

Artigo

Investigação da 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona como Inibidor de Corrosão para Aço Carbono em 1 mol L⁻¹ de Ácido Clorídrico

Maia, C. E. B.; Romeiro, G. A.; Veloso, M. C. C.; dos Santos, M. F.; Santana, M. V. S.; Peixoto, B. S.; Rodrigues, R. V.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (1), 102-115. Data de publicação na Web: 5 de março de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Investigation of 1-(2-benzothiazolyl)-3-methylpyrazol-5-one as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1mol L⁻¹ Hydrochloric Acid

Abstract: In the present study, 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl-pyrazol-5-one (BMP) was synthesized and its ability to inhibit corrosion of ASTM A36 carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl solution was studied. Synthesis of this compound was based on the condensation of the hydrazine-benzothiazole with ethyl acetoacetate and its structure was verified by spectroscopic techniques: FT-IR and ¹H NMR. The gravimetric method and quantum chemical parameters were used to evaluate the efficiency of the inhibitor and its adsorption capacity to the metal. Experimental results revealed that inhibition increases along with the concentration, reaching maximum inhibition of 93% at 600 mg L⁻¹. In addition, it was observed that the adsorption of the BMP on the carbon steel surface obeys the Langmuir isotherm. Quantum chemical calculations showed that BMP is prone to interaction with the metal surface. Therefore, the theoretical and experimental results agree, showing that the inhibitor studied has a great anti-corrosion potential.

Keywords: Carbon steel; Corrosion-inhibitor; Pyrazol; Weight loss; Quantum calculations.

Resumo

No presente estudo, a 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona (BMP) foi sintetizada e sua capacidade de inibição em relação à corrosão do aço carbono ASTM A36 em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl foi estudada. A síntese da BMP baseou-se na condensação da benzotiazol-hidrazina com acetoacetato de etila, e a sua caracterização foi feita por espectroscopia de infravermelho e RMN de ¹H. O ensaio de perda de massa e parâmetros químicos quânticos foram utilizados para avaliar a eficiência do inibidor e sua capacidade de adsorção ao metal. Os resultados experimentais revelaram que a inibição aumenta com o aumento da concentração, atingindo inibição máxima de 93% a 600 mg L⁻¹. Além disso, foi observado que a adsorção do BMP na superfície do aço carbono obedece à isoterma de Langmuir. Os cálculos químicos quânticos mostraram que o inibidor está propenso à interação com o metal. Portanto, os resultados teóricos e experimentais concordam, mostrando que o inibidor estudado apresenta grande potencial anticorrosivo.

Palavras-chave: Aço carbono; Inibidor de corrosão; Pirazol; Perda de massa; Cálculos quânticos.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

✉ cbarrosmaia@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180010](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180010)

Investigação da 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona como Inibidor de Corrosão para Aço Carbono em 1 mol L⁻¹ de Ácido Clorídrico

Cinthia E. B. Maia,* Gilberto A. Romeiro, Márcia C. C. Veloso, Mariane F. dos Santos, Marcos V. da Silva Santana, Bruno S. Peixoto, Rachel V. Rodrigues

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* cbarrosmaia@gmail.com

Recebido em 12 de setembro de 2017. Aceito para publicação em 27 de fevereiro de 2018

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Síntese da 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona (BMP)

2.2. Preparação dos cupons de prova de aço ASTM-A36

2.3. Soluções teste

2.4. Ensaio gravimétrico- Perda de Massa

2.5. Cálculo químico quântico

3. Resultados

3.1. Ensaio gravimétrico de perda de massa

3.2. Cálculo químico quântico

4. Conclusão

1. Introdução

Os problemas de corrosão em metais e suas ligas são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, gerando prejuízos econômicos e de segurança.^{1,2} O aço carbono é amplamente utilizado nas indústrias de petróleo e metalurgia, por causa do seu baixo custo e de sua vasta diversidade de propriedades, que pode ser obtida mediante a variação do seu teor de carbono. No

entanto, a desvantagem deste material é a sua propensão a corrosão quando exposto a meios agressivos tais como salinos, básicos e principalmente aos ácidos. As soluções ácidas são muito utilizadas nos meios industriais para diferentes propósitos, como na recuperação secundária de óleo em poços de petróleo, na limpeza de trocadores de calor, entre outros. Dentre os ácidos mais utilizados encontram-se o sulfúrico e, principalmente, o clorídrico.³⁻⁶

O uso de inibidores, constituídos por

substâncias orgânicas, no retardamento ou na inibição do processo corrosivo, tem sido uma das principais estratégias usadas para minimizar os problemas relacionados à corrosão⁷. Os N-heterocíclicos são compostos que apresentam um grande potencial anticorrosivo⁸. Os derivados de triazol⁹⁻¹¹, bipirazol¹²⁻¹⁵ e pirazol¹⁶⁻¹⁹ são N-heterocíclicos relatados como inibidores anticorrosivos eficientes.

Os pirazóis pertencem à família dos 1,2-azóis, que são N-heterocíclicos aromáticos contendo um átomo de nitrogênio e um outro heteroátomo dispostos na posição-1,2 de um anel de cinco membros. O pirazol consiste em um anel de cinco membros duplamente insaturado com dois átomos de nitrogênio adjacentes, nas posições 1 e 2 do anel. Devido a sua versatilidade e fácil preparação, o pirazol desempenha um interessante modelo de partida na síntese de inibidores de corrosão.

Os derivados de pirazol mostraram-se eficazes como inibidores contra a corrosão do aço,²⁰⁻²³ ferro,^{24,25} e cobre,²⁶ em meio ácido^{27,28} e básico,²⁹ em diferentes temperaturas.³⁰ A elevada eficiência desses inibidores foi associada a presença na sua estrutura de elétrons π e de heteroátomos com alta densidade eletrônica (N, O e S)³¹⁻³⁸ denominados centro ativos de adsorção. A ação de tais inibidores depende da interação específica entre centros ativos e a superfície metálica. Os inibidores orgânicos podem atuar por adsorção física ou química,³⁹ dependendo da força e da natureza das ligações formadas entre as moléculas

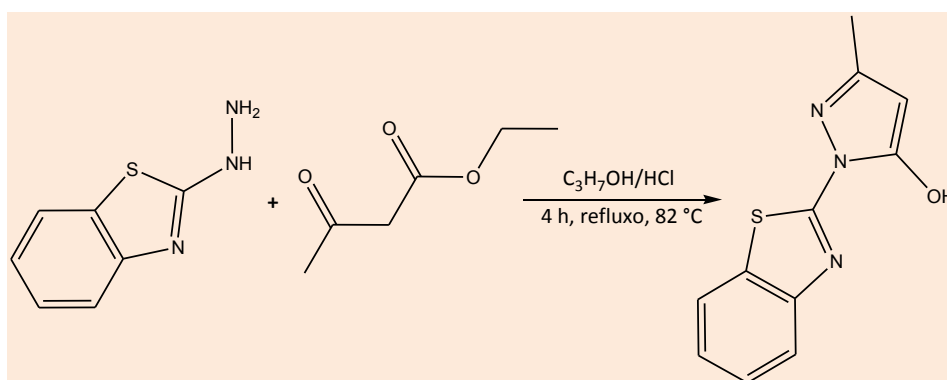
inibidoras e a superfície metálica. Esta adsorção produz um filme uniforme, que isola a superfície metálica do meio agressivo.⁴⁰

Deste modo, neste estudo, foi sintetizado e investigado o desempenho do 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona (BMP) como inibidor de corrosão frente ao aço carbono ASTM-A36 em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl. Para tanto, foram utilizados ensaios gravimétricos (medidas de perda de massa) e cálculos químicos quânticos.

2. Parte Experimental

2.1. Síntese da 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona (BMP)

A BMP foi preparada e caracterizada de acordo com a literatura, com algumas modificações⁴¹. Em um balão de fundo redondo (50 mL), adaptado com um condensador de refluxo, foram adicionados 5,4 mmol de benzotiazol-hidrazina, 5,4 mmol de acetoacetato de etila, 20 mL álcool isopropílico e 5 gotas de HCl (conc.). O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada em sílica, utilizando como eluente acetato de etila/hexano 7:3 (v/v). A mistura foi mantida sob refluxo com agitação durante 4 horas (esquema 1), e após resfriar foi vertida em gelo.



Esquema 1. Obtenção da 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona (BMP)

Obteve-se um sólido levemente amarelo, que foi filtrado a vácuo, lavado com água e seco. O rendimento bruto foi de 78% e o ponto de fusão foi encontrado na faixa de

216-218 °C.⁴¹ A estrutura foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e RMN-¹H (Tabela 1).

Tabela 1. Principais frequências de absorção do espectro na região do infravermelho e dados de RMN - ¹H (500 MHz, DMSO), para a BMP

<p style="text-align: center;">BMP</p>	<p>IV (cm⁻¹): 3246 (Csp²-H); 1650 (C=O); 1603 (C=N); 1560, 1525, 1447 (C=C, ArH);</p>
	<p>RMN ¹H (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 2,34 (3H, s, CH₃); 3,45 (2H, s, C₄-H); 7,41 (1H, t, H₆', J= 1,3 Hz); 7,53 (1H, t, H₅', J= 1,2 Hz); 7,92 (1H, d, H₄', J= 7,8 Hz); 8,02 (1H, d, H₇')</p>

2.2. Preparação dos cupons de prova de aço ASTM-A36

O material analisado neste estudo foi proveniente de uma chapa de aço carbono ASTM-A36, de composição química (% em

massa) apresentada na tabela 2. A chapa de aço foi mecanicamente cortada em pequenas dimensões de 1,13 cm x 0,98 cm x 0,35 cm para confeccionar os cupons de prova.

Tabela 2. Composição química em % em massa do aço carbono ASTM-A36

Composição química	C	Mn	P, max.	S, max
% em massa	0,17- 0,24	0,3- 0,6	0,04	0,05

2.3. Solução teste

A 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona foi dissolvida numa mistura de 1 mol L⁻¹ de HCl e etanol (98%) na proporção de 1:3 (v/v), respectivamente, para preparar soluções de trabalho nas seguintes concentrações: 14, 100, 200, 400 e 600 mg L⁻¹.

2.4. Ensaio gravimétrico- Perda de Massa

Os ensaios foram feitos em bancada, em tubos de poli (tereftalato de etileno) (PET), nas temperaturas de 39 °C e 49 °C em banho de aquecimento da Fisatom (modelo 550), como mostra a figura 1.



Figura 1. Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico

Os cupons de prova foram polidos com lixas de carvão de silício (400 e 600 mesh), enxaguados com água destilada, desengordurados em álcool e acetona, secos e pesados na antes do início do teste. A balança analítica utilizada foi da Bioprecisa, de precisão 0,1 mg, modelo FA 2104N. Após a exposição por 2 h na solução teste (item 2.3), os cupons foram retirados, limpos e

secos de acordo com a ASTM G1-03 (2011)⁴², e novamente pesados. Os ensaios foram realizadas com e sem inibidor em triplicata. As taxas de corrosão (T), a eficiência de inibição (% E) e o grau de cobertura superficial (θ) foram calculadas de acordo com as equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$T = \frac{K \times W}{A \times t \times \rho} \quad (1)$$

$$E = \frac{(T_0 - T)}{T_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = \frac{(T_0 - T)}{T_0} \quad (3)$$

Onde K é a constante (mm/ano), W é a diferença entre as massas do aço antes e após a imersão no meio, A é a área de superfície da amostra de aço, t é o tempo de imersão (2 h), ρ é a densidade do aço carbono, T_0 é a taxa de corrosão sem BMP e T com BMP.

2.6 Cálculo químico quântico

O programa Spartan'10 (Wavefunction Inc., Irvine, CA, USA) foi utilizado para esse estudo. Inicialmente, a estrutura foi submetida à análise conformacional com o propósito de identificar o conformero mais estável no vácuo. Em seguida, este conformero foi submetido à otimização de geometria pelo método semi-empírico RM1, seguido do cálculo das propriedades estereoeletrônicas, (energia dos orbitais HOMO e LUMO, gap de energia (ΔE) e

momento dipolo) utilizando a teoria funcional de densidade e o método B3LYP/6-311G*.

apontando uma boa precisão para todas as medidas realizadas.

3. Resultados

3.1. Ensaios gravimétricos de perda de massa

Segundo Wood⁴³, o coeficiente de variação (CV) ou desvio-padrão relativo está relacionado com a concentração do analito na amostra. Para concentrações em mg.L^{-1} consideram-se aceitáveis coeficientes de variação de até 16%. Observou-se que todos os coeficientes de variação calculados para os dados obtidos em triplicata nos testes de perda de massa estão abaixo de 16%,

Estudo do tempo de exposição do aço carbono ASTM A36 ao meio HCl (1mol.L^{-1})

O tempo de exposição do aço carbono ASTM A36 em meio ácido HCl (1mol.L^{-1}) foi avaliado em 0,5, 1, 2, 3 e 4 horas. A figura 2 mostra a representação gráfica da taxa de corrosão em função do tempo de exposição a partir dos dados obtidos. Foi possível observar que a taxa de corrosão foi constante a partir de duas horas de exposição ao meio corrosivo. O tempo de exposição dos testes gravimétricos realizados nesse trabalho foram de 2 horas, pois após esse tempo houve pequena alteração na taxa de corrosão.

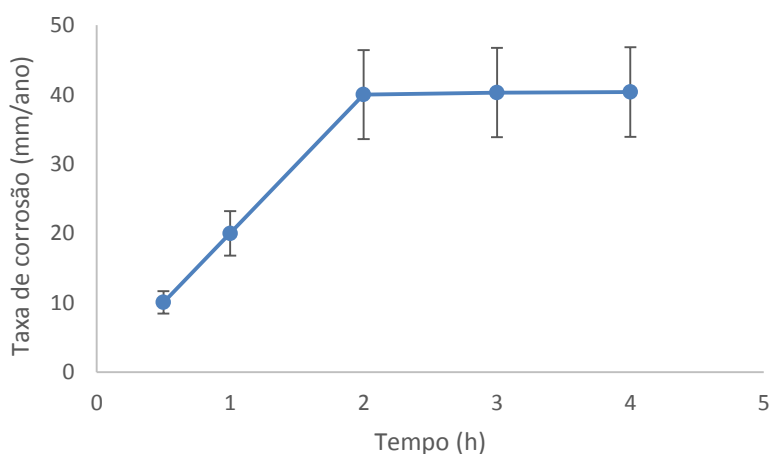


Figura 2. Representação gráfica da taxa de corrosão com relação ao tempo de exposição do aço carbono ASTM A36 em meio ácido em 1mol.L^{-1} .

Efeito da concentração

Na Tabela 3 estão listados os parâmetros de corrosão e o coeficiente de variação

obtidos a partir dos testes de perda de massa em 1mol.L^{-1} de HCl na ausência e na presença do BMP em diferentes concentrações.

Tabela 3. Valores médios dos parâmetros de corrosão obtidos por medidas de perda de massa para o aço carbono ASTM A36 em 1 mol L⁻¹ de HCl em 39 °C e seus respectivos coeficientes de variação (CV)

Inibidor	Concentração do BMP (mg L ⁻¹)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Cobertura superficial (θ)	E (%)	CV (%)
Branco	0	39,6	-	-	-
BMP	14	30,0	0,24	24	6,1
	100	8,0	0,80	80	3,8
	200	4,9	0,88	88	0,9
	400	3,5	0,91	91	1,2
	600	2,9	0,93	93	0,7

A Tabela 3 mostra que os valores da taxa de corrosão diminuem conforme as concentrações do BMP aumentam, o que demonstra que o BMP apresenta um efeito inibitório da corrosão do material avaliado dependente da concentração. Na figura 3 podemos observar um aumento acentuado da eficiência do BMP de 14 a 100 mg L⁻¹, tornando praticamente constante em

concentrações mais elevadas. Esse comportamento pode estar relacionado com a saturação do BMP adsorvido na superfície do metal. A inibição máxima do BMP foi de 93% em 600 mg L⁻¹. O comportamento inibitório do BMP é o resultado da cobertura do inibidor na superfície de aço carbono que aumenta com aumento da concentração protegendo o aço do processo corrosivo.

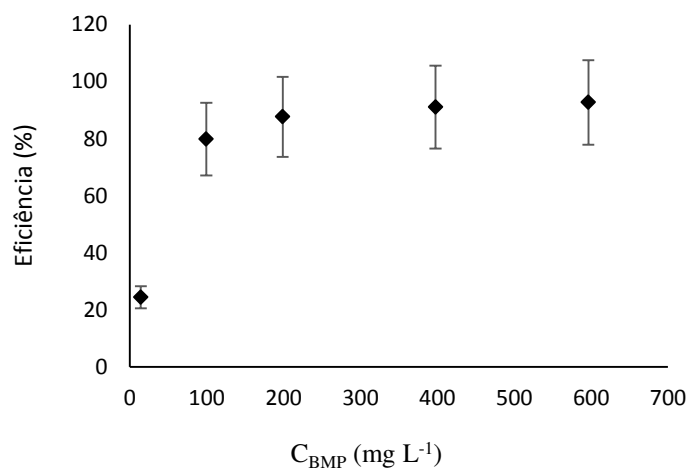


Figura 3. Gráfico da concentração da BMP em mg L⁻¹ com a eficiência (%) de corrosão

Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre o desempenho de inibição do BMP, na concentração de 100 mg L⁻¹, frente ao aço carbono em 1 mol L⁻¹ de HCl foi obtido por medidas de perda de massa. Os resultados são apresentados na Tabela 4, e confirmam

que o BMP atua como um inibidor eficaz para o aço carbono em 1 mol L⁻¹ de HCl nas temperaturas estudadas. Porém, a eficiência diminui com o aumento da temperatura da solução. Segundo alguns autores esse comportamento pode ser atribuído ao enfraquecimento da adsorção física^{20,23} e como consequência a dessorção parcial dos inibidores da superfície do metal.²¹

Tabela 4. Valores médios dos parâmetros obtidos a partir das medidas de perda de massa nas temperaturas de 39 °C e 49 °C e seus respectivos coeficientes de variação (CV).

	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)	CV (%)
Branco	39	39,6	-	-
	49	41,5	-	-
BMP	39	8,0	80	3,8
	49	9,8	76	2,7

Isoterma de adsorção e parâmetro termodinâmico

As isotermas de adsorção são importantes para o entendimento do mecanismo de inibição da corrosão, uma vez que expressam

a interação da molécula inibidora com os locais ativos na superfície do aço⁴⁴. Portanto, para elucidação do processo de adsorção foi usado a isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich representadas pelas seguintes equações (4) e (5), respectivamente:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4)$$

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \frac{1}{n} \ln C \quad (5)$$

Onde K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção, θ é o grau de cobertura da superfície, C é a concentração do inibidor na solução e n é um parâmetro empírico. A figura 4 mostra os gráficos obtidos para o modelo de Langmuir (4A) e Freundlich (4B). A linha reta e a forte correlação ($R = 0,9987$)

sugerem que a adsorção do inibidor na superfície do metal obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. Portanto, cada molécula do BMP pode interagir com um local ativo na superfície do aço carbono recobrando toda superfície do metal como propõe o modelo Langmuir.

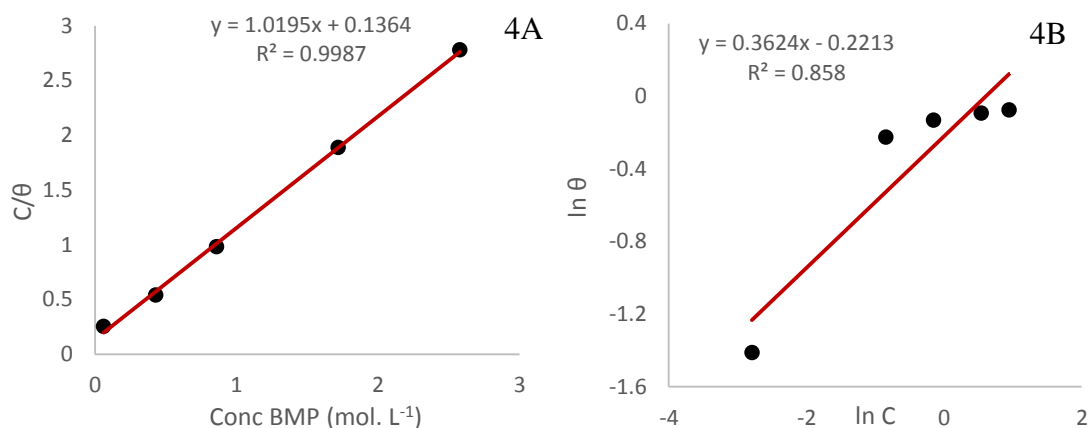


Figura 4. Representação gráfica das isotermas de Langmuir(4A) e Freudlich (4B) para o BMP em 1 mol L⁻¹ HCl

A partir da isoterma de Langmuir a energia livre padrão de adsorção (ΔG°_{ads}) foi obtido de acordo com a seguinte equação (6):

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (55,5 K_{ads}) \quad (6)$$

Onde o valor 55,5 é a concentração de água em solução expressa em mol L⁻¹.

O valor de K_{ads} obtido da isoterma de adsorção de Langmuir é apresentado na

Tabela 5, juntamente com a energia livre de Gibbs de adsorção ΔG° , o coeficiente angular e a correlação linear.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir da isoterma de Langmuir para a corrosão ASTM A36 em HCl 1 mol. L⁻¹ em diferentes concentrações de BMP

Molécula	Correlação Linear (R ²)	Coefficiente angular	Kads (M ⁻¹)	ΔG°_{ads} (KJ. mol ⁻¹)
BMP	0.9987	1.019	0,9813	-10,1

O ΔG°_{ads} é um importante parâmetro termodinâmico de adsorção. Valores negativos de ΔG° indicam a espontaneidade do processo de adsorção e a estabilidade da camada adsorvida na superfície do metal⁴⁵. Valores de até -20 kJ mol⁻¹ estão relacionados a interação eletrostática de moléculas carregadas com o metal (fisiissorção). Valores menores que -40 kJ mol⁻¹ estão associados a transferência de elétrons do inibidor orgânico para a ligação coordenada do metal (quimissorção)⁴⁶. O valor calculado

de ΔG° de -10,1 KJ mol⁻¹ indica que a adsorção do BMP no aço carbono trata-se uma de adsorção física.

3.2 Cálculo químico quântico

A capacidade reativa do inibidor está relacionada aos seus orbitais moleculares de fronteira, HOMO e LUMO. De acordo com a teoria do orbital molecular de fronteira, a

formação de um estado de transição é devido a uma interação entre os orbitais de fronteira dos reagentes⁴⁷. A maior energia do orbital molecular ocupado (E_{HOMO}) e a menor energia do orbital molecular desocupado (E_{LUMO}) são parâmetros químicos quânticos muito utilizados, já que valores absolutos elevados

de E_{HOMO} indicam a capacidade do inibidor de doar elétrons e baixos valores absolutos de E_{LUMO} indicam a facilidade de receber elétrons⁴⁸. A figura 5 mostra a estrutura otimizada (5a) e a distribuição de densidade HOMO (5b) e LUMO (5c) para BMP neutro.

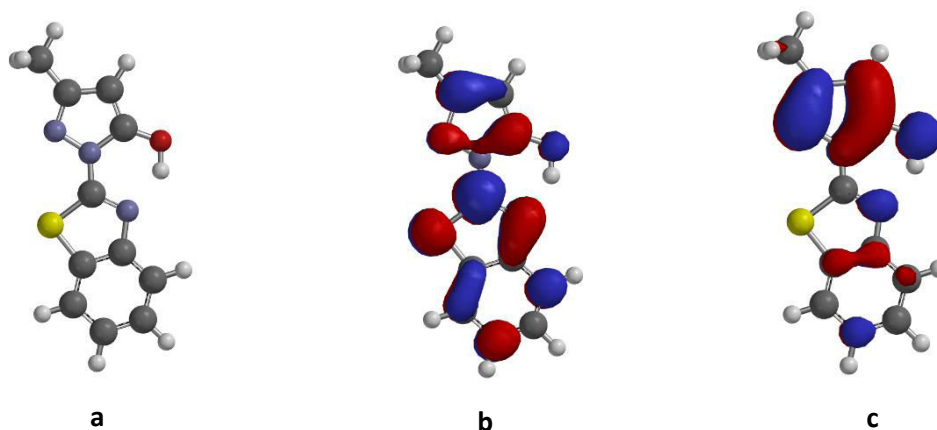


Figura 5: Estrutura molecular otimizada (a), HOMO (b) e LUMO (c) do BMP

Outro parâmetro estudado no processo corrosivo é a diferença de energia entre o E_{HOMO} e E_{LUMO} (ΔE - gap da energia), pois é um importante índice de estabilidade.⁴⁹ Uma grande lacuna entre HOMO e LUMO implica alta estabilidade para a molécula em reações químicas⁵⁰. Baixos valores absolutos do intervalo proporcionam boas eficiências de inibição, o que significa que a energia para remover um elétron do último orbital ocupado será baixa⁴⁸. A reatividade dos inibidores de corrosão também pode ser discutida em termos de dureza química (η) e suavidade (σ)⁵¹. A dureza química está relacionada a resistência da nuvem de elétrons dos átomos, íons ou moléculas contra deformação ou polarização sob pequena perturbação da reação química. Uma molécula com alta dureza química tem menor tendência a reagir, enquanto uma molécula com alta suavidade química tem alta tendência a reagir, quanto maior o valor, maior a possibilidade de adsorção²². Não há valores padrões dos parâmetros quânticos que estabeleçam a eficiência dos inibidores, porém sabemos que quando maior os valores

de E_{HOMO} e σ e menores os valores de E_{LUMO} , ΔE e η , maior será a tendência do inibidor adsorver-se a superfície do metal.

A tabela 5 mostra os dados da E_{HOMO} , E_{LUMO} , e ΔE , η e σ obtidos para o BMP neutro. Benabid e colaboradores, em 2017⁵² avaliaram a eficiência de inibição de três derivados de pirazol nomeados de EPP-1, EPP-2 e EPP-3, os dados experimentais mostram elevada eficiência para esses inibidores e uma boa correlação com os dados teóricos. Comparando os valores teóricos desse estudo com os valores obtidos com os parâmetros do BMP (tabela 5), foi possível observar que o BMP tem valores mais elevados de E_{HOMO} e σ e menores valores de ΔE e η , indicando elevado potencial anticorrosivo do BMP. Outros trabalhos na literatura⁵²⁻⁵⁵ mostram uma boa relação dos parâmetros quânticos obtidos para o BMP. Portanto, os resultados teóricos corroboram com os dados experimentais indicando a tendência do BMP adsorver-se a superfície metálica inibindo o processo corrosivo do meio.

Tabela 5. E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , η e σ utilizando DFT e o método B3LYP/ 6-311G(d,p) para BMP, EPP-1, EPP-2 e EPP-3 neutros

Inibidor	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	η	σ
BMP	-6,12	-2,99	3,13	1,56	0,64
EPP-1	-5.412	1.038	4.37	2.19	0,46
EPP-2	-5.488	1.027	4.46	2.23	0,45
EPP-3	-5.943	-1.023	4.92	2.46	0,40

4. Conclusão

Os ensaios de perda de massa mostram que a 1-(2-benzotiazolil)-3-metilpirazol-5-ona inibe a ação corrosiva em meio ácido (1 mol L⁻¹ de HCl) frente ao aço carbono ASTM-A36. A eficiência inibitória do BMP aumenta com o aumento da concentração, chegando a inibição máxima de 93% em 600 mg L⁻¹. O estudo do efeito da temperatura mostrou que o inibidor é eficiente nas temperaturas estudadas, porém a eficiência do BMP diminui com o aumento da temperatura. A interação do BMP ao metal obedece à isoterma de Langmuir e o valor da energia livre padrão indica que o processo é espontâneo e a adsorção é física. Os parâmetros quânticos calculados mostram que o inibidor estudado apresenta características para adsorver-se a superfície metálica. Logo, o BMP apresenta um grande potencial anticorrosivo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Gentil, V.; *Corrosão*, LTC, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2011.
- ² Olasunkanmi, L. O.; Obot, B. I.; Ebenso E. E.; Adsorption and corrosion inhibition properties of N-{n-[1-R-5-(quinoxalin-6-yl)-4,5-dihydropyrazol-3-yl]phenyl}methanesulfonamides on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies. *RSC Advances* **2016**, 86762. [CrossRef]
- ³ Hu Z.; Meng Y.; Ma Xuemei; Zhu H.; Li J.; Li C.; Cao D. Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbono steel in 1M HCl. *Corrosion Science* **2016**, 112, 563. [CrossRef]
- ⁴ Avdeev, Y. G.; Kuznetsov, Y. I.; Buryak, A. K. Inhibition of steel corrosion by unsaturated aldehydes in solutions of mineral acids. *Corrosion Science* **2013**, 69, 50. [CrossRef]
- ⁵ Raja, P. B.; Qureshi, A. K.; Rahim, A. A.; Osman, H.; Awang, K. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media. *Corrosion Science* **2013**, 69, 292. [CrossRef]
- ⁶ Yadav, M.; Kumar, S.; Sharma, U.; Yadav, P. N. Substituted amines as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl. *Journal of Materials and Environmental Science* **2013**, 4, 691. [Link]
- ⁷ Singh, P.; Quraishi, M. A.; Gupta, S. L.; Dandia, A. Investigation of the corrosion inhibition effect of 3-methyl-6-oxo-4-(thiophen-2-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-pyrazolo [3,4-b] pyridine-5-carbonitrile (TPP) on mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Taibah University for Science* **2016**, 10, 139. [CrossRef]
- ⁸ El Ouali, I.; Chetouani, A.; Hammouti, B.; Aouniti, A.; Touzani, R.; El Kadiria, S.; Nlated, S. Thermodynamic study and characterization by electrochemical technique of pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2013**, 31, 53. [CrossRef]
- ⁹ Eddy, N. O.; Ameh, P. O.; Gwarzo, M. Y.; Okopand, I. J.; Dodo, S. N. Physicochemical study and corrosion inhibition potential of Ficus tricopoda for aluminium in acidic

- medium. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2013**, *31*, 79. [CrossRef]
- ¹⁰ Joseph, B.; Prajila, M.; Joseph, A. Inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid using (E)-(4-(4-methoxybenzylideneamino)-4H-1, 2, 4-triazole-3, 5-diy) dimethanol (MBATD). *Journal of Dispersion Science and Technology* **2012**, *33*, 739. [CrossRef]
- ¹¹ Kabanda, M. M.; Murulana, L. C.; Ozcan, M.; Karadag, F.; Dehri, I.; Obot, I. B.; Ebenso, E. E. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some triazoles and benzimidazole derivatives in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 5035. [Link]
- ¹² Tebbji, K.; Aouniti, A.; Attayibat, A.; Hammouti, B.; Oudda, H.; Benkaddour, M.; Nahle, A. Inhibition efficiency of two bipyrazole derivatives on steel corrosion in hydrochloric acid media. *NISCAIR-CSIR, India* **2011**, *18*, 244. [Link]
- ¹³ Hammouti, B.; Dafali, A.; Touzani, R.; Bouachrine, M. Inhibition of copper corrosion by bipyrazole compound in aerated 3% NaCl. *Journal of Saudi Chemical Society* **2012**, *16*, 413. [CrossRef]
- ¹⁴ Zarrok, H.; Oudda, H.; El Midaoui, A.; Zarrouk, A.; Hammouti, B.; Touhami, M. E.; Touzani, R. Some new bipyrazole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in acidic medium. *Research on Chemical Intermediates* **2012**, *38*, 2051. [Link]
- ¹⁵ Tebbji, K.; Oudda, H.; Hammouti, B.; Benkaddour, M.; Al-Deyab, S. S.; Aouniti, A.; Ramdani, A. The effect of 1', 3, 5, 5'-tetramethyl-1' H-1, 3'-bipyrazole on the corrosion of steel in 1.0 M hydrochloric acid. *Research on Chemical Intermediates* **2011**, *37*, 985. [Link]
- ¹⁶ Bouhrira, K.; Ouahiba, F.; Zerouali, D.; Hammouti, B.; Zertoubi, M.; Benchat, N. The Inhibitive Effect of 2-Phenyl-3-nitrosoimidazo [1, 2-a] pyridine on the Corrosion of Steel in 0.5 M HCl Acid Solution. *Journal of Chemistry* **2010**, *7*, S35. [CrossRef]
- ¹⁷ Khaled, K. F.; Abdel-Rehim, S. S.; Sakr, G. B. On the corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions, Part I: Electrochemical DC and AC studies. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, *5*, 213. [CrossRef]
- ¹⁸ Ogukwe, C. E.; Akalezi, C. O.; Chidiebere, M. A.; Oguzie, K. L.; Iheabunike, Z. O.; Oguzie, E. E. Corrosion inhibition and adsorption of Anthocleista djalonensis leaf extract on the acid corrosion of mild steel. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2012**, *30*, 189. [CrossRef]
- ¹⁹ Khaled, K. F.; Abdel-Rehim, S. S. Electrochemical investigation of corrosion and corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions. *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, *4*, 397. [CrossRef]
- ²⁰ Chadli, R.; Elazouzi, M.; Khelladi, I.; Elhourri, A. M.; Elmsellem, H.; Aouniti, A.; Kajima Mulengi, J.; Hammouti, B. Electrochemical and Theoretical Study of Pyrazole 4-(4,5- dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-N,N-dimethylaniline (D) as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2017**, *35*, 65. [CrossRef]
- ²¹ Dohare, P.; Ansari, K. R.; Quraishi, M. A.; Obot, I. B. Pyranpyrazole derivatives as novel corrosion inhibitors for mild steel useful for industrial pickling process: Experimental and Quantum Chemical study. *Journal of Industrial and Engineering* **2017**, *52*, 197. [CrossRef]
- ²² Kaddouri, Y.; Takfaoui, A.; Abridgach, F.; El Azzouzi, M.; Zarrouk, A.; El-Hajjaji, F.; Touzani, R.; Sdassi, H. Tridentate Pyrazole Ligands: Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition properties with Theoretical investigations. *JMES* **2017**, *8*, 845. [Link]
- ²³ Louadi, Y. E.; Abridgach, F.; Bouyanzer, A.; Touzani, R.; El Assyry, A.; Zarrouk, A.; Hammouti B. Theoretical and Experimental Studies on the Corrosion Inhibition Potentials of Two Tetrakis Pyrazole Derivatives for Mild Steel in 1.0 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2017**, *35*, 159. [CrossRef]
- ²⁴ Abdel-Rehim, S. S.; Khaled, K. F.; Al-Mobarak, N. A. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid using pyrazole. *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, *4*, 333. [CrossRef]

- ²⁵ Khaled, K. F.; Abdel-Rehim, S. S. Electrochemical investigation of corrosion and corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions. *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, *4*, 397. [CrossRef]
- ²⁶ Ebadi, M.; Basirun, W. J.; Khaledi, H.; Ali, H. M. Corrosion inhibition properties of pyrazolyindolenine compounds on copper surface in acidic media. *Chemistry Central Journal* **2012**, *6*, 163.
- ²⁷ Motawea, M. S.; Abdelaziz, M. A. Some pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *European Journal of Chemistry* **2015**, *6*, 342. [CrossRef]
- ²⁸ Elmsellem, H.; Karrassi, K.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Radi, S.; Taoufik, J.; El Mahi, B. Theoretical prediction and experimental study of 5-methyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl. *Der Pharma Chemica* **2015**, *7*, 237. [Link]
- ²⁹ Goswami, A.; Koskey, S.; Mukherjee, T.; Chyan, O. Study of pyrazole as copper corrosion inhibitor in Alkaline post chemical mechanical polishing cleaning solution. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2014**, *3*, P293. [CrossRef]
- ³⁰ Hameed, R. A.; Al-Shafey, H. I.; Magd, A. A.; Shehata, H. A. Pyrazole derivatives as corrosion inhibitor for C-steel in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science* **2012**, *3*, 294. [Link]
- ³¹ Tadros, A. B.; Adbennabey A. B. Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydrazino-5-thio-1,2,4-triazoles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *246*, 433. [CrossRef]
- ³² Solmaz, R.; Altunba, E.; Kardas, G. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl) phenol Schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125*, 796. [CrossRef]
- ³³ Amin, M. A.; Khaled, K. F.; Mohsen, Q.; Arida, H. A. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 1684. [CrossRef]
- ³⁴ Yadav, M.; Kumar, S.; Shina, R. R.; Bahadur, I.; Ebenso, E. E. New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies. *Journal of Molecular* **2015**, *211*, 135. [CrossRef]
- ³⁵ Shukla, S. K.; Quraishi, M. A.; Prakash, R. A self-doped conducting Polymer "polyanthranilic acid": An efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2867. [CrossRef]
- ³⁶ Quartarone, G.; Ronchin, L.; Vavasori, A.; Tortato, C.; Bonaldo, L. Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M Hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science* **2012**, *64*, 82. [CrossRef]
- ³⁷ Vishwanatham, S.; Haldar, N. Furfuryl alcohol as corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2999. [CrossRef]
- ³⁸ Fouda, A. S.; Ellithy, A. S. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 868. [CrossRef]
- ³⁹ Daoud, D.; Douadi, T.; Issaadi, S.; Chafaa, S. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science* **2014**, *79*, 50. [CrossRef]
- ⁴⁰ Avci, G. Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *112*, 234. [CrossRef]
- ⁴¹ Peet, N. P.; Sunder, S.; Barbuch, R. J.; Whalon, M. R. Reinvestigation of the Condensation of 2-Hydrazinobenzothiazole with Ethyl Acetoacetate. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1988**, *25*, 543. [CrossRef]
- ⁴² ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens; **2011**. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/G1>. Acesso em: 7 julho 2014
- ⁴³ Wood, R. How to validate analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry* **1999**, *18*, 624. [CrossRef]
- ⁴⁴ Hall, K. R.; Eagleton, L. C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial &*

- Engineering Chemistry* **1966**, *5*, 212. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁵ Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 2915. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁶ Donahue, F. M.; Ken, N. Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships. *Journal of the Electrochemical Society* **1965**, *112*, 886. [\[Link\]](#)
- ⁴⁷ Fukui, K.; *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, New York, 1975. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁸ Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2981. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁹ Lewis, D. F. V.; Ioannides, C.; Parke, D. V. Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships. *Xenobiotica* **1994**, *24*, 401. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁰ Zhou, Z.; Parr, R. G. Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5720. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵¹ Yadav, M; Gope, L; Sarkar, T. K. Synthesized amino acid compounds as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution: electrochemical and quantum studies. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, *42*, 2641.
- ⁵² Chakib, I.; Elmsellem, H.; Sebbar, N. K.; Essassi, E. M.; Fichtali, I.; Zerzouf, A.; Ouzidan, Y.; Aouniti, A.; El Mahi, B.; Hammouti, B. Relationship between structure and inhibition behavior of (E)-4-(2,3-Dihydro-1,3-benzothiazol-2-ylidene)-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5(4H)-one (P1) for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach. *Der Pharma Chemica* **2016**, *8*, 380. [\[Link\]](#)
- ⁵³ Guo, L.; Kaya, S.; Obot, I. B.; Zheng, X.; Qiang, Y. Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *506*, 478. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁴ Benabid, S.; Douadi, T.; Issaadi, S.; Penverne, C.; Chafaa, S. Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in 1M HCl. *Measurement* **2017**, *99*, 53. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁵ Kaya, S.; Kaya, C.; Guo, L.; Kandemirli, F.; Tüzün, B.; Uğurlu, İ.; Madkour, H. L.; Saraçoğlu, M. Quantum chemical and molecular dynamics simulation studies on inhibition performances of some thiazole and thiadiazole derivatives against corrosion of iron. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *219*, 497. [\[CrossRef\]](#)