

ESTUDO DO SINERGISMO DO PÓ DA CASCA DE CACAU E MAMONA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Data de submissão: 31/07/2020

Data de aceite: 15/10/2020

Lhaira Souza Barreto

Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE
<http://lattes.cnpq.br/6181792853510077>

Thássia Félix de Almeida

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/4313744901374219>

André de Mendonça Santos

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Feira de Santana – BA
<http://lattes.cnpq.br/5242017905053481>

Fernando Cotting

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte – MG
<http://lattes.cnpq.br/3373558974232568>

Franco Dani Rico Amado

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA
<http://lattes.cnpq.br/3437088948218191>

Vera Rosa Capelossi

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA
<http://lattes.cnpq.br/0713486577039303>

RESUMO: A corrosão em superfícies metálicas é um fenômeno que gera problemas sociais, ambientais e econômicos, especialmente quando ocorre dentro do setor produtivo. Com o objetivo de minimizar os efeitos deste fenômeno, comumente empregam-se inibidores de corrosão nos sistemas a serem protegidos. Embora eficientes, a maioria dos inibidores são tóxicos, aumentando o custo do tratamento de efluentes. Dessa maneira, há uma incessante busca por substâncias que possuam propriedades inibitórias equivalentes aos inibidores tradicionais, mas que sejam ambientalmente amigáveis. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do sinergismo do pó da casca de cacau e da mamona, como inibidores de corrosão para o aço carbono ASTM 1020 em solução ácida (HCl 0,5 mol.L⁻¹). A investigação foi realizada utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) como técnicas de caracterização química, eletroquímica e morfológica, respectivamente. Os resultados dos ensaios eletroquímicos uma eficiência inibitória máxima de 92,08%. As imagens do MEV, após o ensaio de perda de massa, revelaram a formação

de um filme na superfície da amostra que retarda a evolução do processo corrosivo ao longo do tempo. Com isso, conclui-se que o sinergismo da casca de cacau e mamona, em diferentes concentrações, aconteceu, observando-se um comportamento inibitório no aço carbono em meio ácido.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidores de corrosão, EIE, Ensaio gravimétrico, Cacau e mamona.

STUDY OF THE COCOA AND CASTOR BARK POWDER SYNERGISM AS CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIUM

ABSTRACT: Corrosion on metallic surfaces is a phenomenon that creates social, environmental and economic problems, especially when it occurs within the productive sector. In order to minimize the effects of this phenomenon, corrosion inhibitors are commonly used in the systems to be protected. Although effective, most inhibitors are toxic, increasing the cost of treating effluents. Thus, there is an incessant search for substances that have inhibitory properties equivalent to traditional inhibitors, but that are environmentally friendly. Therefore, this work aims to study the efficiency of the synergism of cocoa powder and castor beans, as corrosion inhibitors for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution (HCl 0.5 mol.L⁻¹). The investigation was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) as chemical, electrochemical and morphological characterization techniques, respectively. The results of the electrochemical tests showed a maximum inhibitory efficiency of 92.08%. The SEM images, after the mass loss test, revealed the formation of a film on the sample surface that slows down the evolution of the corrosive process over time. With that, it is concluded that the synergism of the cocoa and castor beans, in different concentrations, occurred, observing an inhibitory behavior in the carbon steel in an acid medium.

KEYWORDS: Corrosion inhibitors, EIS, Gravimetric tests, Cocoa and Castor.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias, ocasionando perda de material, contaminação e muitas vezes prejuízos financeiros. Um dos materiais que é mais afetado pelo desgaste corrosivo, devido suas condições de exposição, é o aço carbono. Porém, devido ao seu baixo custo e suas propriedades mecânicas, é amplamente utilizado na indústria automotiva e de construção civil (SASTRI, 2011). Diante disso, vários pesquisadores vêm investigando e reportando métodos de prevenir a ocorrência ou mitigar os efeitos do fenômeno corrosivo neste excelente material para a Engenharia. Os inibidores de corrosão são substâncias

que ao serem adicionadas em pequenas concentrações ao eletrólito, reduzem o efeito corrosivo no sistema, protegendo assim a superfície metálica. Geralmente os inibidores atuam por meio da adsorção na superfície, criando uma camada protetora que reduz a troca de cargas entre eletrólito e superfície. A maioria dos inibidores utilizados é de origem sintética, e como tal podem acarretar problemas no seu uso no que diz respeito a efeitos tanto ao meio ambiente quanto a seres humanos (QURASHI et al., 2001; MOBIN et al., 2018). Uma estratégia que vem sendo estudada é a utilização de inibidores de corrosão de origem vegetal, que consigam combater o ataque corrosivo ao passo que não prejudiquem o meio ambiente. Trabalhos reportam que a maioria dessas substâncias tem em sua composição flavonóides, alcalóides, polifenóis e outros componentes orgânicos que possuem nitrogênio, oxigênio e enxofre em sua composição, os quais auxiliam no processo de adsorção (ZOLTOWSKI, 1998; KRISHNEGOWDA, 2013; SAVIOUR et al., 2019).

Na literatura é possível verificar exemplos de trabalhos reportados na área de inibidores de corrosão de origem vegetal, *Tagetes erecta* (Mourya et al., 2014); *Salvia officinalis* (RODRIGUEZ-TORRES et al., 2015); *Hibiscus sabdariffa* (NAZEER et al., 2015); *Plectranthus amboinicus* (ANUPAMA et al., 2017); *Allium sativum* L. (BARRETO et al., 2017); *Ginkgo* (QIANG, et al., 2018) *Elaeis guineensis* Jacq. (SANTOS et al., 2020).

O cacau e a mamona já se mostraram como efetivos inibidores de corrosão (PERIÑÁN et al., 2016; BARRETO et al., 2018; SANTOS et al., 2017). Ambos são frutos de grande utilização no estado da Bahia, fazendo parte da cultura agrônômica local. Dessa forma, também são responsáveis por uma grande quantidade de rejeitos que em sua maioria são utilizados como adubo orgânico e geradores de energia por meio da queima. A utilização como inibidores de corrosão possibilita uma diversificação na cadeia dos produtos e geração de renda, uma vez que os resíduos podem ser reaproveitados.

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar o sinergismo entre o pó da casca da mamona e o pó do cacau para verificar que eles atuam como inibidores de corrosão ao aço ASTM 1020 em meio de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹.

2. METODOLOGIA

As amostras de aço carbono ASTM 1020 foram utilizadas para avaliar a resistência a corrosão, as amostras foram cortadas nas dimensões de 20 x 20 x 8 mm e a tratadas superficialmente com lixas d'água de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1200, progressivamente e depois lavadas com água destilada, álcool etílico e acetona, por fim foram secas com uma corrente de ar quente.

Inicialmente, as cascas da mamona e do cacau foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 70 °C por 24 h. Para reduzir a granulometria, o material seco foi triturado em moinho de facas e o produto da moagem foi separado utilizando agitador eletromagnético por 15 min em um sistema de peneiras Tyler, o resultado desse processo foi um pó de granulometria de 170 mesh. Os testes de corrosão e eletroquímicos foram realizados com concentrações diferentes do pó da casca do cacau e com o pó da casca da mamona adicionadas ao eletrólito: 0,33 g.L⁻¹ mamona + 0,78 g.L⁻¹ cacau, 0,78 g.L⁻¹ mamona + 0,33 g.L⁻¹ cacau, 1,11 g.L⁻¹ mamona + 1,11 g.L⁻¹ cacau. Essas concentrações foram definidas de acordo com a metodologia descrita por BARRETO et al., 2018 e SANTOS et al., 2017 e o ponto ótimo da concentração obtido para a casca de cacau (BARRETO, et al., 2018).

As análises por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas na faixa média de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ a uma resolução de 4 cm⁻¹, utilizando um espectrômetro Thermo Scientific TM Nicolet TM is10. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicada, à temperatura ambiente, em meio aerado e, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{SAT}, um contra eletrodo de titânio revestido de ródio e o aço carbono como eletrodo de trabalho, com área exposta de 1 cm², sendo o eletrólito uma solução aquosa de HCl 0,5 mol.L⁻¹ com e sem diferentes quantidades do pó das substâncias. Os dados foram obtidos num potenciostato / galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N, com módulo de impedância, através do software NOVA 1.11.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP), após estabilização em 90 min, no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos/década e amplitude de perturbação de 10 mV (rms). As curvas de polarização anódica (30 mVvs OCP a + 250 mVvs OCP) e catódica (+ 30 mVvs OCP a - 250 mVvs OCP) foram obtidas com eletrodos de trabalho diferentes, ambas com velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹.

A morfologia da superfície das amostras com e sem a presença de inibidor, após 2h de imersão, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas num microscópio QUANTA 250 F.

Todos os ensaios deste trabalho foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

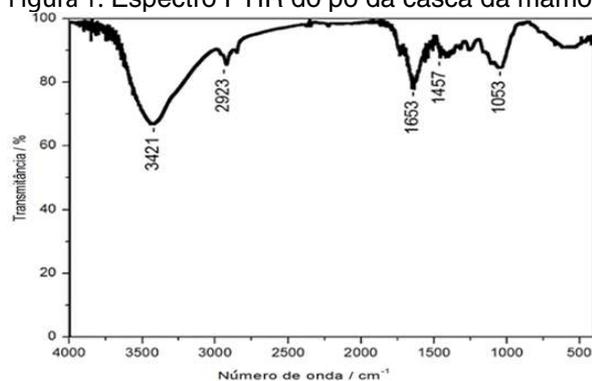
3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Estudos espectrais do FTIR foram realizados para determinar os grupos funcionais presentes no pó da casca da mamona e no pó da casca do cacau.

3.1.1 FTIR da casca da Mamona

A figura 1 apresenta o espectro FTIR da casca da mamona, em 3421 cm^{-1} , o estiramento característico de ligação O-H e/ou NH como as existentes em grupos fenólicos (ALANEME et al., 2015; GARAI et al., 2012). Em 2923 cm^{-1} o estiramento de ligação entre carbono sp^3 com hidrogênio (C-H), presente nos ácidos graxos (saturados e insaturados) e carotenos. Já a banda de 1653 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de alongamento do grupo carbonila CN ou C = O dos carboxilatos, pois ácidos carboxílicos insaturados (ácidos ricinoleico) estão presentes na composição da mamona (JI et al., 2016; SANTOS et al. 2017). A banda de absorção em 1457 cm^{-1} corresponde a deformação de CH₂ e CH₃ alifático (JI et al., 2016). Finalmente, o grupo funcional CO pode ser identificado na banda em 1053 cm^{-1} (PRABAKARAN et al., 2016). Essas regiões também foram observadas por Santos et al., 2017.

Figura 1: Espectro FTIR do pó da casca da mamona.



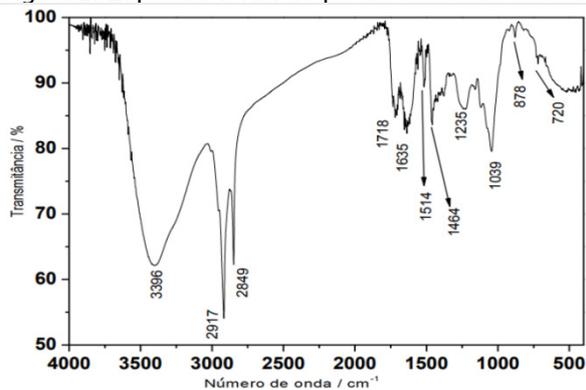
3.1.2 FTIR da casca do cacau

O espectro FTIR da casca do cacau é mostrado na Figura 2, na banda 3396 cm^{-1} é atribuído à deformação axial de O-H. Segundo Rani et al., (2011), grupos OH formam fortes ligações com o hidrogênio presente na superfície dos metais, formando complexos que bloqueiam ânodos gerados nas superfícies metálicas quando estão em contato com eletrólitos, retardando assim, a dissolução do metal.

Na região entre $2917\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ é possível verificar a presença de duas bandas estreitas atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH₃, CH₂ e CH, conforme também observado por Barreto et al (2018).

A banda na região de 1718 cm^{-1} é proveniente do grupo carbonila (C=O), enquanto a banda em 1635 cm^{-1} pode estar associada às ligações duplas C=C ou C=N. Além disso, faixas específicas atribuídas a compostos contendo nitrogênio foram detectadas a 1514 cm^{-1} (C=N) e a 720 cm^{-1} (NH₃). De acordo com Rocha et al. (2014) e Zucchi et al., (1985), a presença de compostos orgânicos que contém átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e ligações duplas ou triplas facilitam a sua adsorção sobre superfícies metálicas, bloqueando áreas ativas da superfície do metal devido a suas propriedades antioxidantes.

Figura 2: Espectro FTIR do pó da casca do cacau.



Além disso, tem-se a banda em 1464 cm^{-1} associada às vibrações das duplas ligações C=C presentes em anéis aromáticos, os quais podem adsorver na superfície do aço, formando uma camada protetora, promovendo a redução das reações entre o meio corrosivo e o metal (NWIGBO, et al., 2012; RANI et al., 2011).

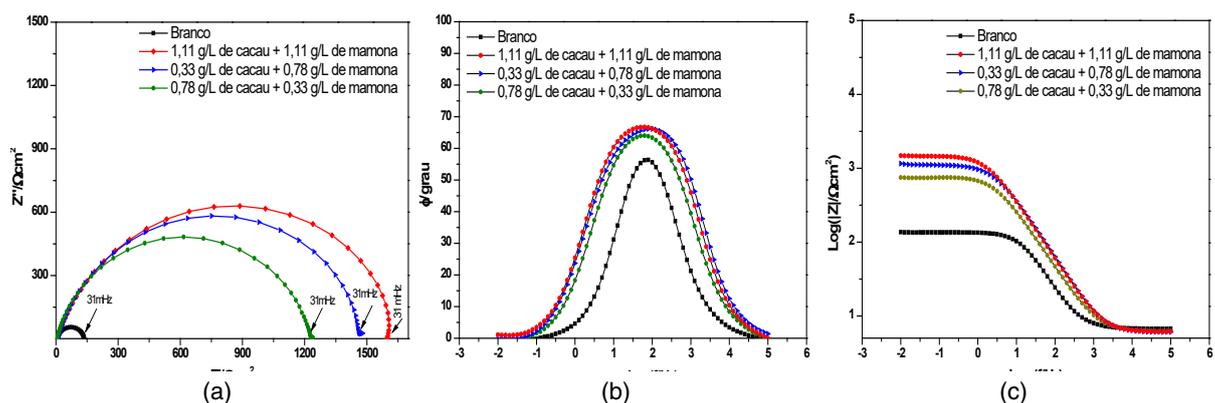
A caracterização química do pó da casca da mamona e do pó da casca do cacau por FTIR (Fig. 1 e 2) revelou a presença de bandas, cujas funcionalidades podem atuar como inibidores de corrosão (OGUIZE et al., 2004; RANI et al., 2011; ROCHA et al. 2014; ALANEME et al., 2015).

3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os diagramas de EIE (Fig 3) mostram o comportamento do aço ASTM 1020 na ausência e na presença das diferentes combinações de sinergismo do pó da casca da mamona e da casca do cacau.

A partir da sobreposição dos gráficos de Nyquist, com o objetivo de comparar a eficiência da inibição da corrosão nas diferentes concentrações do sinergismo da casca da mamona com a casca do cacau (Fig 3a), foi possível observar a ocorrência do arco capacitivo achatado, cujo o diâmetro é sempre maior na presença dos inibidores em relação ao ensaio branco, indicando atividade anticorrosiva, pois os inibidores formam uma película protetora na interface metal-solução. Comportamento similar foi observado em outros trabalhos na literatura (PERIÑÁN et al., 2016; SANTOS, et al., 2017; BARRETO, et al., 2018, SANTOS, et al. 2020).

Figura 3: Diagrama de Nyquist (a), Bode angula de fase (b) e Bode módulo de Z (c), do aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na ausência e na presença de diferentes quantidades do pó da casca da mamona e casca do cacau.

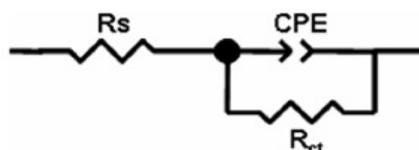


O maior arco capacitivo obtido foi com a concentração sinérgica de 1,11 g.L⁻¹ de mamona e de cacau. Indicando que há um efeito sinérgico do pó da casca do cacau com a casca da mamona. O diagrama de Bode figuras 3b e 3c apresentam os valores de ângulo de fase e módulo de impedância.

Com o aumento da concentração do inibidor na solução, os valores do ângulo de fase (Figura 3b) e do logaritmo do módulo de impedância (Figura 3c) também aumentam. Esses valores indicam a adsorção do inibidor no substrato, devido ao surgimento de uma camada barreira na interface metal/eletrólito retardando a evolução do processo corrosivo do metal (MOURYA et al., 2014). Dessa forma, os melhores resultados quanto à inibição à corrosão foram observados para a casca da mamona a 1,11 g.L⁻¹. No diagrama de ângulo de fase (Figura 3b) é visível a presença de uma constante de fase mostrando em altas frequências a resposta do inibidor e em baixas frequências da interface substrato/eletrólito (MARKHALI et al., 2014).

Os parâmetros de impedância foram ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente. O modelo proposto (Figura 4) está de acordo com outros encontrados na literatura de inibidores naturais (KHADOM et al., 2018; SOBHI et al., 2014). No circuito (Fig. 4), R_{ct} representa a resistência a transferência de cargas, CPE é o elemento constante de fase que representa a dupla camada elétrica para uma superfície não homogênea, ele é utilizado no lugar de um capacitor ideal para melhor ajuste, e R_s é relacionada a resistência da solução (GHAILANE et al., 2013).

Figura 4: Modelo de circuito elétrico equivalente.



A impedância do CPE pode ser calculada pela Equação 1, na qual Q é a constante CPE e α é o fator de dispersão, e as outras variáveis possuem seus significados usuais. Para $\alpha = 1$, Q se comporta como um capacitor puro, $\alpha = 0.5$ é obtido quando um processo de difusão controlada ocorre ou quando o eletrodo é poroso, entretanto para $0,5 < \alpha < 1,0$ o desvio de um comportamento de capacitor ideal é atribuído as heterogeneidades da superfície do eletrodo ou a uma não homogeneidade na distribuição de corrente na superfície (de LEVIE, 1964; FAUSTIN et al., 2015).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

A eficiência inibitória contra corrosão (IE%) é calculada pela Equação 2, onde R_{CTINB} e R_{CTCO} são as resistências a transferência de cargas na presença e na ausência de inibidor, respectivamente. Tabela 1 apresenta os resultados do ajuste de circuito equivalente.

$$IE\% = \frac{R_{CTinb} - R_{CTco}}{R_{CTinb}} \times 100 \quad (2)$$

Tabela 1: Parâmetros de impedância do aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença de diferentes quantidades do pó da casca da mamona e casca do cacau

Concentração (g/L)	Rs (Ωcm ²)	Rct (Ωcm ²)	CPE (μF/cm ² s)	Eficiência (%)
Branco	6,1	131,1	1,7x10 ⁻⁴	
0,78 g/L cacau +0,33 g/L mamona	6,0	1221	6,1x10 ⁻⁵	89,26%
0,33 g/L cacau +0,78 g/L mamona	5,9	1494	8,24x10 ⁻⁵	91,22%
1,11 g/L cacau e 1,11 g/L mamona	6,1	1655	7,0x10 ⁻⁵	92,08%

Observando a Tabela 1, verifica-se um aumento nos valores de Rct atingindo o máximo para concentração de 1,1 g.L⁻¹ de ambos inibidores em sinergismo, por outro lado os valores de CPE decrescem. A variação de R_{CT} indica a formação de uma camada de moléculas do inibidor adsorvida na superfície do substrato, substituindo as moléculas de água, formando assim um filme protetor na superfície (CHEVALIER et al, 2014).

De acordo com Helmholtz o modelo de capacitância da dupla camada elétrica é dado pela Equação3:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (3)$$

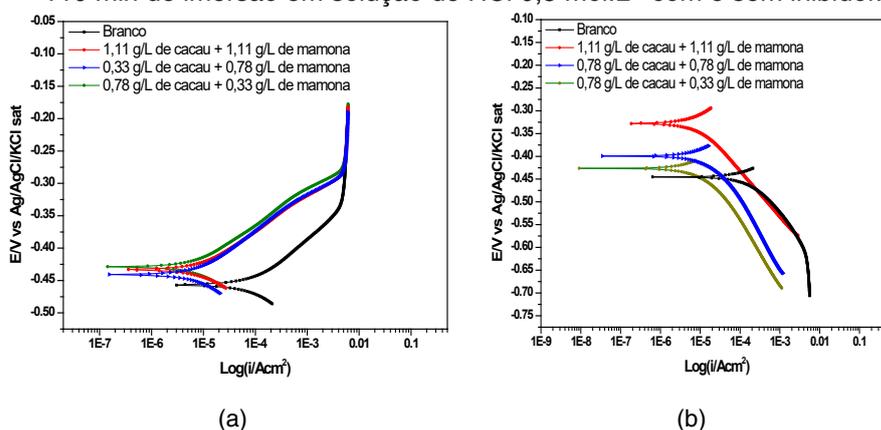
Onde d é a espessura da dupla camada, ϵ é a constante dielétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O processo de adsorção pode decrescer a capacitância elétrica, acarretando decréscimo dos valores de CPE e aumento de R_{CT} (Tabela 1). Esse fenômeno acontece devido ao decréscimo da constante dielétrica local consequência da substituição de moléculas de água e/ou íons cloro pelas moléculas do inibidor na superfície do substrato. Outra razão pode ser devido ao tamanho maior das moléculas orgânicas com atividade inibitória, o que aumenta a espessura da dupla camada. Essas duas justificativas podem contribuir para aumentar a resistência a corrosão (SAHA et al., 2015).

Todos os valores de eficiência superam os valores de 80%. A literatura clássica reporta que um valor de eficiência superior a 70% permite classificar o inibidor como eficiente, o que acontece para todas as condições estudadas (UHLIG, 1971).

3.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas para estudar o comportamento do inibidor no aço carbono 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, verificando se o mesmo atua como inibidor misto, anódico ou catódico. As curvas foram obtidas após 110 min de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ com e sem a presença do inibidor e são apresentadas nas Figura5.

Figura 5: Curvas de polarização anódicas (a) e catódicas(b) obtidas para o aço carbono após 110 min de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ com e sem inibidor.

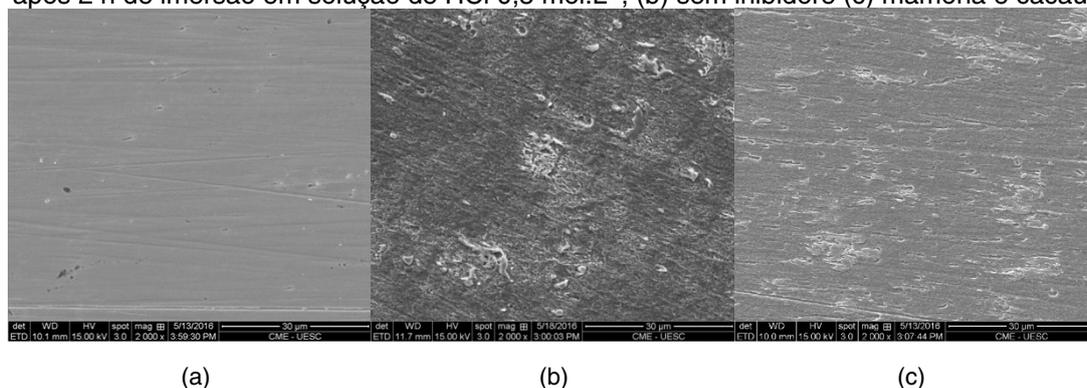


Observando as curvas de polarização da Figura5, nota-se que o potencial de corrosão para as curvas anódicas (Fig. 5a), se desloca para valores maiores para as amostras com inibidor, se comparado à amostra sem inibidor. As densidades de corrente anódicas são menores para as amostras com inibidor do que para a amostra sem inibidor (Fig 5a), revelando o comportamento anódico dos inibidores. Já as densidades de corrente catódicas (Fig.5b) para as amostras com inibidores são menores que da amostra sem inibidor. Os resultados corroboram com a literatura, Barreto et al. 2018 e Almeida 2017, estudaram a atividade anticorrosiva de um resíduo, sendo que nesses estudos, o inibidor avaliado foi a casca do fruto do cacau e, para esse caso, também observaram um comportamento anódico para o inibidor.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados do MEV são apresentados na Figura 6, para a situação antes da imersão (6-a), após 2 horas de imersão em solução de 0,5 mol.L⁻¹ sem inibidor (6-b), e com a presença dos dois em sinergismo (6-c). O aço ASTM 1020 é apresentado na Figura 6-a, antes da imersão, são visíveis as ranhuras provenientes do processo de lixamento. É possível observar que a superfície da Figura 6-b está bem atacada após 2 h de imersão em solução sem inibidor, com produtos de corrosão distribuídos caracterizando uma corrosão generalizada. A figura 6-c mostra uma superfície mais homogênea o que corrobora com os resultados dos ensaios eletroquímicos, que apresentaram mais eficiência inibitória. A figura 6-c em comparação com a 6-b mostra menos fragmentos que indiquem ataque corrosivo.

Figura 6: Imagens de MEV obtidas para as amostras de aço carbono (a) antes da imersão, e após 2 h de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, (b) sem inibidore (c) mamona e cacau.



4. CONCLUSÕES

Analisando os resultados, foi possível concluir que o pó da casca do cacau e o pó da casca da mamona apresentaram um potencial para serem utilizados como inibidores de corrosão para o aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹.

Na análise química por FTIR foram encontrados espectros que indicaram a presença de espécies que são encontradas em inibidores de corrosão, como átomos de oxigênio, nitrogênio e grupos de anéis aromáticos. E que provavelmente adsorvem a superfície da amostra explicando as propriedades inibidoras.

Através dos diagramas de impedância, verificou-se que o aumento da concentração do inibidor na solução proporcionou aumento no diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, além de aumentar os valores do ângulo de fase e logaritmo do módulo de impedância, demonstrando que os inibidores podem retardar a corrosão da amostra.

As imagens do MEV, após os ensaios gravimétricos, revelaram a formação de um filme na superfície da amostra que reduz a evolução do processo corrosivo, o que corrobora com os resultados dos ensaios eletroquímicos que apresentaram uma maior eficiência inibitória.

REFERÊNCIAS

ALANEME, K. K.; DARAMOLA, Y. S.; OLUSEGUN, S. J.; AFOLABI, A. S. Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of Rice Husk Extracts on Mild Steel Immersed in 1M H₂SO₄ and HCl Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, p. 3553-3567, 2015.

ALMEIDA, M. A. I. Investigação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido na presença de tiosemicarbazonas, extratos vegetais e suas formulações. Tese. Seropédia: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2017.

ANUPAMA, K. K.; RAMYA, K.; JOSEPH, A. Electrochemical measurements and theoretical calculations on the inhibitive interaction of *Plectranthus amboinicus* leaf extract with mild steel in hydrochloric acid, *Measurement* 95:297-305. 2017.

BARRETO, L. S.; TOKUMOTO, M. S.; GUEDES, I. C.; DE MELO, H. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R. Study and assessment of the Efficiency of the Cocoa Bark Extracted from the Theobroma Cacao as an Inhibitor of the Corrosion of Carbon Steel in Substitution of Benzotriazole. *Materials Research*. vol. 22. p. 1517-7076, 2018.

BARRETO, L. S.; TOKUMOTO, M. S.; GUEDES, I. C.; DE MELO, H. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. *Revista Matéria.*, vol. 22, p. 11852, 2017.

BENAHMED, M.; DJEDDI, N.; AKKAL, S.; LAOUAR, H. *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *Int J of Ind Chem* 7:109-120, 2016.

DE LEVIE R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I *Electrochimica Acta*, 9:1231-1245. 1964.

FAUSTIN, M.; MACIUK, A.; SALVIN, P.; ROSS, C.; LEBRINI, M. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: *Electrochem. and phytochem. studies*. *Corrosion Sci* 92:287–300. 2015.

GARAI, S.; GARAI, S.; JAISANKAR, P. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component 82 as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corrosion Science*. 2012; 60, pp. 193-204. 2016.

GHAILANE, T.; BALKHMIMA, R. A.; GHAILANE, R.; SOUZI, A.; TOUIR, R.; EBNTOUHAMI, M.; MARAKCHI, K.; KOMIHA, N. Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corros Sci*. 76:317–324. 2013.

JI, G.; DWIVEDI, P.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R. Aqueous extract of *Argemone mexicana* roots for effective protection of mild steel in an HCl environment. *Research on Chemical Intermediates*.42(2):439-459. 2016. DOI: 10.1007/s11164-015-2029-y.

KHADOM, A. A.; ABD, A. N.; AHMED, N. A. *Xanthium strumarium* leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies. *South African J of Chem Eng* 2018;25:13-21.

KRISHNEGOWDA, P. M. *Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Ind & Eng Chem Res* 52:722-728. 2013.

MARKHALI, B.P.; NADERI, R.; SAYEBANI, M.; MAHDAVIAN, M.; Corrosion inhibition of some azole derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 61(4):300-306. 2014.

MOBIN, M.; BASIK, M.; ASLAM, J. *Boswellia serrata* gum as highly efficient as sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental and DFT studies, *J of Mol Liq* 263:174-186. 2018.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros Sci* 85:352-363. 2014.

NAZEER, A. A.; SHALABI, K.; FOUA, A. A. Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: Electrochemical and Surface study, *Res on Chem Intermed* 41:4833-4850. 2015.

NWIGBO, S. C.; OKAFOR, V.N.; OKEWALE, A.O. Comparative Study of *Elaeis Guiniensis* Exudates (Palm Wine) as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic and Basic Solutions. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, v. 4, p. 1035-1039, 2012.

OGUIZE, E. E.; OKOLUE, B. N.; OGUKWE, C.E.; ONUCHUKWU, A.I. Studies on the inhibitive action of methylene blue dye on aluminium corrosion in KOH solution. *Journal of Corrosion Science and Technology*. 2004;1:88-91. 2004.

PERIÑÁN, D. E. P. et al. Evaluation of theobroma cacao pod husk extracts as corrosion inhibitor for carbon steel. *Ciência, Tecnología y Futuro*, v.6, p. 147-156, jun. 2016.

PRABAKARAN, M.; KIM, S. H.; HEMAPRIYA, V.; CHUNG, I. M. *Tragia plukenetii* extract as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl 1 M acidic medium. *Research on Chemical Intermediates*. 42(4):3703-3719.2016. DOI: 10.1007/s11164-015-2240-x.

QIANG, Y.; ZHANG, S.; TAN, B.; CHEN, S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*. v. 133, p.6-16. 2018.

QURAIISHI, M.A.; SARDAR, R.; JAMAL, D. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media, *Mater Chem and Phys* 71:309, 2001.

RANI, A. B. E.; BASU B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion*, v. 12, p. 1-15, 2011.

ROCHA, J.C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Materials Research, São Carlos*, v. 17, p. 1581-1587, Nov. 2014.

RODRÍGUEZ-TORRES, A.; VALLADARES-CISNEROS, M. G.; GONZALES-RODRÍGUEZ, J. G. Use of *Salvia Officialis* Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media, *Int J of Electrochem Sci* 10:4053-4067. 2015.

SAHA, S. K.; DUTTA, A.; GHOSH, P.; SUKUL, D.; BANERJEE, P. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach. *Phys Chem Chem Phys*. 17:5679-5690. 2015.

SANTOS, A. M.; ALMEIDA, T. F.; COTTING, F.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. *Mater Res* ;20:492-505. 2017.

SASTRI, V. S. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Wiley Series in Corrosion. 2011.

SAVIOUR, A. U.; MOSES, M. S.; IME, B. O.; RAMI, K. S. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v.76, p. 91-115, 2019.

SOBHI, M.; EL-NOAWANY, H. H.; EL-ETRE, A. Y. Inhibition of Carbon Steel corrosion in Acid medium in by *Eruca sativa* Extract. *J of Basic and Environ Sci*; 1:164–173. 2014.

UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley: New York. 1971.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *J. Electroanalytical Chemistry*. v.443, p. 149.1998.

ZUCCHI, F.; OMAR, I.H. Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions. *Surface Technology*. 24(4):391-399. 1985.