1919.

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. *J Adhes Sci Technol.*, 32(23), 2569-2589.

Yadav, M., Behera, D., Kumar, S., & Sinha, R. R. (2013). Experimental and Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Benzimidazole Derivatives for Mild Steel in HCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6318-6328.

Yang, W., & Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723.

Zarrouk, A., Hammouti, B., Dafali, A., Bouachrine, M., Zarrok, H., Boukhris, S., et al. (2014). A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 450-455.

Zhang, F., Tang, Y., Cao, Z., Jing, W., Wu, Z., & Chen, Y. (2012). Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 61, 1-9.

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.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Alden Delunardo da Silva – 30%

Gabriel Xavier do Nascimento – 7%

Daniel Garcez Santos Quattrociochi – 20%

Ana Paula Martinazzo – 13%

Lilian Weitzel Coelho Paes – 30%