



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS (PPGCEM-UFGA)



HELOISE LEAL MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS ESPECIES PIPER
divaricatum E EUGENIA *caryophyllus* COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO
CARBONO**

ANANINDEUA

2023

HELOISE LEAL MONTEIRO

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS ESPECIES *PIPER divaricatum* E *EUGENIA caryophyllus* COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM-UFPA), do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Ana Aurea Barreto Maia

Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos Vinicius da Silva Paula

Área de concentração: Desenvolvimento, Aplicação de Materiais, Produtos Naturais.

Linha de pesquisa: Tecnologia dos Materiais

ANANINDEUA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com
ISBDSistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

- M772a Monteiro, Heloise Leal.
AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS
DAS ESPECIES PIPER divaricatum E EUGENIA caryophyllus
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO /
Heloise Leal Monteiro. — 2023.
91 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof^ª. Dra. Ana Aurea Barreto Maia
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos Vinicius da Silva
PaulaDissertação (Mestrado) - Universidade Federal do
Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-
Graduaçãoem Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua,
2023.
1. Piper divaricatum. 2. Eugenia caryophyllus.
3.inibidores de corrosão. I. Título.

CDD 620.11223

**AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS ESPECIES PIPER
divaricatum E EUGENIA *caryophyllus* COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO
CARBONO**

HELOISE LEAL MONTEIRO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do Campus Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Aplicação de materiais, Produtos Naturais.

Linha de pesquisa: Tecnologia dos Materiais

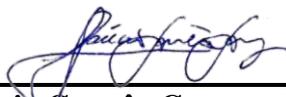
Data de aprovação: **13 de Julho de 2023**



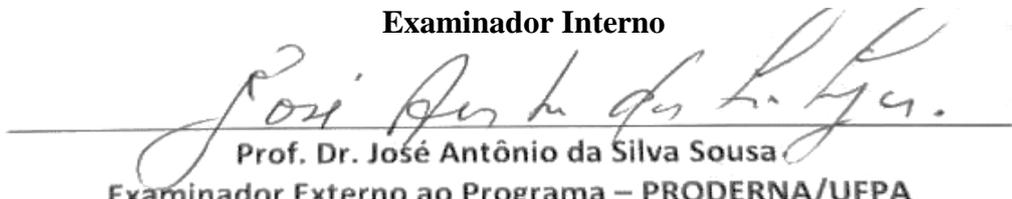
Prof^ª. Dr^ª. Ana Aurea Barreto Maia – PPGCEM/UFPA
Orientadora



Prof. Dr Marcos Vinicius da Silva Paula – PPGCEM/UFPA
Coorientador



Prof. Dr. Laercio Gouvêa Gomes – PPGCEM/UFPA
Examinador Interno



Prof. Dr. José Antônio da Silva Sousa
Examinador Externo ao Programa – PRODERNA/UFPA



Prof. Dr. Fauston Fred da Silva – Departamento de Química/UFPA
Examinador Externo

Dedico este trabalho em memória de minha mãe Helena, a qual me ensinou muitos princípios, sobretudo a importância da persistência.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado suporte emocional para chegar até aqui e pelas inúmeras bênçãos que ele sempre me dá.

Aos meus pais, Heliton pelo apoio e exemplo e especialmente à minha mãe Helena (*in memoriam*) ao qual partiu durante minha trajetória nesse mestrado, jamais esquecerei de seus ensinamentos, principalmente o de ser uma mulher forte e não desistir dos meus sonhos, mãe, te amarei eternamente. Ao meu esposo Warwick por todo apoio, à minha filha Jade que mesmo tão pequena é uma grande fonte de força para mim.

A minha orientadora, Prof. Dr^a. Ana Aurea, por toda ajuda e principalmente por ser um Ser humano incrível, ao meu coorientador Prof. Dr. Marcos Vinicius por ter dado toda a estrutura que meu trabalho necessitava e por não ter desistido de mim. Ao Prof. Dr. Alcy Favacho Ribeiro, por todo apoio e ajuda com os óleos essenciais.

Aos amigos Avener, Bianca, Rochelle, os quais tive a oportunidade de trabalhar e conhecer melhor, muitos destes foram anjos durante minha trajetória no mestrado, à Mewry Joyce pela concessão de algumas amostras de OE, gratidão por tudo, e aos demais amigos que não fazem parte do meio acadêmico, mas que de alguma forma sempre me apoiaram de diversas formas, gratidão a vocês também.

A todo o corpo docente do programa PPGCEM/UFPA, à professora Verônica pelo incentivo e apoio.

Aos laboratórios em que realizei meus experimentos, desde o ensaio de corrosão, extração dos óleos, caracterização, MEV, EDS, FTIR e outros: Laboratório de Polímeros (LABPOL) – UFPA; Laboratório de Caracterização de Materiais (LABCAM) – UFPA; Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) – UFPA; Laboratório de Química dos Produtos Naturais (LAQUIPRON) – UEPA; Laboratório de Química – UFPA/*Campus* Ananindeua; Laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões (PPGF/ UFPA); Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Emilio Goeldi e aos técnicos Alex Modesto, Jhonny Ramos, Lucas Botelho, Graziela Telles e Hilton Costi por todo auxílio que me deram.

À Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (FAPESPA) pela concessão do aporte financeiro para realização desta pesquisa.

“Muito concentrados – eles são chamados de a “alma” da planta – eles possuem um poder extraordinário e uma tal força que uma ínfima quantidade basta para garantir a eficácia e o resultado desejados”

Autor desconhecido

RESUMO

A presente pesquisa relata a avaliação de óleos essenciais (OEs) como os da planta *Piper divaricatum* e Cravo (botão) *Eugenia caryophyllus*, como inibidores verdes de corrosão em materiais metálicos precisamente neste trabalho, o aço-carbono, sendo estes óleos considerados ambientalmente sustentáveis. Os ensaios de corrosão foram realizados em meios corrosivos como HCl a 1M e NaCl a 3,5%, as concentrações utilizadas de ambos os óleos essenciais foram 0,5g/L; 1g/L; 2g/L e 4g/L, por períodos de tempo como de 24h e 7 dias. O método utilizado para a avaliação da eficiência dos óleos foi o gravimétrico (perda de massa). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura do tipo *field emission gun* (MEV-FEG) foi conduzida para investigação da superfície do corpo de prova, enquanto que a sua composição química foi obtida através de Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS). Neste trabalho, vários aspectos foram discutidos como a eficiência em relação ao tempo exposto do corpo de prova aos meios corrosivos e fatores como isoterma de adsorção dos óleos sobre a superfície do metal, além dos cálculos da taxa de corrosão dos corpos de prova na ausência e presença dos inibidores e sua relação com as concentrações de óleo utilizadas. Os estudos indicaram que os óleos essenciais de *Piper divaricatum* e Cravo (*Eugenia caryophyllus*) apresentaram ótimos resultados em meio ácido de até 98,3% para a concentração de 2g/L do OE de *Piper divaricatum* em 24h, e 89,5% para a concentração de 1g/L do OE de *Eugenia caryophyllus* em 7 dias. No meio neutro, os maiores percentuais de inibição foram de 61,1% para a concentração de 0,5g/L do OE de *Piper divaricatum* em 24h, e 83,3% para a concentração de 1g/L do OE de *Eugenia caryophyllus* em 24h. as isotermas dos óleos seguiram o modelo de adsorção de Langmuir, onde ambos óleos adsorveram na superfície do metal, os melhores resultados de isotermas foram para o meio ácido, para o meio neutro devido à alta variabilidade dos dados não foi possível estabelecer uma correlação consistente. Diante dos resultados propostos, foi possível concluir que os óleos essenciais de *P. divaricatum* e *E. caryophyllus*, possuem potencial para serem utilizados como inibidores de corrosão principalmente em meio ácido, proporcionando assim, novas alternativas, afim de diminuir a toxicidade deste processo em comparação aos inibidores já existentes no mercado.

Palavras-chave: *Piper divaricatum*; *Eugenia caryophyllus*; Inibidores de corrosão.

ABSTRACT

This research reports the evaluation of essential oils (EOs) such as those from the plant *Piper divaricatum* and Clove (button) *Eugenia caryophyllus*, as green corrosion inhibitors in metallic materials precisely in this work, carbon steel, these oils being considered environmentally sustainable. Corrosion tests were carried out in corrosive media such as 1M HCl and 3.5% NaCl, the concentrations used for both essential oils were 0.5g/L; 1g/L; 2g/L and 4g/L, for periods of time such as 24h and 7 days. The method used to evaluate the efficiency of the oils was gravimetric (weight loss). The Scanning Electron Microscopy technique of the field emission gun type (SEM-FEG) was conducted to investigate the surface of the specimen, while its chemical composition was obtained through Electron Dispersion Spectroscopy (EDS). In this work, several aspects were discussed, such as the efficiency in relation to the time exposed to the test specimen to corrosive media and factors such as the adsorption isotherm of the oils on the metal surface, in addition to calculations of the corrosion rate of the test specimens in the absence and presence of inhibitors and their relationship with the oil concentrations used. The studies indicated that the essential oils of *Piper divaricatum* and Clove (*Eugenia caryophyllus*) showed excellent results in an acid medium of up to 98.3% for the concentration of 2g/L of *Piper divaricatum* EO in 24h, and 89.5% for the concentration of 1g/L of *Eugenia caryophyllus* EO in 7 days. In the neutral medium, the highest percentages of inhibition were 61.1% for the concentration of 0.5g/L of EO from *Piper divaricatum* in 24h, and 83.3% for the concentration of 1g/L of EO from *Eugenia caryophyllus* in 24h. the isotherms of the oils followed the Langmuir adsorption model, where both oils adsorbed on the metal surface, the best results of isotherms were for the acid medium, for the neutral medium due to the high variability of the data it was not possible to establish a consistent correlation. In view of the proposed results, it was possible to conclude that the essential oils of *P. divaricatum* and *E. caryophyllus* have the potential to be used as corrosion inhibitors mainly in an acid medium, thus providing new alternatives in order to reduce the toxicity of this process in comparison to inhibitors already on the market.

Keywords: *Piper divaricatum*; *Eugenia caryophyllus*; Corrosion inhibitors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tubos de aço carbono.....	14
Figura 2 – Principais tipos de corrosão a) uniforme; b) intergranular; c) transgranular; d) filiforme; e) grafítica; f) desinficação; g) por pites; h) por esfoliação; i) empolamento de hidrogênio; j) em placas; l) alveolar; m) em torno de cordão de solda.....	16
Figura 3 – Esquema ilustrativo das reações envolvidas no processo de corrosão.....	18
Figura 4 - Aparato utilizado na extração convencional de óleos essenciais a) hidrodestilação b) aparelho de Clevenger.....	22
Figura 5 – Aparato utilizado na extração por arraste a vapor d’água. a) Extrator de óleo essencial; b) Sistema de destilação via arraste a vapor.....	22
Figura 6 – Folha e ramos da espécie <i>Piper divaricatum</i>	23
Figura 7 – Compostos majoritários encontrados no óleo essencial da planta <i>Piper divaricatum</i>	24
Figura 8 – Folhas e botões da espécie <i>Eugenia caryophyllus</i>	25
Figura 9 – Eugenol – composto majoritário presente no óleo essencial de <i>Eugenia caryophyllus</i>	25
Figura 10 - Processo de interação inibidor-metal e adsorção.....	27
Figura 11 – Localização da coleta do material botânico. a) Bairro da Terra-Firme – Belém, PA local do Parque de Ciência e Tecnologia Guamá; b) Parque de Ciência e Tecnologia Guamá.....	29
Figura 12 – A planta <i>Piper divaricatum</i>	30
Figura 13 – Sistema de extração de óleos essenciais por arraste a vapor d’água.....	30
Figura 14 – Representação do processo de extração do OE de <i>Piper divaricatum</i>	31
Figura 15 - Óleo essencial de cravo comercial.....	32
Figura 16 – Representação do processo de extração do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> ...	32
Figura 17 – Sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do Museu Emilio Goeldi.....	34
Figura 18 – Material utilizado para confecção dos corpos de prova. a) Marca da chapa de aço carbono; b) Chapa de aço sendo cortada.....	34
Figura 19 – Corpo de prova preparado para o ensaio de corrosão.....	35
Figura 20 – Conjunto “Meio corrosivo + corpo de prova + óleo essencial.....	35
Figura 21 – Corpo de prova submerso em solução corrosiva.....	36

Figura 22 – Cromatografia do OE de Piper <i>divaricatum</i>	39
Figura 23 – O composto Metil-eugenol.....	40
Figura 24 – Gráficos de eficiência x concentração do OE de Piper <i>divaricatum</i> em 24h e 7 dias em HCl 1M.....	41
Figura 25 – Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em HCl com e sem o OE de Piper <i>divaricatum</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	42
Figura 26 – Gráficos de taxa de corrosão em HCl 1M dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	44
Figura 27 – Gráficos de isoterma de adsorção de Langmuir do OE de Piper <i>divaricatum</i> em HCl 1M no período de 24h.....	45
Figura 28 – Micrografias da superfície do corpo de prova. a) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 24h; b) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 7 dias; c) Corpo de prova em HCl após adição de OE de P. <i>divaricatum</i> por 24h; d) Corpo de prova em HCl após adição de OE de P. <i>divaricatum</i> por 7 dias.....	47
Figura 29 – Gráfico de eficiência x concentração do OE de Piper <i>divaricatum</i> em 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.....	49
Figura 30 – Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em NaCl com e sem o OE de Piper <i>divaricatum</i> nos períodos de 24h e 7 dias...50	50
Figura 31 – Representação do efeito do NaCl no sistema contendo o OE de Piper <i>divaricatum</i>	52
Figura 32 – Gráfico de taxa de corrosão em NaCl 3,5% dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	52
Figura 33 - Gráfico de isoterma de adsorção de Langmuir do OE de Piper <i>divaricatum</i> em NaCl 3,5% nos períodos de 24h e 7 dias.....	53
Figura 34 - Micrografias da superfície do corpo de prova. a) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 24h; b) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 7 dias; c) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de P. <i>divaricatum</i> por 24h; d) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de P. <i>divaricatum</i> por 7 dias.....	54
Figura 35 – Cromatograma dos principais constituintes do OE de Cravo (botão) – <i>Eugenia caryophyllus</i>	55
Figura 36 - O composto Eugenol.....	56
Figura 37 – Gráfico de eficiência x concentração do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em 24h e 7 dias em HCl 1M.....	57

Figura 38 – Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em HCl com e sem o OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	58
Figura 39 – Gráfico de taxa de corrosão em HCl 1M dos corpos de prova na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	60
Figura 40 – Gráfico de isothermas de adsorção de Langmuir do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em HCl 1M no período de 24h e 7 dias.....	61
Figura 41 – Micrografias da superfície do corpo de prova. a) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 24h; b) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 7 dias; c) Corpo de prova em HCl após adição de OE de <i>E. caryophyllus</i> por 24h; d) Corpo de prova em HCl após adição de OE de <i>E. caryophyllus</i> por 7 dias.....	63
Figura 42 – Gráfico de eficiência x concentração do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.....	65
Figura 43 – Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em NaCl com e sem o OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	66
Figura 44 - Gráfico de taxa de corrosão em NaCl 3,5% dos corpos de prova na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> nos períodos de 24h e 7 dias.....	68
Figura 45 – Gráficos de isothermas de adsorção de Langmuir do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em NaCl 3,5% no período de 24h e 7 dias.....	69
Figura 46 – Micrografias da superfície do corpo de prova. a) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 24h; b) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 7 dias; c) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de <i>E. caryophyllus</i> por 24h; d) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de <i>E. caryophyllus</i> por 7 dias.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do tipo de aço de acordo com o teor de carbono.....	14
Tabela 2 – Reagentes e materiais empregados nos experimentos de perda de massa.....	29
Tabela 3 – Principais constituintes do OE de <i>Piper divaricatum</i>	39
Tabela 4 – Eficiência do OE de <i>Piper divaricatum</i> em meio corrosivo HCl 1M em 24h...	40
Tabela 5 – Eficiência do OE de <i>Piper divaricatum</i> em meio corrosivo HCl 1M em 7 dias.....	41
Tabela 6 – Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Piper divaricatum</i> em HCl 1M no período de 24h.....	43
Tabela 7 – Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Piper divaricatum</i> em HCl 1M no período de 7 dias.....	43
Tabela 8 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de <i>Piper divaricatum</i> e o grau de cobertura da superfície (Cinib/Θ)	45
Tabela 9 - Eficiência do OE de <i>Piper divaricatum</i> em meio salino NaCl 3,5% em 24h.....	48
Tabela 10 - Eficiência do OE de <i>Piper divaricatum</i> em meio salino NaCl 3,5% em 7 dias.....	48
Tabela 11 – Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Piper divaricatum</i> em NaCl 3,5% no período de 24h.....	51
Tabela 12 - Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Piper divaricatum</i> em NaCl 3,5% no período de 7 dias.....	51
Tabela 13 - Relação dos parâmetros de concentração do OE de <i>Piper divaricatum</i> e o grau de cobertura da superfície (Cinib/Θ)	53
Tabela 14 – Resultados da análise cromatográfica (CG-FID) do OE de cravo (botão) – <i>Eugenia caryophyllus</i>	55
Tabela 15 - Eficiência do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em meio corrosivo HCl 1M em 24h.....	56
Tabela 16 - Eficiência do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em meio corrosivo HCl 1M em 7 dias.....	57
Tabela 17 - Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em HCl 1M no período de 24h.....	59
Tabela 18 - Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em HCl 1M no período de 7 dias.....	59
Tabela 19 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> e o grau de cobertura da superfície (Cinib/Θ)	61
Tabela 20 – Eficiência do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em meio salino NaCl 3,5% em 24h.....	64

Tabela 21 – Eficiência do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em meio salino NaCl 3,5% em 7 dias.....	64
Tabela 22 – Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em NaCl 3,5% no período de 24h.....	67
Tabela 23 - Valores da taxa de corrosão do aço carbono na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em NaCl 3,5% no período de 7 dias.....	67
Tabela 24 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> e o grau de cobertura da superfície (C_{inib}/Θ)	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens do uso de inibidores sintéticos e inibidores verdes.....20

LISTA DE SIMBOLOS

Mt	megatoneladas
nm	nanômetro
S	Enxofre
N	Nitrogenio
O	Oxigenio
π	pi
μm	micrometro
μL	microlitro
mL	mililitro
eV	eletron-Volt
m	metro
cm/s	centimetros por segundo
Al	alumínio
Si	silício
NaCl	cloreto de sódio
M	Molar
CO₂	dióxido de carbono
rpm	rotações por minuto
HCl	ácido clorídrico
h	horas
cm²	centimetros quadrados
°C	celsius
Na₂SO₄	Sulfato de sódio
g	gramas
km	quilometro
g/cm³	gramas por centímetro cubico
θ	teta
C	carbono

Cu	cobre
Mn	manganês
Fe	ferro
e⁻	elétron
pH	potencial hidrogênionico
kV	kilo volts

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

IZA	International Zinc Association
USP	Universidade de São Paulo
PIB	Produto Interno Bruto
CFC	Cubico de Face Centrada
OE	Óleo Essencial
CG	Cromatografia Gasosa
GC	Gas Chromatography
EM	Espectrometria de Massas
MS	Mass Spectrometry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EPS	Poliestireno
P.A	Para Análise
A.C.S	American Chemical Society
PA	Pará
LAQUIPRON	Laboratório de Química de Produtos Naturais
UEPA	Universidade Estadual do Pará
N/D	Não Determinado
UV	Ultravioleta
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
CP	Corpo de Prova
P.	Piper
E.	Eugenia
E.I	Eficiência de Inibição
FEG	Field Emission Gun
MPY	Mils por ano
MM/Y	Milímetros por ano
MicroM/Y	Micrometros por ano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	13
1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 O AÇO CARBONO.....	14
2.2 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	16
2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO.....	19
2.4 OLEOS ESSENCIAIS.....	21
2.4.1 O óleo essencial de <i>Piper divaricatum</i>	23
2.4.2 O óleo essencial de <i>Eugenia caryophyllus</i>	24
2.4.3 Análise dos constituintes dos óleos essenciais.....	26
2.4.4 Isoterma de adsorção dos óleos essenciais.....	26
3 MATERIAIS E REAGENTES.....	29
3.1 COLETA E PROCESSAMENTO DO MATERIAL BOTANICO DO ÓLEOS ESSENCIAIS.....	29
3.1.1 O óleo essencial de <i>Piper divaricatum</i>	29
3.1.2 Extração do óleo essencial.....	30
3.1.3 O óleo essencial de Cravo (botão) – <i>Eugenia caryophyllus</i>	32
3.2 IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS UTILIZADOS.....	33
3.3 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	34
3.3.1 Ensaio gravimétrico de perda de massa.....	35
3.4 CALCULOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO, TAXA DE CORROSÃO E EFICIENCIA DE INIBIÇÃO.....	37
3.4.1 Isotermas de adsorção (Langmuir, Tenkin, Fraumki)	37
3.4.2 Taxa de corrosão (TC)	37
3.4.3 Eficiência de inibição (E.I%)	38
3.5 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO CORPO DE PROVA.....	38

4 RESULTADOS E DISCUSSOES.....	39
4.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PIPER <i>divaricatum</i>	39
4.1.1 Resultados do OE de Piper <i>divaricatum</i> como inibidor em meio corrosivo HCl 1M.....	40
4.1.1.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.....	40
4.1.1.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i>	43
4.1.1.3 Isotermas de adsorção do OE de Piper <i>divaricatum</i> em períodos de 24h e 7 dias em HCl 1M.....	45
4.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i>	50
4.1.2 Resultados do OE de Piper <i>divaricatum</i> como inibidor em meio salino NaCl 3,5%.....	48
4.1.2.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.....	48
4.1.2.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i>	50
4.1.2.3 Isotermas de adsorção do OE de Piper <i>divaricatum</i> em períodos de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.....	53
4.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Piper <i>divaricatum</i>	54
4.2 OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CRAVO – EUGENIA <i>caryophyllus</i>	55
4.2.1 Resultados do OE de Eugenia <i>caryophyllus</i> como inibidor em meio corrosivo HCl 1M.....	56
4.2.1.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.....	56
4.2.1.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de Eugenia <i>caryophyllus</i>	59
4.2.1.3 Isotermas de adsorção do OE de Eugenia <i>caryophyllus</i> em períodos de 24h e 7 dias em HCl 1M.....	61
4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Eugenia <i>caryophyllus</i>	63
4.2.2 Resultados do OE de Eugenia <i>caryophyllus</i> como inibidor em meio salino NaCl 3,5%.....	64
4.2.2.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.....	64

4.2.2.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i>	67
4.2.2.3 Isotermas de adsorção do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i> em períodos de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.....	69
4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de <i>Eugenia caryophyllus</i>	70
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
7 ANEXOS.....	74
REFERENCIAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um tema importante para quem lida com materiais sujeitos a esse fenômeno. Assim sendo, é necessário entender as reações que se processam e, principalmente, saber evitá-la com uma boa estratégia. Com isso, estudos nessa direção colaboram por economizar em manutenção e em futuros prejuízos que, dependendo do material escolhido, pode resultar em acidentes graves e mortes.

A deterioração de materiais metálicos é um problema crucial em todo o mundo que afeta fortemente os ambientes naturais e industriais. Hoje, entende-se que a corrosão e a poluição são processos prejudiciais inter-relacionados, já que muitos poluentes aceleram a corrosão e produtos de corrosão, como a ferrugem, também poluem os corpos d'água. Ambos são processos perniciosos que prejudicam a qualidade do meio ambiente, a eficiência do setor e a durabilidade dos ativos de infraestrutura. Portanto, é essencial desenvolver e aplicar métodos e técnicas de controle de engenharia de corrosão (RUY, 2022).

O aço-carbono é o tipo de aço mais produzido no mundo, representando cerca de 90% da produção mundial de aço. Aços são ligas de ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga – existem milhares de ligas de aço com diferentes composições e/ou tratamentos térmicos. As propriedades mecânicas desses materiais são sensíveis ao teor de carbono, que normalmente é inferior a 1,00% (CALLISTER, 2016).

Os inibidores de corrosão químicos podem ser potencialmente poluidores, por este motivo, estudos atuais estão sendo feitos para avaliar a eficiência de extratos de plantas ou materiais biodegradáveis para realizar esta função, podendo levar à formação de filmes na superfície do metal, devido à presença de compostos como alcaloides, flavonoides, entre outros (ROCHA & GOMES, 2017).

Por outro lado, a recente exploração de recursos naturais, como os óleos essenciais (EOs) oriundos de diversas fontes vegetais para serem utilizados como inibidores de corrosão ecológicos de baixo custo, é uma área promissora de pesquisa. Partindo desse pressuposto, esse trabalho tem por objetivo realizar pesquisas a fim de explorar o uso dos óleos essenciais, especificamente os das espécies *Piper divaricatum* e *Eugenia caryophyllus*, avaliando através de ensaios gravimétricos de perda de massa, fatores como: isotermas de adsorção dos óleos essenciais, taxa de corrosão bem como a eficácia destes como inibidores verdes de corrosão em aço carbono.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL:

Avaliar o potencial anticorrosivo dos óleos essenciais das espécies *Piper divaricatum* e *Eugenia caryophyllus*, e comparar entre ambos a sua eficácia frente aos corpos de prova de aço-carbono submersos em meios corrosivos como HCl a 1M e NaCl 3,5%, através da técnica de perda de massa (gravimétrica).

1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- ✓ Analisar o efeito anticorrosivo em diferentes concentrações dos óleos essenciais de *Piper divaricatum* e *Eugenia caryophyllus*, em HCl a 1M e NaCl a 3,5%, realizar os cálculos de eficiência, taxa de corrosão e isoterma de adsorção afim de analisar o nível de proteção dos óleos essenciais frente aos corpos de prova de aço-carbono.
- ✓ Investigar microscopicamente a deterioração dos corpos de prova nos meios corrosivos na ausência e presença do inibidor de corrosão, através de Microscopia Eletrônica de Varredura do tipo *field emission gun* – MEV/FEG.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O AÇO-CARBONO

O aço é amplamente utilizado como material estrutural em muitas aplicações industriais devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo custo (Figura 1). No entanto, o aço é altamente suscetível à corrosão, especialmente em meio ácido. As soluções de ácido clorídrico são amplamente utilizadas em muitos fins industriais, como tratamentos de decapagem, operação de limpeza ácida e acidificação de poços de petróleo (RAZZAK et al, 2019).

Figura 1 – Tubos de aço-carbono.



Fonte: World Steel Association, 2023.

A sua classificação ocorre por distintos critérios dentre eles estão à composição química, o processamento, a microestrutura e suas propriedades físicas (DOLABELLA, 2016). Seguindo o critério de composição os aços podem ser classificados conforme a quantidade de carbono presente em sua estrutura (Tabela 1) em: aços com baixo, médio, ou alto teor de carbono conforme a concentração de carbono empregada em sua conformação (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Tabela 1 – Classificação do tipo de aço de acordo com o teor de carbono

AÇO CARBONO	
<i>Baixo teor de carbono</i>	0,1 – 0,28%
<i>Médio teor de carbono</i>	0,25 – 0,60%
<i>Alto teor de carbono</i>	0,60 – 1,40%

Fonte: adaptado de Callister, 2016.

Os aços com baixo teor de carbono, também denominados de aço doce, apresentam um teor de carbono entre 0,1- 0,28%, baixa resistência e dureza, alta tenacidade e ductilidade, sendo de 2 tipos: aços carbono comuns com baixo teor de carbono ou aços carbono de alta resistência e baixa liga (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

O primeiro é constituído principalmente por C (0,10 – 0,31 %), Cu ($\geq 0,20\%$) e Si (0,25%) e utilizado para produção de painéis de automóveis, pregos, arames, tubos, chapas e vasos de pressão para baixas temperatura, enquanto o segundo é composto majoritariamente por C (0,18 – 0,28%), Mn (1,35 – 1,60%), Cu ($\geq 0,20\%$) e Si (0,30-0,60%), sendo aplicado em chassis de caminhões e vagões de trem, estruturas que necessitam ser aparafusadas ou rebitadas e estruturas usadas em baixas temperaturas (OLIVEIRA, 2007).

Nos aços com médio teor de carbono a concentração de carbono varia entre 0,25 e 0,60%, podendo serem tratados termicamente com a adição de molibdênio (0,15-0,30%), níquel (0,40-3,75%) e cromo (0,40-1,10%) com a finalidade de obter diferentes combinações de ductilidade e resistência mecânica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Devido ao tratamento térmico possuem uma resistência mecânica superior à dos aços com baixo teor de carbono, porém a sua ductilidade e tenacidade são inferiores. Diante dessas propriedades, são usualmente empregados em parafusos, talhadeiras, martelos, molas, facas, engrenagens, pistões, lâminas e em componentes que exijam alta resistência mecânica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Os aços com alto teor de carbono possuem em sua composição valores de carbono na faixa de 0,60 - 1,40%, devido à elevada taxa deste componente apresentam elevada dureza e resistência mecânica, embora sejam mais frágeis com relação aos demais tipos de aços devido a sua baixa ductilidade (SAKAMOTO, 2018). Possuem geralmente em sua composição cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio e são utilizados na fabricação de brocas, serras, lâminas de tesouras, ferramentas de ferreiro e marcenaria (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Em termos globais, no ano de 2021, a produção de aço contabilizou 1.950,5 milhões de toneladas (Mt), e teve o emprego em diversos setores industriais, tais como: construção e a infraestrutura (52%), equipamentos mecânicos (16%), automobilístico (12%), produtos metálicos (10%), transportes (5%), equipamentos elétricos (3%) e eletrodomésticos (2%) (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2023).

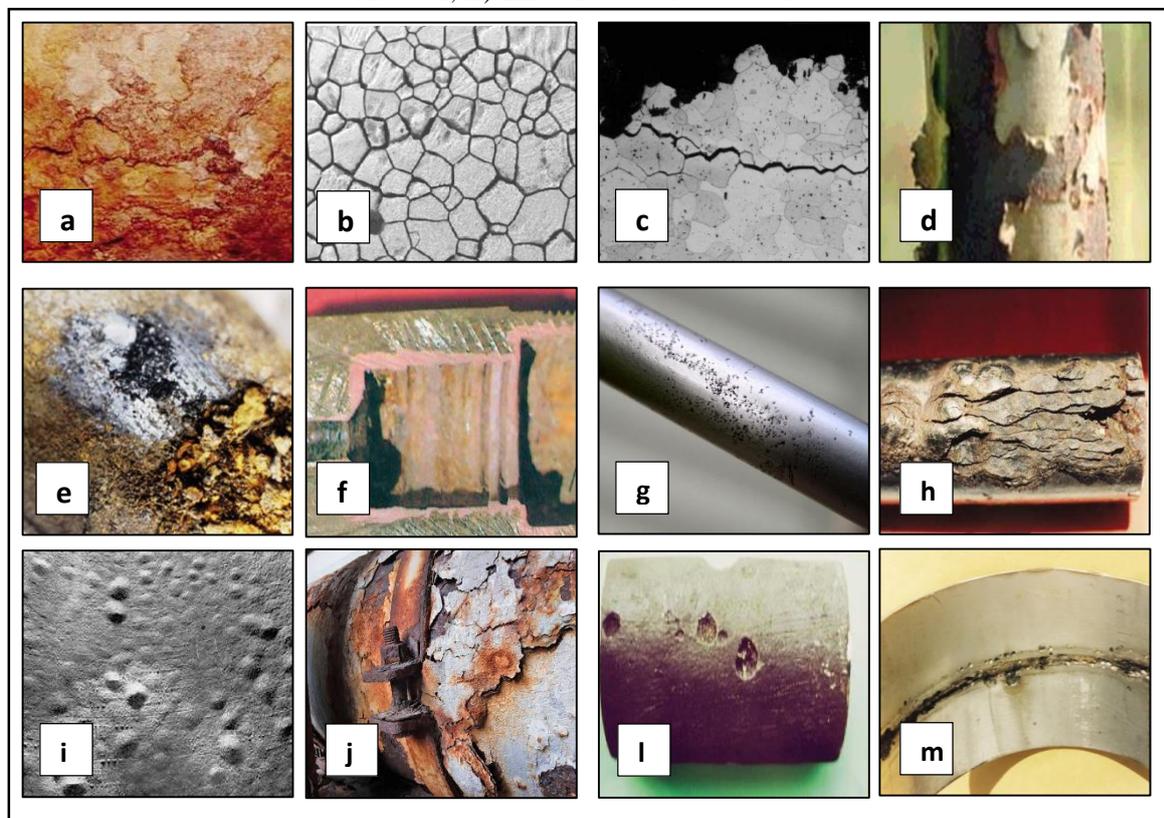
2.2 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O FENÔMENO DA CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um metal devido à ação do meio ambiente, o que faz com que esse metal perca sua massa e/ou suas qualidades mecânicas essenciais, tornando-se inadequado para o uso prático, 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 (KOCH, 2017).

O Relatório da *International Zinc Association* (IZA), em parceria com a USP, aponta que no Brasil são gastos anualmente R\$ 290 bilhões – o equivalente a 4% do PIB – para conter a deterioração do aço e promover a manutenção nas inúmeras atividades econômicas, como o comércio, o setor de atacado e varejista, shopping centers e espaços de armazenamento de estoques, equipamentos e bens, por exemplo (CARNEIRO, 2022).

As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos (Figura 2).

Figura 2 – Principais tipos de corrosão. a) Uniforme; b) Intergranular; c) Transgranular; d) Filiforme; e) Grafítica; f) Dezinificação; g) Por Pites; h) Por Esfoliação; i) Empolamento por Hidrogênio; j) Em Placas; l) Alveolar; m) Em torno de Cordão de Solda.



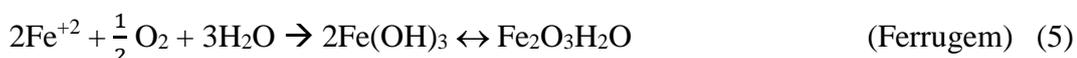
Fonte: Google imagens, 2023.

Assim, pode-se ter corrosão segundo:

- A morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, gráfita, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio.
- As causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (gráfita e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio.
- Os fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- O meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos;
- A localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular (GENTIL, 2017).

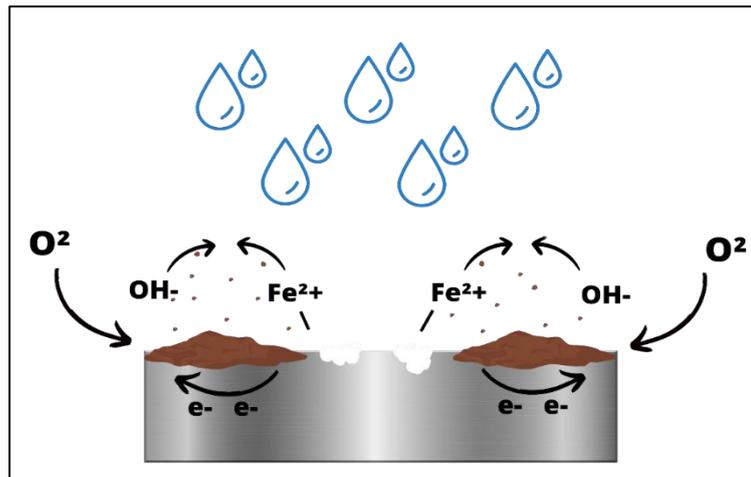
A corrosão metálica, do ponto de vista eletroquímico, é a combinação de duas reações químicas que acontecem de forma simultânea, a diminuição (catódica) com ganho de elétrons e a oxidação (anódica) com a perda de elétrons. O agente redutor, o metal, faz a cessão de elétrons que uma substância receberá, o agente oxidante. Dessa forma, conforme o metal faz a cessão de elétrons ocorre a perda de massa, o que caracteriza o fenômeno da corrosão. De maneira geral, os metais têm uma tendência elevada de sofrer oxidação, perder elétrons e, em consequência, corrosão. Os metais ferrosos, quando ficam em exposição a umidade e ao ar, existe tendência maior se sofrer corrosão e oxidar. Com relação as reações, acontece a conversão do ferro em óxido de ferro hidratado, que é a ferrugem. A força motriz da reação é considerada a tendência forte do ferro de combinar-se com o oxigênio dissolvido na água. (GENTIL, 2007; TRIDAPALLI, 2011).

As reações a seguir apresentam o comportamento do ferro quando estão na presença de oxigênio e água, e podem ser escritas com relação a reação global ou semi-reações:



O esquema ilustrativo do mecanismo dessas reações pode ser visto na figura 3.

Figura 3 – Esquema ilustrativo das reações envolvidas no processo de corrosão.



Fonte: a autora, 2023.

Quando um metal passa pela imersão em uma solução, a distinção de potencial químico entre a solução e o metal faz a promoção de um fluxo iônico, no qual os íons metálicos são dissolvidos na solução e penetram na superfície metálica. Por outro lado, a diferença de potencial existente entre a solução eletrolítica e o eletrodo produz no sistema um fluxo de corrente elétrica. O fenômeno de corrosão eletroquímica é explicado por esse comportamento (GEMELLI, 2011).

Todos os metais ficam sujeitos ao desenvolvimento da corrosão, o que depende muito do tipo de material e meio em que está inserido. Quase todos os metais têm uma tendência elevada de reagir com o meio em que se encontram, o que pode formar hidróxidos, óxidos e demais compostos químicos. Por isso, para assegurar a eficiência no uso de determinado material, é indispensável realizar um estudo prévio do conjunto que tem inserido o meio corrosivo e as condições que o envolvem (GENTIL, 2017).

O aço carbono é normalmente corroído durante o tratamento de superfície, armazenamento de gás-óleo, operações de aquecimento, resfriamento e transporte de petróleo bruto. A razão para isso é que o Fe é um metal mais reativo, que pode reagir facilmente com as moléculas de água e oxigênio para formar os produtos de corrosão na superfície do metal (DAGDAG, 2019; HSISSOU, 2020).

Metais puros e ligas reagem quimicamente/eletroquimicamente com meio corrosivo para formar um composto estável, no qual ocorre a perda de metal. O composto

assim formado é chamado de produto de corrosão e a superfície do metal fica corroída. Esse processo natural é economicamente inviável, o que impulsiona muitos pesquisadores a estudarem substâncias que inibem a corrosão na superfície metálica (GENTIL, 2017).

2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores são substâncias químicas obtidas em diferentes composições que atuam diretamente nas reações eletroquímicas anódica e catódica por meio do rompimento do circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão, sendo capazes de retardar a atividade eletroquímica da reação anódica, quando utilizado um inibidor anódico, ou desacelera a reação catódica, se aplicado um inibidor catódico, existem também os inibidores mistos, que atuam em ambos os tipos de reações (SCHMOELLER; LIMA, 2021).

Entre os métodos disponíveis, o uso de inibidores de corrosão sintéticos é o método mais popular e eficaz devido à sua associação com síntese econômica, alta eficácia e facilidade de aplicação. No entanto, o uso desses inibidores é limitado devido à sua alta toxicidade e preocupações ambientais. Além disso, os inibidores de corrosão sintéticos e inorgânicos são caros e não biodegradáveis (LIU et al, 2016).

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 (SILVA et al, 2020).

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).

A adição de um inibidor de corrosão ao meio corrosivo é uma maneira econômica de proteger o metal da corrosão. Os inibidores de corrosão são compostos solúveis em água e são adicionados à solução de decapagem em baixas concentrações (DAGDAG, 2022).

Os inibidores tradicionais têm efeitos ambientais prejudiciais. Devido ao seu impacto nocivo sobre os indivíduos e o meio ambiente, o uso desses inibidores tem sido limitada (DEHGHANI, 2020; HALDHAR, 2021). Isso conseqüentemente aumentou a consciência ecológica e o uso de inibidores de corrosão verdes ganharam maior consideração recentemente (ROSTAMI, 2016; BERDIMURODOV, 2022).

Para superar os problemas decorrentes da corrosão, pesquisadores passaram a usar alguns óleos essenciais como agentes inibidores desse fenômeno para materiais de engenharia em soluções agressivas. Esses óleos naturais são seguros, inofensivos para os seres humanos, ecologicamente corretos e economicamente viáveis quando comparados a outros compostos. Eles também são caracterizados por conter substâncias e grupos que possuem alta capacidade de adsorção nas superfícies metálicas e conferem alta eficiência de inibição (ABDALLAH et al, 2021).

O quadro 1 representa as vantagens e desvantagens no uso de inibidores verdes em relação aos inibidores convencionais

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens do uso de inibidores sintéticos e inibidores verdes.

INIBIDORES	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<p>CONVENCIONAIS SINTÉTICOS</p> <p>Geralmente são compostos por base de cromo, cádmio, chumbo, molibdato, nitrito, fosfato, formaldeído, piridina, polímero de polietileno, polifosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, n-heterocíclico (por exemplo, imidazol e benzimidazol), quinolinas, tioureia, etc.</p>	<p>Eficaz contra ataque químico (ácidos, bases).</p>	<p>Não está prontamente disponível na natureza, precisa síntese em laboratório, alguns são altamente cancerígenos e à base de metais pesados, o uso desses inibidores é limitado devido à sua alta toxicidade e risco ambiental, geralmente são caros e não biodegradáveis, criam uma fina camada protetora na superfície do metal, não apresenta nenhuma atividade antimicrobiana/antioxidante, exceto algumas drogas antibacterianas convencionais (penicilina, ampicilina, cloxacilina, flucloxacilina, amoxicilina, dapsona, etc.);</p>
<p>VERDES UTILIZANDO ÓLEO ESSENCIAL</p> <p>Obtém-se através de extração de várias partes das plantas como: folhas, flores, sementes, cascas, raízes e outros.</p>	<p>Abundantemente disponível na natureza, não tóxico e relativamente mais barato, facilmente biodegradável, apresentam baixo ou nulo risco ambiental, consistem em compostos orgânicos complexos que contêm átomos de O, S, P ou N em seus grupos funcionais para ajudar na adsorção na superfície do metal, possuem forte atividade antimicrobiana/antioxidante eficaz contra a corrosão de metais devido ao ataque químico (ácidos, bases) e microbiano.</p>	<p>Por ser facilmente biodegradável o seu armazenamento e o uso a longo prazo torna-se limitado. A extração de óleos essenciais requer técnicas e métodos apropriados para cada tipo de material botânico que irá ser utilizado seguida de secagem com sulfato de sódio anidro, tornando o processo trabalhoso.</p>

Fonte: Adaptado de HOSSAIN et al, 2020.

2.4 ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são compostos voláteis complexos produzidos em diferentes partes da planta e são conhecidos por desempenharem várias funções nestas. A complexidade do óleo essencial se deve aos hidrocarbonetos terpênicos, bem como seus derivados oxigenados, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres (ALMEIDA; ALMEIDA; GHERARDI, 2020).

O caráter volátil dessas moléculas confere ao óleo essencial uma fragrância muito forte. Embora sejam chamados de óleo, eles não contêm gordura. Os óleos essenciais são 100% puros e naturais, têm densidade menor que 1g/cm^3 , portanto, são mais leves que a água, mas, para alguns óleos essenciais, pode-se ter uma densidade maior que 1g/cm^3 (MALICK, 2021).

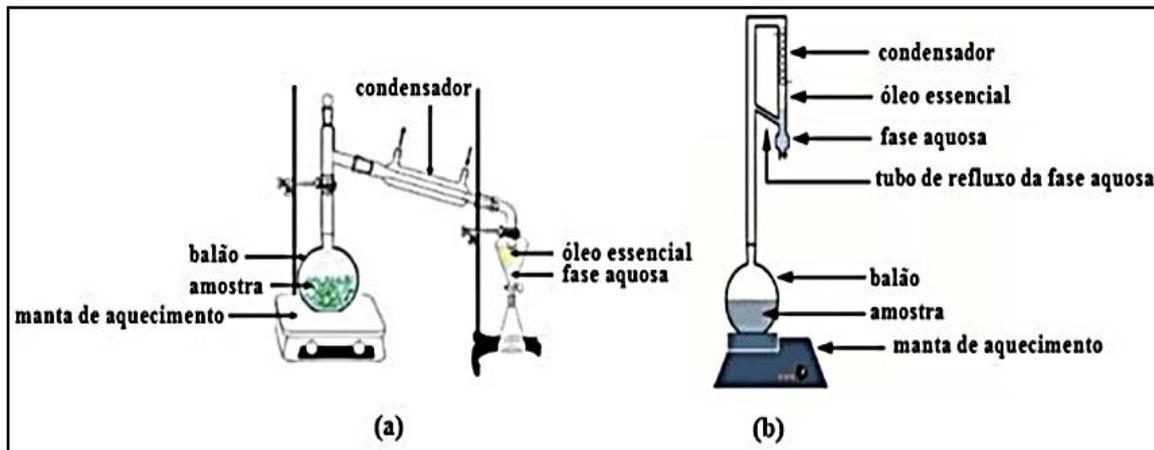
A atividade anticorrosiva dos óleos essenciais é normalmente atribuída à existência de componentes orgânicos complexos, como monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos e hidrocarbonetos. Esses compostos geralmente contêm grupos polares com átomos de oxigênio e anéis aromáticos conjugados ou ligações duplas. Como tal, essas substâncias são suscetíveis a adsorção nas superfícies metálicas (HOSSAIN et al, 2020).

Nas plantas, esses óleos voláteis pertencem ao metabolismo secundário que nem sempre é necessário (ao contrário do metabolismo primário que promove fenômenos essenciais à sobrevivência, como fotossíntese e transporte de nutrientes). Nas plantas, os óleos essenciais são responsáveis pela proteção e adaptação das espécies ao meio ambiente, agindo na atração de polinizadores e insetos benéficos, proteção contra o calor ou frio e defesa contra pragas e/ou microrganismos (BAKKALI, et al. 2008; GONÇALVES, et al. 2014; PAVELA, 2015; PERES, 2022).

Na obtenção dos óleos essenciais são empregadas diversas técnicas como: a prensagem a frio, para obtenção de óleos de frutos cítricos; a turbodestilação, utilizada para a extração do óleo de plantas cujos tecidos retém a seiva de forma mais intensa; a enfleurage, aplicada em óleos instáveis e passíveis de perder seus componentes aromáticos se extraídos por outros meios (KOCH; LEITZKE; MONZANI, 2014).

A figura 4, apresenta as duas principais configurações do aparato experimental utilizado na extração por hidrodestilação.

Figura 4 - Aparato utilizado na extração convencional de óleos essenciais. (a) hidrodestilação; (b) aparelho de Clevenger.

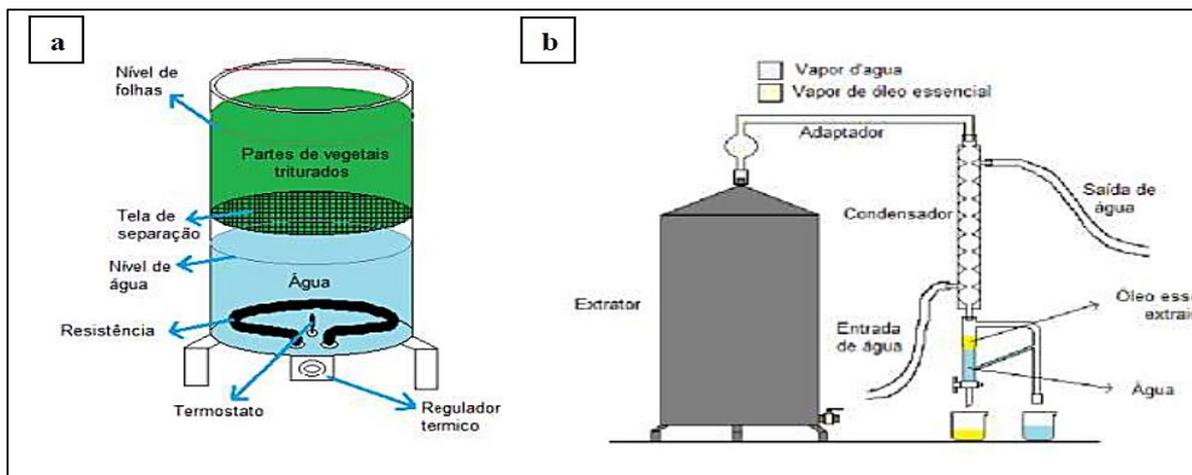


Fonte: Adaptado de FERHAT et al. (2006) e KUSUMA; MAHFUD (2017).

A hidrodestilação é a técnica mais empregada podendo ser realizada de três formas: destilação com água, onde o material vegetal é submerso em água; destilação com água e vapor, na qual o material vegetal é colocado acima do nível da água líquida; e destilação direta com vapor de água, cujo material vegetal é colocado em um recipiente onde é injetado somente vapor de água (Figura 4a) (VALENTIM; SOARES, 2018).

A figura 5, apresenta as duas principais configurações do aparato experimental utilizado na extração por arraste a vapor d'água.

Figura 5 - Aparato utilizado na extração por arraste a vapor d'água. a) Extrator de óleo essencial; b) Sistema de destilação via arraste a vapor.



Fonte: Silva et al, 2014.

A destilação utilizando vapor de água (Figura 5a) é comumente empregada devido a sua simplicidade e baixo custo do processo, sendo baseada na diferença de volatilidade dos compostos presentes no material vegetal, onde os vapores produzidos na caldeira

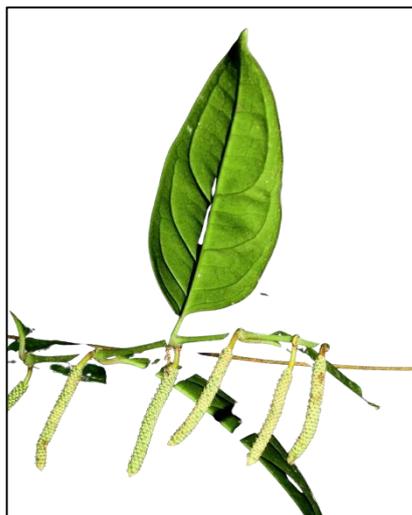
transpassam o conteúdo vegetal inserido no extrator (Figura 5b) e são resfriados no condensador, ocorrendo a condensação do óleo essencial, sendo separado da água em um decantador (STEFFENS, 2010).

Devido as suas características anticancerígenas, anti-inflamatórias, antivirais, antibacterianas, antinociceptivas e antioxidantes a aplicação dos óleos essenciais vem ganhando força no ramo terapêutico, além de sua utilização na indústria para a produção de perfumes, tintas, produtos de limpeza, aromas alimentares, medicamentos e inibidores de corrosão em estruturas metálicas (BARBOSA *et al.*, 2019).

2.4.1. O óleo essencial de *Piper divaricatum*

A planta *P. divaricatum*, pertence à família da Piperaceae, dentro do maior gênero desta família: Piper. Essa espécie é encontrada como arbusto (Figura 6), podendo chegar até 9,00m de altura, também conhecida popularmente por pau-de-angola, jaborandi-manso e betre, a espécie geograficamente é abundante sendo encontrada nas principais regiões da América Central, Brasil, Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Peru e Suriname (ANDRADE *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2014).

Figura 6 - Folha e ramos da espécie *Piper divaricatum*.



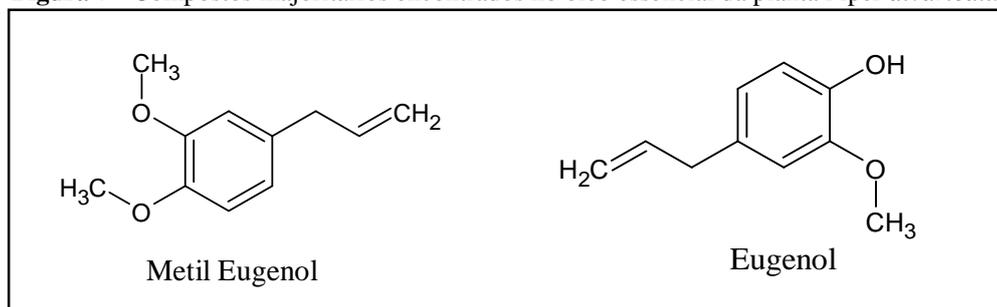
Fonte: a autora, 2023

As raízes desta espécie apresentam características aromáticas e um sabor forte que lembra o gengibre, além disso suas folhas e raízes são cozidas e utilizadas como antirreumático, a mesma pode ser empregada como infusão para tratar dores de cólica e reumáticas (ANDRADE *et al.*, 2009; DA SILVA *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2014; VILHENA *et al.*, 2019).

Esta planta é rica em óleo essencial, nela são encontrados metabólitos secundários, principalmente os terpenóides e fenilpropanóides, essas classes de compostos podem ser responsáveis por apresentar atividades biológicas (DA SILVA et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2019).

Estudos evidenciam que o óleo essencial de *Piper divaricatum* apresenta em sua composição química o metileugenol e o eugenol como compostos majoritários (Figura 7) (DA SILVA et al., 2010; DA SILVA et al., 2014; DA SILVA et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2019; VILHENA et al., 2019).

Figura 7 - Compostos majoritários encontrados no óleo essencial da planta *Piper divaricatum*



Fonte: a autora, 2023

Além disso, a composição química da espécie pode variar por alguns motivos como: sazonalidade, ritmo circadiano e desenvolvimento, e assim ocorrendo algumas variações na composição dos constituintes químicos majoritários (GOBBO, 2007; DE ALMEIDA et al., 2009; BARBOSA et al., 2012).

Metileugenol é uma substância volátil encontrado em diversas plantas aromáticas, apresentando atividade antibacteriana moderada e também pode se destacar sua atividade relacionada como sistema nervoso central, sendo também empregado como anestésico geral em altas doses (LIMA et al., 2000; SAYYAH et al., 2002; TAVEIRA et al., 2003; VILHENA et al., 2019).

O óleo volátil da *Piper divaricatum* pode ser extraído por hidrodestilação, extração com solvente orgânico, extração com CO² supercrítico e também por arraste a vapor (DE OLIVEIRA et al., 2019).

2.4.2. O óleo essencial de Cravo – *Eugenia caryophyllus*

A *Eugenia caryophyllus* faz parte da família Myrtaceae, conhecida comumente como cravo-botão, que é uma árvore aromática nativa da Indonésia (Figura 8), utilizada como tempero na culinária em diversos lugares do mundo. Alguns estudos farmacológicos vêm

relatando que a *Eugenia caryophyllus* é um potente antibacteriano, antisséptico, antiviral, antiulcerogênico, antimutagênico, inseticida, anticonvulsante, antipirético, antitrombótico, antioxidante, analgésico, anti-inflamatório e antifúngico (SINGH; BAGHOTIA, 2012).

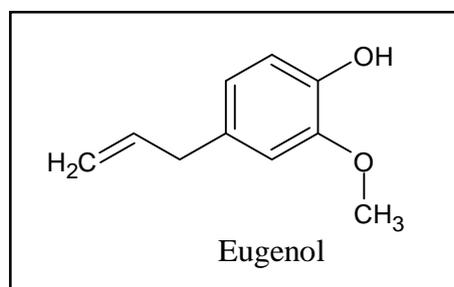
Figura 8 - Folhas e botões da espécie *Eugenia caryophyllus*



Fonte: Google imagens, 2023

O óleo essencial que se obtém da *Eugenia caryophyllus* à vista do seu potencial de utilização como medicinal tem sido usado nas pesquisas ao redor do mundo. Dentre os constituintes químicos, é possível destacar o composto isolado eugenol (Figura 9), para o controle efetivo de fungos (CASTRO et al., 2017).

Figura 9 - Eugenol - Composto majoritário presente no óleo essencial de *Eugenia caryophyllus*



Fonte: a autora, 2023

A composição química do óleo essencial da *Eugenia caryophyllus* foi estudada por Uddin et al. (2017) através da análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) que levou à identificação de 13 compostos diferentes do Eugenol, sendo os principais: o 3-alil-6-metoxifenol; acetato de eugenol; 2-Pentanona, 4-hidroxi-4-metil e Cariofileno. Essas substâncias possuem heteroátomos de Oxigênio, Nitrogênio e anéis aromáticos que segundo Soltani et al., (2010) são elementos importantes no mecanismo de inibição de corrosão de metais através do processo de adsorção.

2.4.3 Análise dos constituintes dos óleos essenciais

Uma vez obtido o óleo essencial, é importante fazer a sua análise, com vista à identificação e quantificação dos seus constituintes. Existem diversas técnicas disponíveis para a análise de extratos vegetais (RUBIOLLO, et al. 2010), sendo a cromatografia gasosa (CG em português, GC em inglês) a metodologia de eleição para a análise quantitativa dos componentes de um óleo essencial, e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM em português, GC-MS em inglês) a metodologia apropriada à identificação dos seus constituintes (FIGUEIREDO, et al. 2017).

A cromatografia gasosa, associada, ou não, à espectrometria de massa permite, pela sua capacidade de resolução, eficiência e reprodutibilidade de resultados, fazer uma adequada caracterização e individualização dos componentes de uma mistura complexa de compostos voláteis (PEDRO, et al. 2017).

Contudo, e ao contrário do que se possa considerar, apesar da complementaridade das duas metodologias, CG e CG-EM, a completa identificação e quantificação de um óleo essencial não é trivial, e pode, em muitos casos, haver necessidade de utilizar técnicas analíticas adicionais para a sua completa caracterização a avaliação de autenticidade (BARROSO, et al. 2017).

A utilização dos cromatógrafos a gás e espectrômetros de massa torna possível a separação dos componentes dos óleos essenciais, e com isso a consequente identificação dos mesmos (GROSSMAN, 2005).

2.4.4 Isoterma de adsorção dos óleos essenciais

O processo de inibição dos óleos essenciais 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 outros grupos funcionais que interagem com a superfície do metal 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 (VERMA et al. 2018).

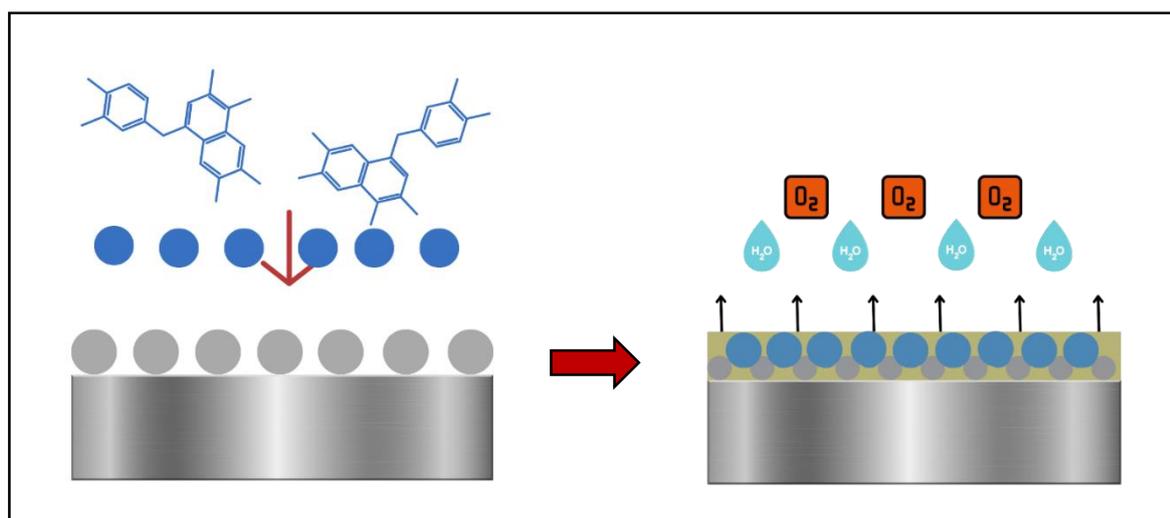
A eficácia das interações metal-inibidor pode ser interpretada com base em grupos funcionais polares e outros centros ricos em elétrons por meio dos quais as moléculas do inibidor podem ser adsorvidas com eficácia (SILVA, et al. 2020).

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).

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 (SILVA, et al. 2020), esse processo é descrito na figura 10.

Figura 10 – Processo de interação inibidor-metal e adsorção.



Fonte: a autora, 2023

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 (VINUTHA & VENKATESHA, 2016).

Os inibidores de adsorção atuam como finos filmes que protegem a superfície do metal. Alguns compostos possuem a capacidade de gerar essas películas sobre as áreas catódicas e anódicas, encerrando a ação eletroquímica. São exemplos de inibidores de adsorção as moléculas orgânicas com grupos muito polares que geram a formação de películas por adsorção. A cobertura de proteção é influenciada por diferentes fatores como: a velocidade, composição do fluido; o volume e a concentração do inibidor usados para tratamento, sendo eficazes em baixas concentrações; a temperatura do meio; o tipo de substrato eficaz para adsorção do inibidor; e o tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica (GENTIL, 2017).

Ainda conforme Gentil (2017), na determinação de um inibidor deve-se primeiramente considerar quatro características essenciais, sendo elas: as causas da corrosão no objeto de estudo, visando identificar quais problemas necessitarão da utilização do inibidor; o custo da sua aplicação, para determinar se o valor da aplicação do inibidor é inferior a perda proporcionada pela corrosão; as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores, com o intuito de averiguar a sua compatibilidade com o processo em operação e com os metais empregados; e as condições adequadas de adição e controle, como o potencial hidrogeniônico (pH), a temperatura, as impurezas no meio e a facilidade de interação, com a finalidade de resguardar adversidades.

Compostos orgânicos com heteroátomos em sua cadeia carbônica (nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo), anel aromático ou grupo funcional polar são utilizados e pesquisados como inibidores de corrosão, pois têm a capacidade de criar uma camada de adsorção química (quimissorção) ou gerar um complexo insolúvel que protege os metais e ligas, através da doação de um par de elétrons para a superfície metálica, logo quanto menor a eletronegatividade do átomo maior será o seu efeito inibidor de corrosão (ANSARI; QURAIISHI; SINGH, 2015; BENBOUGUERRA, 2018; MA *et al.*, 2020; SCHMITZHAUS, 2020).

3 MATERIAIS E REAGENTES

Os ensaios de perda de massa foram realizados com os materiais descritos na tabela 2, para cada material ou reagente utilizados uma técnica foi aplicada para a adequação ao experimentos realizados.

Tabela 2 - Reagentes e materiais empregados nos experimentos de perda de massa

<i>Reagentes e Materiais</i>	<i>Técnica aplicada</i>
Ácido Clorídrico P.A 37%	Diluição para 1M
Cloreto de Sódio P.A A.C.S	Dissolução para 3,5%
Chapa de Aço-Carbono – Aço Cearense ®	Desgalvanização por Ácido Acético
Ácido Acético Glacial 100%	Diluição para 10%
Óleo Essencial de Cravo (botão) – Terra-Flor®	Pesado nas concentrações de 0,05g; 0,1g; 0,2g e 0,4g para 100ml de cada meio corrosivo.
Óleo Essencial de Piper <i>divaricatum</i>	Pesado nas concentrações de 0,05g; 0,1g; 0,2g e 0,4g para 100ml de cada meio corrosivo.
Fio de Nylon	-
Elenrmeyer 100ml	-
Becker 250ml	-
Papel filme	-

Fonte: a autora, 2023.

3.1. COLETA E PROCESSAMENTO DO MATERIAL BOTANICO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

3.1.1 Óleo essencial de Piper *divaricatum*

A coleta do material botânico da planta Piper *divaricatum*, foi realizada no Parque de Ciência e Tecnologia Guamá, localizado na Avenida Perimetral da Ciência, Km 1 – Terra Firme – Belém-PA (Figura 11).

Figura 11 – Localização da coleta do material botânico. a) Bairro da Terra Firme – Belém, PA onde fica localizado o Parque de Ciência e Tecnologia Guamá; b) Parque de Ciência e Tecnologia Guamá.



Fonte: Google Maps, 2023.

Fonte: UFPA, 2019.

As condições do local eram de solo úmido devido o tempo chuvoso característico da região, a planta apresentava o tipo arbusto/trepadeira de porte médio (Figura 12).

Figura 12 – A planta *Piper divaricatum*



Fonte: a autora, 2023.

3.1.2 Extração do óleo essencial

O material botânico destinado à extração de voláteis foi submetido a secagem por cerca de 7 dias ao ar livre, protegido de chuva e sol. Após a secagem o material foi moído e submetido à técnica de arraste a vapor d'água no Laboratório de Química dos Produtos Naturais - LAQUIPRON da Universidade do Estado do Pará – UEPA, utilizando a metodologia de ANDRADE E MAIA (2009) foram utilizadas 280g de folhas trituradas (Figura 13). A coleta foi realizada em conformidade com técnicas consagradas em botânica no que diz respeito aos cortes, registro, acondicionamento (HIRUMA-LIMA, 1998).

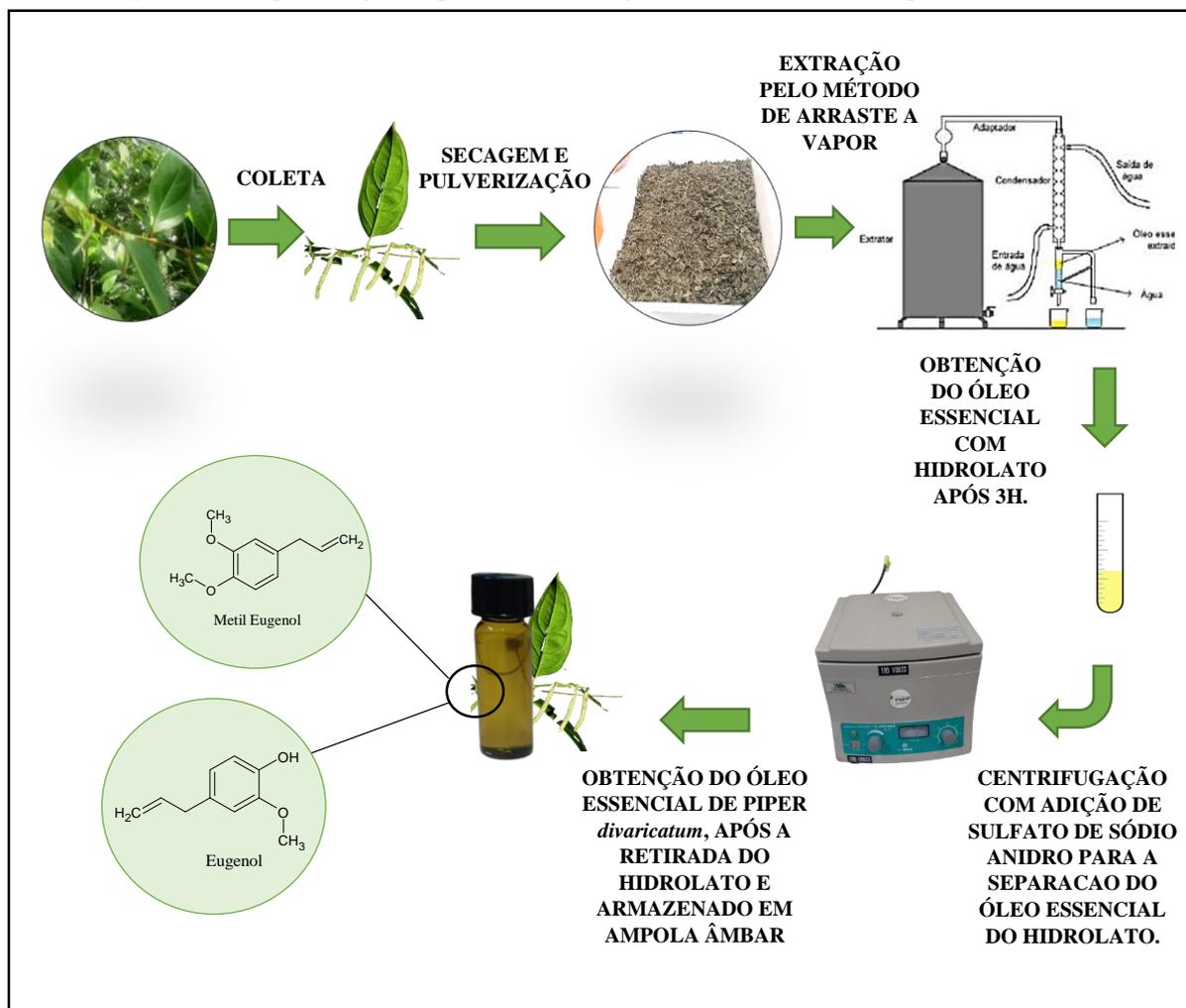
Figura 13 – Sistema de extração de óleos essenciais por arraste a vapor d'água.



Fonte: a autora, 2023.

O óleo essencial foi extraído das folhas da planta *Piper divaricatum*, pelo processo de arraste a vapor d'água utilizando sistema de vidro do tipo Clevenger modificado, acoplado ao sistema de refrigeração para manutenção da água de condensação entre 10 – 15°C, durante 3h. Após a extração, o óleo foi centrifugado em sistema Pinmax 80-2B, durante 5 minutos a 3000 rpm, desidratado com Na₂SO₄ anidro e novamente centrifugado nas mesmas condições descritas. O óleo foi armazenado em ampola âmbar e acondicionado em geladeira a 5°C. O fluxograma presente na figura 14 apresenta o esquema envolvido na extração do óleo essencial de *Piper divaricatum*.

Figura 14 – Representação do processo de extração do óleo essencial de *Piper divaricatum*.



Fonte: a autora, 2023.

3.1.3 Óleo essencial de Cravo (botão) – *Eugenia caryophyllus*

Para este estudo, o óleo essencial de Cravo utilizado foi de origem comercial, sendo este da marca Terra Flor Aromaterapia, da espécie *Eugenia caryophyllus*, extraído por destilação a vapor dos botões secos da planta, oriundas da Indonésia. O frasco contendo 10ml de óleo essencial (Figura 15).

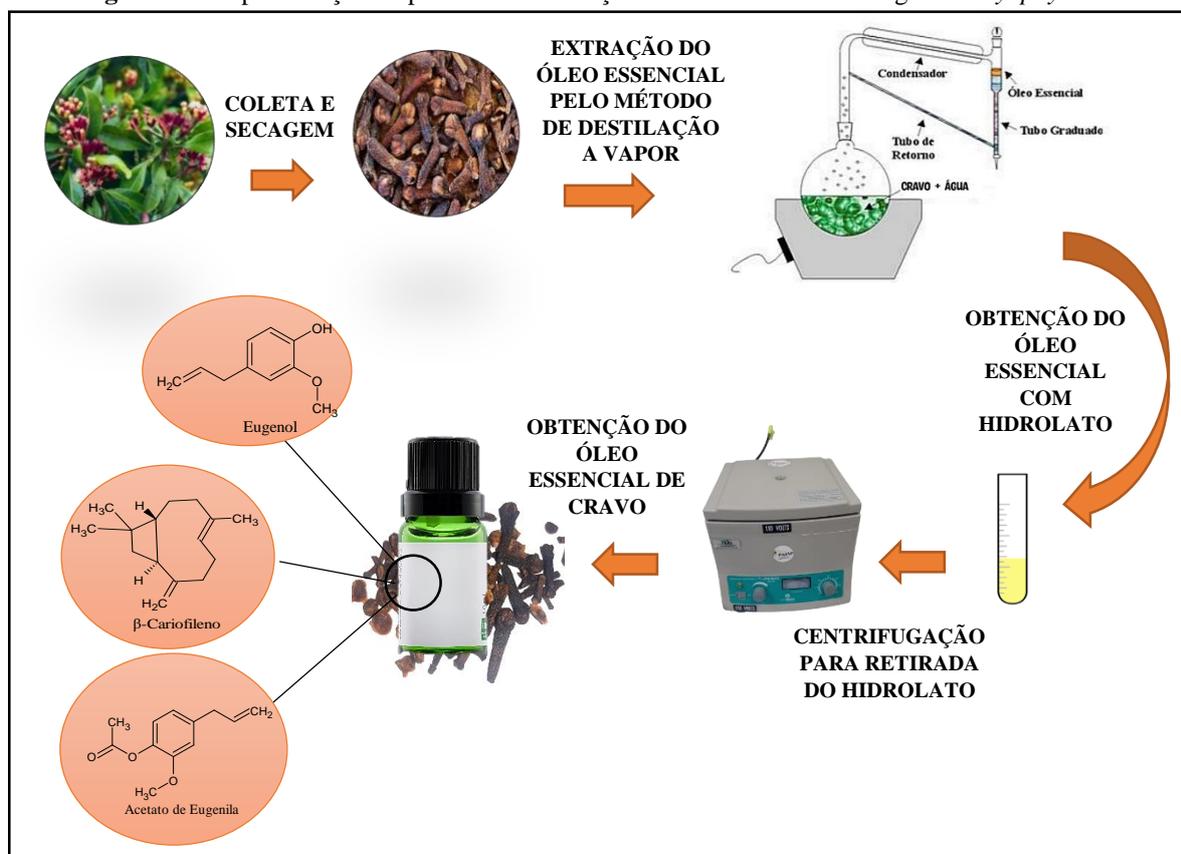
Figura 15 – Óleo Essencial de Cravo comercial



Fonte: Terra Flor Aromaterapia, 2023.

Abaixo o fluxograma esquemático presente na figura 16, acerca da extração do óleo essencial de Cravo – *Eugenia caryophyllus*, segundo dados do fabricante.

Figura 16– Representação do processo de obtenção do óleo essencial de *Eugenia caryophyllus*.



Fonte: a autora, 2023.

O laudo técnico com as propriedades do óleo segundo o fabricante:

	FORNECEDOR	ANÁLISE TERRA FLOR
APARÊNCIA	Líquido	Líquido
ODOR	Forte e característico	Forte e característico
COR	Amarelo	Amarelo
DENSIDADE (g/cm³)	1,042	1,048
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	1,53	N/D
ROTAÇÃO ÓPTICA	-0,81	N/D

Fonte: Terraflor Aromaterapia, 2023.

3.2 IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS UTILIZADOS

A composição química do óleo essencial de *Piper divaricatum*, foi realizada no *Campus* de Pesquisa do Museu Emilio Goeldi, com a prestimosa colaboração do Grupo de Pesquisa do Laboratório Adolpho Ducke, o qual é liderado pela Dra. Eloisa Andrade. Os constituintes presentes neste óleo essencial foram identificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) em sistema Shimadzu QP-2010 Plus equipado com coluna capilar RTx-5MS (30 m × 0,25 mm; 0,25 µm de espessura de filme) nas seguintes condições operacionais: gás de arraste: hélio, em velocidade linear de 36,5 cm/s; tipo de injeção: sem divisão de fluxo (1 µL da solução preparada com 2 µL do óleo essencial e 1 mL de hexano UV/HPLC 99%); temperatura do injetor: 250°C; programa de temperatura do forno: 60–250°C (3°C/min); espectrômetro de massas: impacto eletrônico, 70 eV; temperatura da fonte de íons e partes de conexão: 220°C (FIGUEIREDO et al, 2017; PEDRO et al, 2017). A identificação química foi realizada através da comparação dos espectros de massas e índices de retenção com os de substâncias padrão existentes nas bibliotecas do sistema e com dados da literatura (ADAMS, 2007). Os índices de retenção foram obtidos utilizando a série homóloga dos n-alcenos (Figura 17).

A composição química do óleo essencial de Cravo (botão) comercial foi realizado por Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, onde todas as informações são fornecidas pela própria empresa Terra-Flor e pode ser encontrado no site correspondente.

Figura 17 - Sistema de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas do Museu Emilio Goeldi.



Fonte: a autora, 2023

3.3. OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram retirados de uma chapa de aço-carbono galvanizada da marca Aço Cearense[®] (Figura 18).

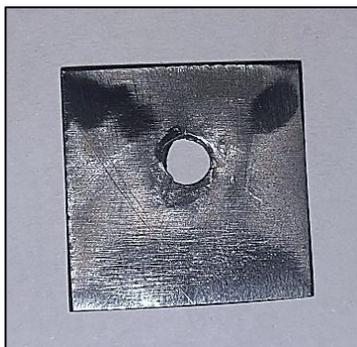
Figura 18– Material utilizado para confecção dos corpos de prova. a) Marca da chapa de aço-carbono; b) Chapa de aço sendo cortada.



Fonte: a autora, 2023

Foram cortados com auxílio de uma tesoura para metal, em tamanho padrão de 2cm x 2cm, e perfurados com o uma furadeira feito um orifício de aproximadamente 5mm, com a finalidade de colocar um fio de nylon para que o corpo de prova pudesse ficar submerso na solução corrosiva, não tendo contato com as paredes do recipiente. Os corpos de prova após medidos totalizaram uma área superficial de 8,78 cm² (Figura 19).

Figura 19 – Corpo de prova preparado para o ensaio de corrosão



Fonte: a autora, 2023

3.3.1 Ensaio Gravimétrico de Perda de Massa

A determinação da perda de massa permite calcular a taxa de corrosão e, conseqüentemente, avaliar a intensidade do processo corrosivo e estimar o desgaste do material metálico em dado meio. O conjunto “meio corrosivo + corpo de prova + óleo essencial” (Figura 20) foi definido como sistema de trabalho, sendo este utilizado para determinar a eficiência de inibição anticorrosiva dos óleos essenciais de Piper *divaricatum* e Cravo (botão), através do experimento de perda de massa dos corpos de prova de aço carbono, em períodos de tempos de 24h e 7 dias.

Figura 20 - Conjunto “Meio corrosivo + corpo de prova + óleo essencial”



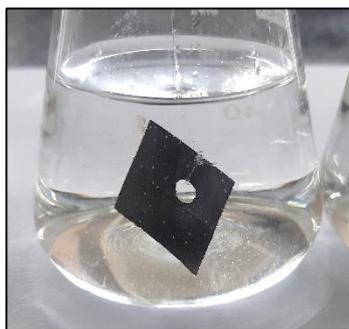
Fonte: a autora, 2023

Para os ensaios de perda de massa, inicialmente, os corpos de prova foram desgalvanizados com solução de ácido acético a 10%, por um período de 24h, para facilitar a corrosão do material, estes posteriormente foram lavados com água destilada até a total retirada de resíduos de ácido acético e colocados para secar em estufa a 80^oC por 30 minutos. Após a secagem, os corpos de prova foram devidamente identificados e pesados em balança analítica da marca Chyo, modelo JK-200.

Também com auxílio da balança analítica, pesou-se as massas de 0,05g, 0,1g, 0,2g, e 0,4g dos óleos essenciais de Cravo (botão) e Piper *divaricatum*, em triplicatas para cada 100

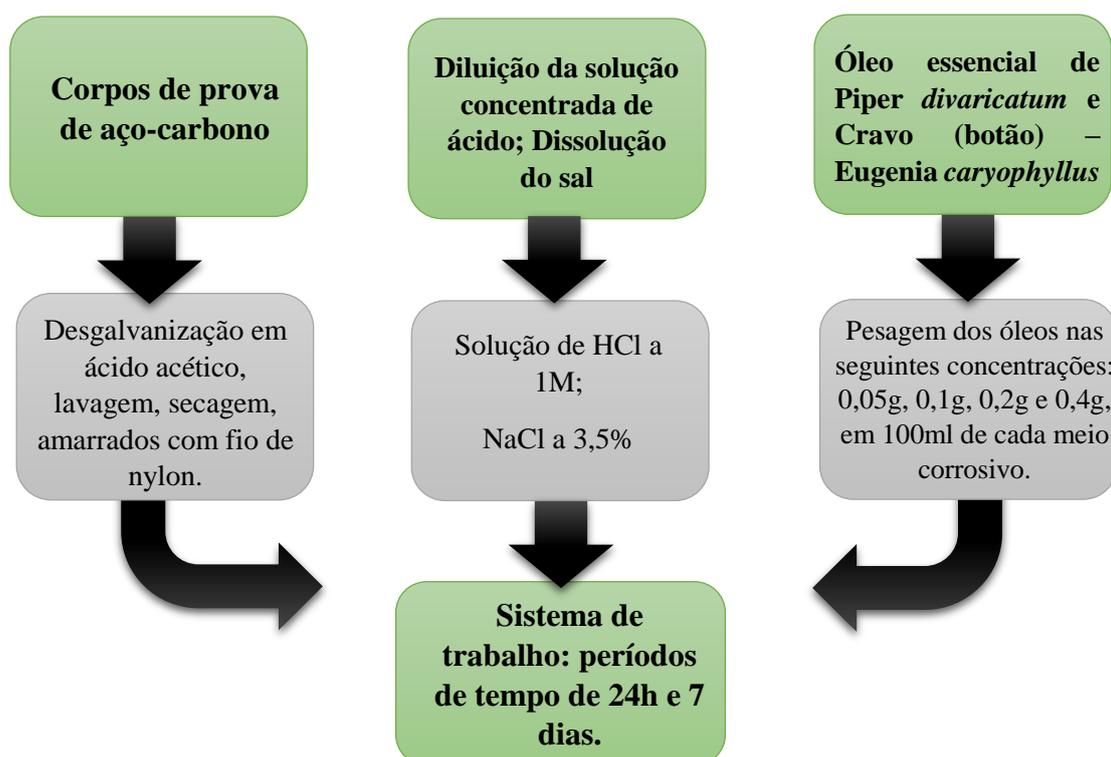
ml de meio corrosivo para o tempo de trabalho de 24 horas, e repetindo o mesmo procedimento de pesagem para o período de 7 dias. Os meios corrosivos utilizados nos sistemas de trabalho foram HCl 1M, e NaCl 3,5%. Foram preparados também triplicatas dos sistemas em branco, que consiste no sistema de trabalho sem a presença de óleo essencial. A preparação dos corpos de prova para o ensaio, consistiu na inserção de fios de nylon pelo orifício existente nele, para que este pudesse ficar submerso em suspensão dentro da solução afim de facilitar a análise do processo corrosivo sobre o metal (Figura 21).

Figura 21- Corpo de prova submerso em solução corrosiva



Fonte: a autora, 2023.

Após os tempos estimados, os corpos de prova foram retirados dos meios de trabalho, lavados com água destilada, secados em estufa a 80°C e pesados novamente em balança analítica. O fluxograma abaixo apresenta o esquema envolvido nos ensaios gravimétricos de perda de massa:



3.4 CÁLCULOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO, TAXA DE CORROSÃO E EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO

3.4.1 Isotermas de adsorção (Langmuir, Temkin, Fraumki)

O tipo de isoterma de adsorção pode fornecer informações adicionais sobre as propriedades dos compostos inibidores. Para obter a isoterma de adsorção, o grau de cobertura da superfície(θ) dos inibidores deve ser calculado com as várias isotermas de adsorção, nomeadamente Langmuir, Frumkin e Temkin (HOSSAIN et al. 2019). Para calcular os parâmetros de adsorção, gráficos lineares foram plotados usando as seguintes equações de isotermas:

$$\text{Langmuir: } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{k} + C \quad (4)$$

$$\text{Temkin: } \text{Log} \left(\frac{\theta}{C} \right) = \text{Log}K - g\theta \quad (5)$$

$$\text{Frumkin: } \text{Log} \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \text{Log}K + g\theta \quad (6)$$

Sendo,

Θ : grau de cobertura da superfície.

K: constante de equilíbrio de adsorção-dessorção.

C: concentração do inibidor

g: parâmetro adsorvato.

3.4.2 Taxa de corrosão (TC)

Para calcular a taxa de corrosão dos agentes corrosivos sobre o corpo de prova foi utilizada seguinte equação:

$$TC \left(\frac{mg}{cm^2h} \right) = \frac{\Delta m}{A.t} \quad (7)$$

Ou

$$TC \left(\frac{mm}{ano} \right) = 87,6 \frac{\Delta m}{D.A.t} \quad (8)$$

Onde,

Δm (mg) é a diferença do peso do corpo de prova antes e depois da imersão na solução teste;

A é a área do corpo de prova (cm²);

t é o tempo de exposição em horas (h)

D é a densidade do metal em g/cm³(~7,8 g/cm³);

87,6 é o fator de conversão.

3.4.3 Eficiência de inibição – E.I (%)

Com a massa final e inicial dos corpos de prova, calculou-se a eficiência de inibição E.I (%), dada pela seguinte expressão:

$$E.I (\%) = \left(\frac{M_B - M_1}{M_B} \right) \times 100 \quad (9)$$

No qual:

E.I: Eficiência do inibidor

M_B: Perda de massa do CP sem o inibidor

M₁: Perda de massa do CP com inibidor

3.5 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO CORPO DE PROVA

Para a análise da superfície do corpo de prova foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura do tipo *field emission gun* (MEV-FEG), realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Emilio Goeldi, destes utilizando-se um microscópio eletrônico TESCAN, modelo Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG (*field emission gun*).

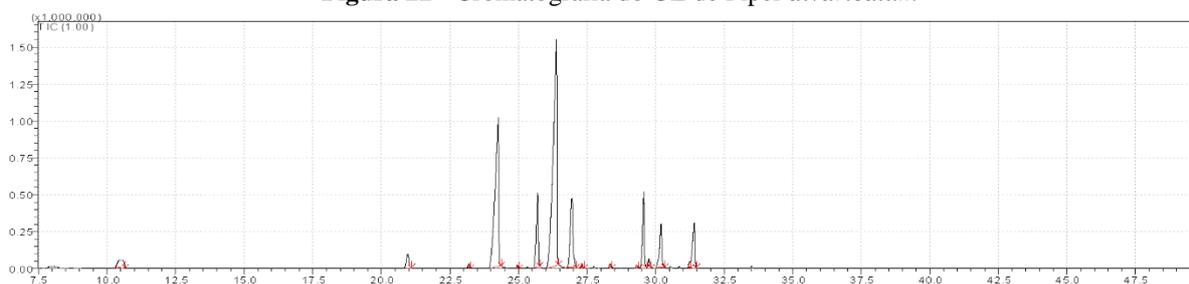
As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 12 mm de diâmetro, utilizando-se fita adesiva dupla face de carbono, e as imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se aceleração de voltagem de 15 kV e distância de trabalho em torno de 15 mm, afim de visualizar a morfologia do corpo de prova com e sem a presença dos óleos essenciais, destacando assim, os principais aspectos ocasionados pela inibição e ataque corrosivo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE *PIPER divaricatum*

A extração do óleo essencial das folhas da espécie de *Piper divaricatum* foi realizada usando o método de arraste a vapor, o rendimento foi de 1,88% livre de umidade para 280g do vegetal. Na análise da composição química do óleo essencial, foram identificados 16 compostos, entre estes, os constituintes mais representativos são referentes aos maiores picos, como ilustra o cromatograma na Figura 22, e o teor de cada constituinte na tabela 3.

Figura 22 - Cromatografia do OE de *Piper divaricatum*



Fonte: a autora, 2023.

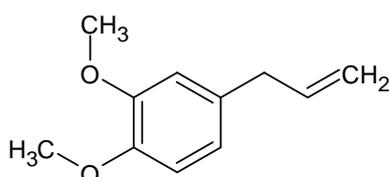
Tabela 3 - Principais constituintes do óleo essencial de *Piper divaricatum*

TR	IR	Constituinte	Conc.
10.500	1048	E - beta - Ocimeno	2.01
20.967	1289	Safrol	1.72
23.192	1339	Delta - Elemeno	0.35
24.267	1363	Eugenol	24.74
24.958	1378	alfa - Copaeno	0.26
25.700	1395	beta - Elemeno	6.56
26.383	1411	metil - Eugenol	38.17
26.950	1424	E - Cariofileno	8.34
27.317	1433	Beta - Copaeno	0.22
28.342	1457	alfa - Humuleno	0.28
29.325	1480	gama - Muuroleno	0.24
29.575	1486	Germacreno D	6.74
29.758	1490	Valenceno	0.66
30.200	1500	Biciclogermacreno	4.53
31.242	1526	delta - Cadineno	0.57
31.417	1530	Acetato de Eugenil	4.61

Fonte: a autora, 2023.

Na análise do óleo essencial de *Piper divaricatum* foi identificado 99,83% do conteúdo total. Os compostos majoritários foram o metil-eugenol com teor de 38,17% e o Eugenol com teor de 24,74%. Metil-eugenol (Figura 23), também foi relatado como composto majoritário do óleo essencial de *Piper divaricatum* com teores variando de 80,6 a 95,3% (VILHENA, 2019).

Figura 23 - O composto Metil-eugenol.



Metil Eugenol

Fonte: a autora, 2023.

4.1.1 Resultados do OE de *Piper divaricatum* como inibidor em meio corrosivo HCl 1M.

4.1.1.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias

A eficiência do OE de *Piper divaricatum* em HCl foi analisada a partir do ensaio gravimétrico de perda de massa utilizando a concentração de 1 M de ácido clorídrico como meio corrosivo, o ensaio foi conduzido na presença e ausência do inibidor de corrosão variando os parâmetros: tempo e concentração do óleo essencial. A tabela 4, apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o tempo de 24 horas em diferentes concentrações.

Tabela 4 - Eficiência do OE de *Piper divaricatum* em meio corrosivo HCl 1M em 24h

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Perda de Massa(g)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,1033	-
0,5	0,0174	83,5%
1	0,0084	91,8%
2	0,0078	92,4%
4	0,0052	94,9%

Fonte: a autora, 2023.

Conforme observado na tabela 4, nota-se que o aumento da eficiência de proteção relaciona-se também com o aumento da concentração do óleo essencial no sistema de trabalho. A concentração de 0,5g/L se mostrou 83,5% eficiente na proteção de corrosão do aço-carbono, chegando a 94,9% para a concentração de 4g/L de óleo essencial.

A tabela 5, apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o período de 7 dias e as diferentes concentrações.

Tabela 5 - Eficiência do OE de *Piper divaricatum* em meio corrosivo HCl 1M em 7 dias.

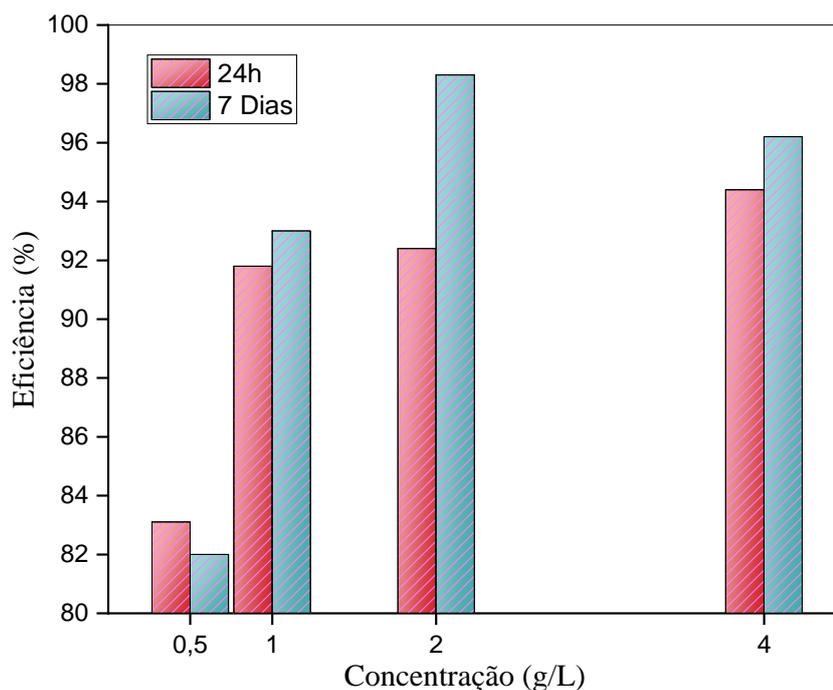
<i>Concentração do OE</i>	<i>Perda de Massa</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,8706	-
0,5	0,1565	82%
1	0,0601	93%
2	0,0144	98,3%
4	0,0324	96,2%

Fonte: a autora, 2023.

Nas informações apresentadas na tabela 5, observa-se que a eficiência ocorre de forma crescente de acordo com a concentração de OE para 0,5g/L um percentual de 82% crescendo para 98,3% para a concentração de 2g/L, no entanto nota-se uma diferença na última concentração 4g/L decrescendo para 96,2% sendo essa podendo ser justificada por algum erro na experimentação ou alguma condição a que foi submetida podendo ser temperatura, isoterma de adsorção do óleo essencial ou outros fatores.

A figura 24, apresenta o gráfico da eficiência em relação a concentração do óleo essencial no período de 24h e 7 dias em meio corrosivo HCl 1M.

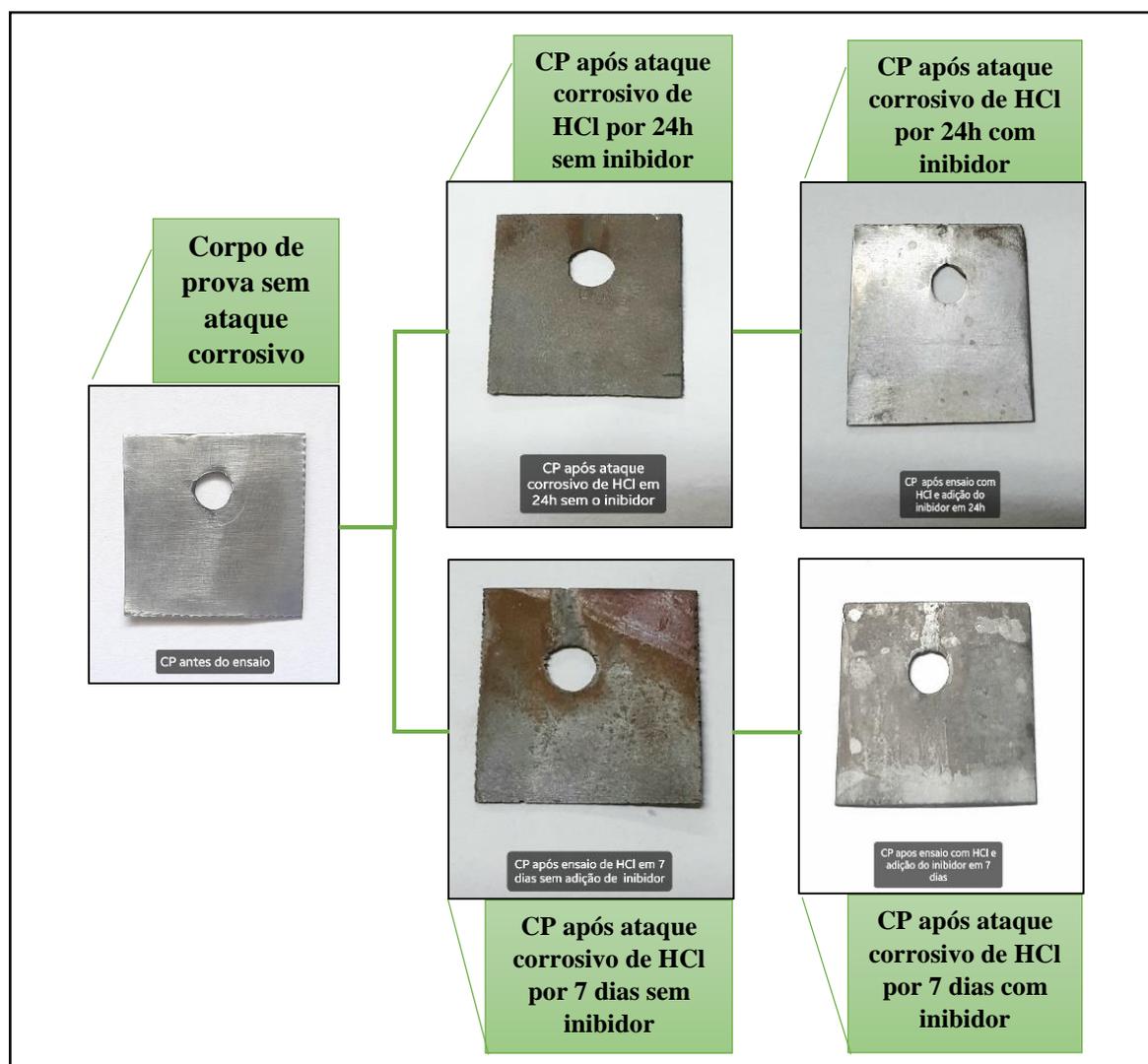
Figura 24- Gráfico de eficiência x concentração do OE de *Piper divaricatum* em 24h e 7 dias em HCl 1M.



Diante das análises feitas, pôde-se constatar que para o período de 24h a melhor eficiência de proteção do óleo de *Piper divaricatum* foi para a concentração de 4g/L que chegou a 94,9%, enquanto que para o período de 7 dias a melhor eficiência se deu para a concentração de 2g/L chegando à 98,3%. Houve uma grande variação dos percentuais de eficiência para o período de 24h, entre as concentrações de 0,5g/L e 1g/L sendo essa de 8,76% e as demais variações foram de 0,6% entre 1g/L e 2g/L e de 2,5% para 2g/L em relação a concentração de 4g/L. Para o período de 7 dias também houve uma variação significativa entre 0,5g/L e 1g/L sendo essa de 11% e as demais variações foram de 5,3% entre 1g/L e 2g/L e de 2,1% entre 2g/L e 4g/L.

A seguir, a figura 25, demonstra o esquema contendo o estado dos corpos de prova antes e após o ensaio de corrosão em HCl 1M com e sem a adição do OE de *P. divaricatum*.

Figura 25- Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em HCl com e sem o OE de *P. divaricatum* nos períodos de 24h e 7 dias.



4.1.1.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum*.

Os valores da taxa de corrosão foram calculados utilizando parâmetros como: valor da área do corpo de prova (cm²), densidade do aço carbono (g/cm³), perda de peso (mg) e tempo de exposição da amostra do metal (horas). A taxa de corrosão é dada em MPY (mils p/ano) que é igual a 0,0254 MM/Y (milímetros p/ano), o que é igual a 25,4 MicroM/Y (micrometros p/ano).

A seguir a tabela 6, com os valores médios das taxas de corrosão no período de 24h dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 6- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em HCl 1M, no período de 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	215,7180 MPY
0,5	36,4630 MPY
1	17,6050 MPY
2	16,3529 MPY
4	10,8555 MPY

Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 6, os valores de taxa de corrosão ocorreram de forma decrescente ao aumento da concentração do óleo essencial, pois houve uma diminuição significativa nos valores das taxas de corrosão chegando à 10,8555 MPY com 4g/L de óleo essencial, comparado à 215,7180 MPY que corresponde à solução sem a adição do inibidor.

Abaixo a tabela 7, com os valores médios das taxas de corrosão do período de 7 dias dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 7- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em HCl 1M, no período de 7 dias.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	259,6380 MPY
0,5	46,6927 MPY
1	17,9335 MPY
2	4,3143 MPY
4	9,6725 MPY

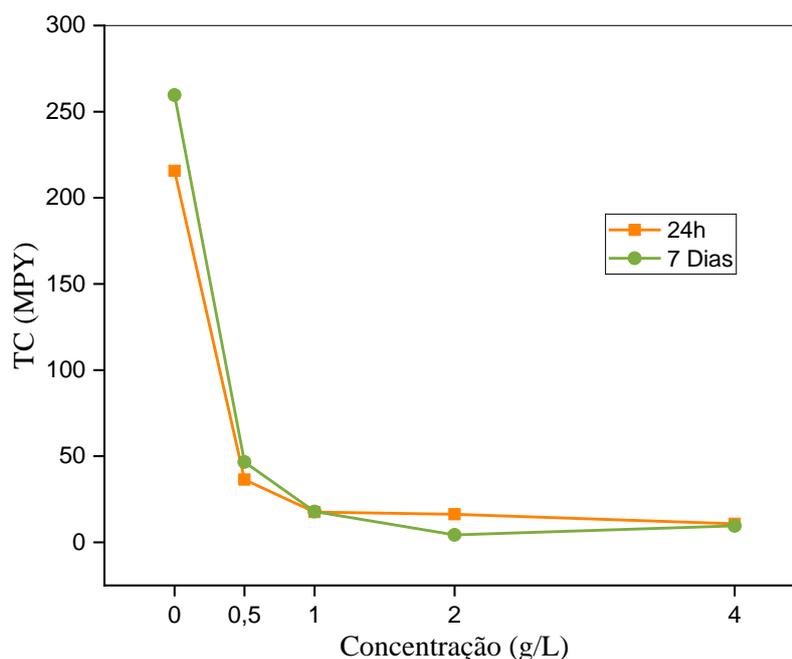
Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 7, os valores de taxa de corrosão ocorreram de forma decrescente ao aumento da concentração do óleo essencial, pois houve uma diminuição significativa nos valores das taxas de corrosão chegando à 4,3143 MPY para 2g/L comparado à 259,6380 MPY que corresponde à solução sem a adição do inibidor, havendo

somente um pequeno aumento da taxa de corrosão na concentração de 4g/L em relação à taxa de corrosão para 2g/L, que pode ser devido a fatores como adsorção do óleo essencial, ou erros comuns na hora da experimentação.

A figura 26, apresenta o gráfico da taxa de corrosão em relação a concentração do óleo essencial em períodos de 24h e 7 dias em meio ácido HCl 1M, considerando o sistema branco (solução sem a adição de OE).

Figura 26 - Gráfico de taxa de corrosão em HCl 1M, dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* nos períodos de 24h e 7 dias.



Após a análise do gráfico acima, para o tempo de 24h nota-se que a taxa de corrosão diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração do inibidor até se estabelecer em um valor mínimo de 10,8555 MPY. Enquanto que para o tempo de 7 dias a taxa de corrosão diminuiu gradualmente até a concentração de 2g/L tendo um leve aumento na concentração de 4g/L. A explicação para tal fenômeno pode ser presumido pela adição do óleo essencial que ao entrar em contato com o corpo de prova é absorvido na superfície do aço-carbono, o que, por sua vez, resulta no bloqueio dos locais de reação e protege a superfície do aço de danos adicionais ocasionado por íons agressivos do ácido no local próximo à superfície.

4.1.1.3 Isotermas de adsorção do OE de *Piper divaricatum* em períodos de 24h e 7 dias em HCl 1M.

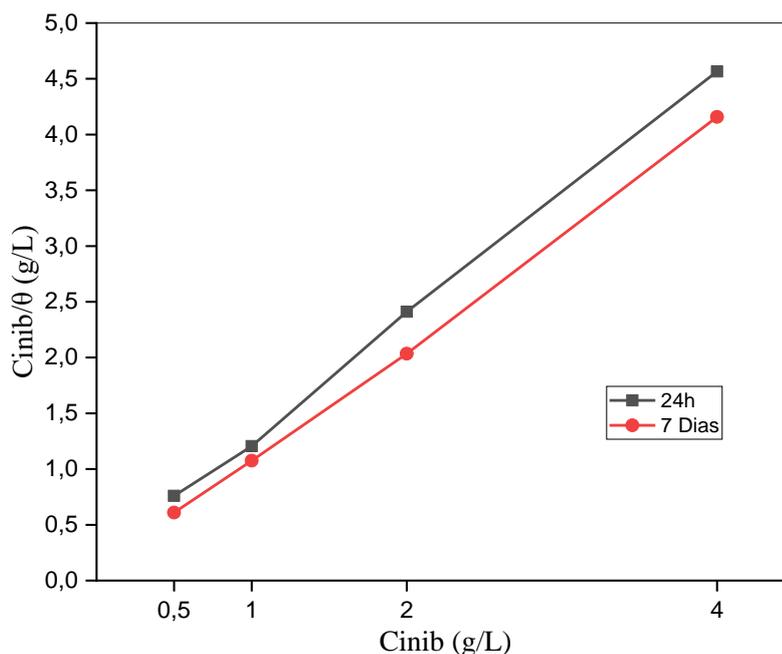
Após os ensaios realizados, as isotermas de adsorção de Langmuir, Frunkin e Temkin foram avaliadas para explicar o modo de adsorção dos componentes do óleo essencial de *Piper divaricatum* na superfície do aço em meio HCl 1M. A Figura 27, mostra o gráfico de C_{inib}/θ versus C_{inib} , onde a linha possui característica muito semelhante a uma reta, o que é atribuído satisfatoriamente ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, sendo este o melhor modelo de adsorção encontrado com valores de R^2 e inclinação muito próximos de 1, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, neste caso, o óleo essencial. A tabela 8, ilustra os valores obtidos a partir dos cálculos realizados seguindo a equação padrão do modelo de Langmuir (4) para cada concentração utilizada de OE de *Piper divaricatum* (C_{inib}) e o grau de cobertura da superfície (C_{inib}/θ).

Tabela 8 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de *P. divaricatum* e o grau de cobertura da superfície do adsorvente (C_{inib}/θ).

<i>Cinib</i>	<i>Cinib/θ</i> (24h)	<i>Cinib/θ</i> (7 dias)
0,5	0,759648	0,609756
1	1,2054	1,075269
2	2,4108	2,034588
4	4,56621	4,158004

Utilizando os valores obtidos, foi plotado o seguinte gráfico como mostra na figura 27.

Figura 27 - Gráfico de isotermas de adsorção de Langmuir do OE de *P. divaricatum* em HCl 1M nos períodos de 24h e 7 dias.



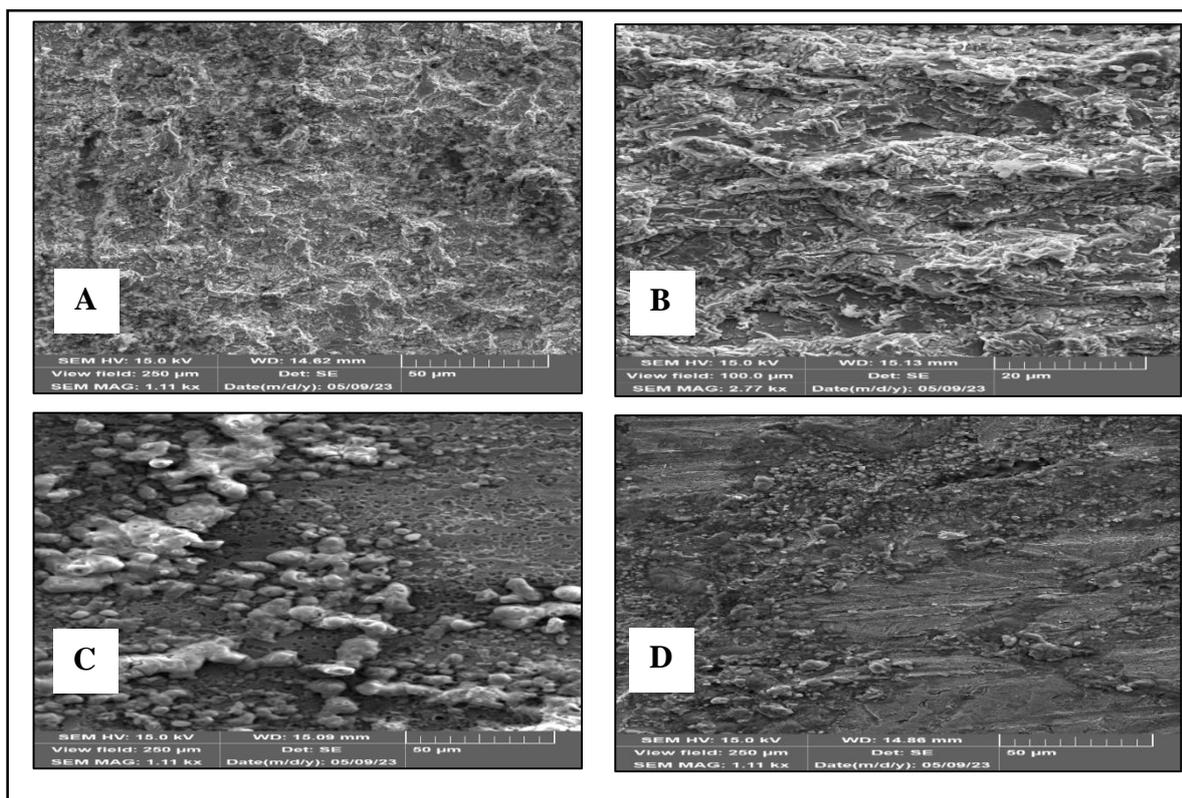
Esses resultados indicam que existe uma monocamada de componentes do óleo adsorvidos na superfície do aço. Os resultados obtidos dos métodos propostos, sugeriram que o inibidor de corrosão *P. divaricatum* adsorveu na superfície do metal no período de 24h pelos mecanismos de fisissorção. Além disso, as investigações teóricas fornecidas demonstram uma forte concordância com os experimentos eletroquímicos, o que confere a esse inibidor um ótimo desempenho contra a corrosão do metal (BHARDWAJ, 2022; RAHIMI, 2022). Assim, os dados obtidos revelam que há interações entre os elétrons p não compartilhados dos componentes do óleo essencial de Piper *divaricatum* e os elétrons d presentes na superfície do aço, os mesmos parâmetros são equivalentes para o período de 7 dias.

Considerando os parâmetros estabelecidos para a relação de R^2 e a possibilidade de adsorção temos que: $0 < R^2 < 1$ é considerado favorável, a partir dos dados obtidos temos então isotermas consideradas favoráveis tendo em vista que os valores obtidos para 24h e 7 dias foram de $R^2 = 0,9992$, chegando-se a conclusão de que houve adsorção do óleo (adsorvato) sobre a superfície do metal (adsorvente).

4.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em HCl 1M.

As micrografias eletrônicas de varredura foram feitas para examinar a morfologia da superfície do aço-carbono com e sem a presença do óleo essencial de *Piper divaricatum* (Figura 28).

Figura 28 - Micrografias da superfície do corpo de prova. A) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 24h B) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 7 dias. C) Corpo de prova em HCl após adição de OE de *P. divaricatum* por 24h D) Corpo de prova em HCl após adição de OE de *P. divaricatum* por 7 dias.



Fonte: a autora, 2023.

A figura (28a) mostra a imagem do corpo de prova após o período de 24h em solução de HCl sem a adição do inibidor, de forma geral a superfície apresenta corrosão do tipo uniforme, havendo um grande desgaste da placa. A figura (28b) mostra a superfície do corpo de prova após ataque corrosivo por HCl 1 M no período de 7 dias, apresentando característica de corrosão do tipo uniforme, havendo um desgaste bem avançado da placa metálica. A figura (28c) mostra a superfície do corpo de prova após adição do OE de *P. divaricatum*, é possível visualizar uma boa quantidade do óleo sobre a superfície do metal formando uma barreira protetora. A figura (28d) mostra a superfície do material após adição do OE de *P. divaricatum*, é possível visualizar alguns pontos apresentando corrosão, no entanto em outros pontos também há a presença do OE protegendo o material.

4.1.2 Resultados do OE de *Piper divaricatum* em meio salino NaCl 3,5%.

4.1.2.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.

A eficiência do OE de *Piper divaricatum* em NaCl foi analisada a partir do ensaio gravimétrico de perda de massa utilizando a concentração de 3,5% de solução salina como meio corrosivo, o ensaio foi conduzido na presença e ausência do inibidor de corrosão variando os parâmetros: tempo e concentração do óleo essencial. A tabela 9 apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o tempo de 24 horas em diferentes concentrações.

Tabela 9 - Eficiência do OE de *Piper divaricatum* em meio salino de NaCl 3,5% em 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Perda de Massa(g)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,0018	-
0,5	0,0007	61,1%
1	0,0009	50%
2	0,001	44,4%
4	0,0007	61,1%

Conforme observado na tabela 9, nota-se que a eficiência de proteção ocorreu de forma variada quanto a concentração do óleo essencial no sistema de trabalho. A concentração de 0,5g/L se mostrou 61,1% eficiente na proteção de corrosão do aço-carbono, semelhante à concentração de 4g/L que obteve o mesmo percentual, as demais concentrações como a de 1g/L obteve 50% e de 2g/L 44,4%.

A tabela 10 apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o período de 7 dias e as diferentes concentrações.

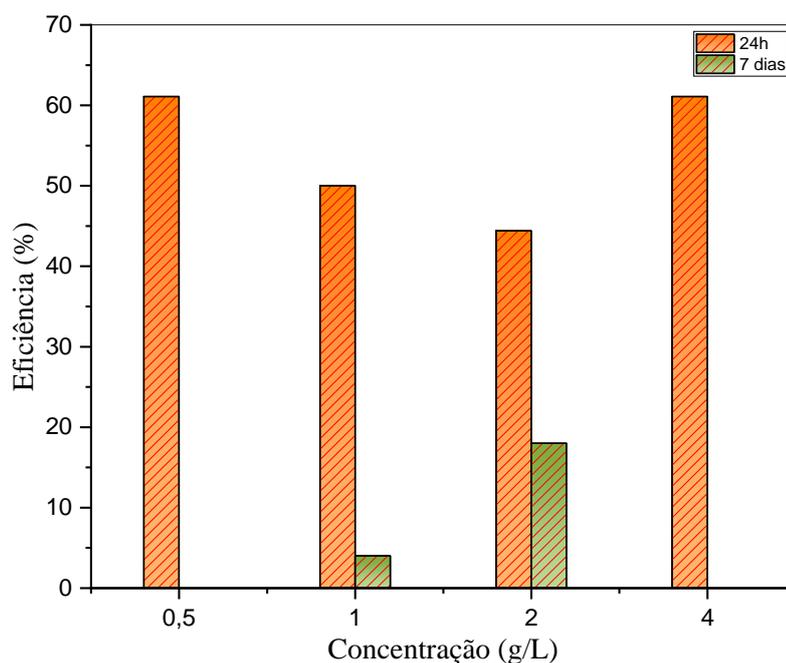
Tabela 10 - Eficiência do OE de *Piper divaricatum* em meio salino NaCl 3,5% em 7 dias.

<i>Concentração do OE</i>	<i>Perda de Massa</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,01	-
0,5	0,0135	Não teve inibição
1	0,0096	4%
2	0,0082	18%
4	0,0141	Não teve inibição

Nas informações apresentadas na tabela 10, observa-se que a eficiência ocorre de forma variada, no entanto para as concentrações de 0,5g/L e 4g/L o OE de *P. divaricatum* não apresentou atividade inibitória de corrosão, as demais concentrações de 1g/L apresentou apenas 4% enquanto que a concentração de 2g/L apresentou 18%, sendo considerados percentuais relativamente baixos no que tange a eficiência de inibição da corrosão em metais.

A figura 29, apresenta o gráfico da eficiência em relação a concentração do óleo essencial no período de 24h e 7 dias em meio salino NaCl 3,5%.

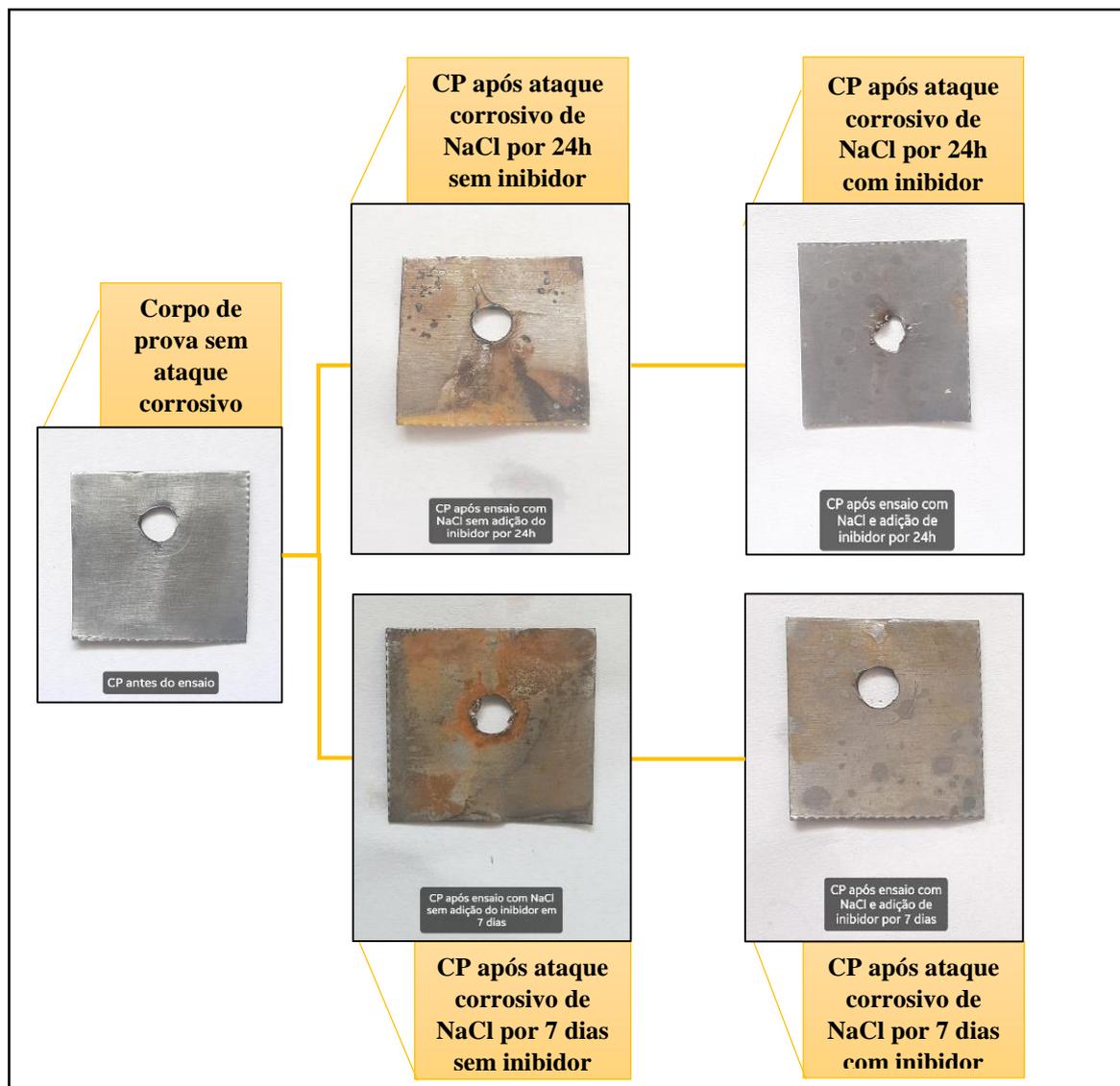
Figura 29 - Gráfico de eficiência x concentração do óleo essencial de *Piper divaricatum* em 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.



Diante do gráfico exposto, de forma geral, pôde-se observar que as melhores eficiências do OE de *P. divaricatum*, foram conquistadas no período de tempo de 24h, chegando a eficiência máxima de 61,1% para 0,5g/L e 4g/L. Para o período de 7 dias, não houve inibição suficiente para as concentrações de 0,5g/L e 4g/L, enquanto que para 1g/L apenas 4% e 2g/L de 18%. Essa inconsistência nos resultados obtidos, pode ser pelo fato de as substâncias que compõem o OE de *P. divaricatum*, terem a sua solubilidade influenciada pela concentração da solução de NaCl, segundo Endo et al, (2012), após algumas análises observaram que o NaCl em soluções aquosas aumentam o custo de formação de cavidades e as energias de interação polar com solutos orgânicos neutros, consequentemente tem-se o chamado efeito “salting-out”, que caracteriza-se na precipitação dos solutos orgânicos pela alta concentração de sais presentes na solução.

A seguir, a figura 30, demonstra o esquema contendo o estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em NaCl 3,5% com e sem a adição do OE de *P. divaricatum*.

Figura 30 - Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em NaCl com e sem o OE de *P. divaricatum* nos períodos de 24h e 7 dias



4.1.2.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum*.

Os valores da taxa de corrosão foram calculados utilizando parâmetros como: valor da área do corpo de prova (cm^2), densidade do aço carbono (g/cm^3), perda de peso (mg) e tempo de exposição da amostra do metal (horas). A taxa de corrosão é dada em MPY (mils p/ano) que é igual a 0,0254 MM/Y (milímetros p/ano), o que é igual a 25,4 MicroM/Y (micrometros p/ano).

A seguir a tabela 11, com os valores médios das taxas de corrosão no período de 24h dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 11- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em NaCl 3,5%, no período de 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	3,8272 MPY
0,5	1,5308 MPY
1	1,8788 MPY
2	2,0876 MPY
4	1,4446 MPY

Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 11, os valores de taxa de corrosão não seguiram uma sequência lógica havendo um pequeno aumento da taxa para a concentração de 2g/L com 2,0876 MPY, enquanto que para as demais concentrações de óleo essencial seguiram uma média de 1,4446 MPY à 1,8788 MPY, mesmo com esses valores, ainda foi possível notar uma diminuição nas taxas de corrosão em comparação com a média das taxas sem o óleo essencial.

Abaixo a tabela 12, com os valores médios das taxas de corrosão do período de 7 dias dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

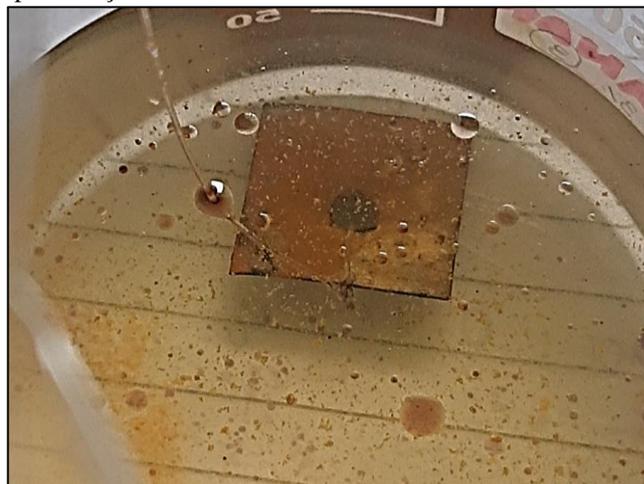
Tabela 12- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em NaCl 3,5%, no período de 7 dias.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	2,9822 MPY
0,5	4,0360 MPY
1	2,8828 MPY
2	2,4455 MPY
4	4,205 MPY

Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 12, os valores de taxa de corrosão ocorreram de forma desordenada, tendo em vista que para as concentrações de 0,5g/L e 4g/L a as taxas foram superiores à taxa de corrosão das amostras sem o óleo, isso pode ser devido ao fato de que a presença do sal influencia a solubilidade de compostos orgânicos em solução, ocorrendo o efeito conhecido como “salting-out effect” (WH XIE et al, 1997),o qual dependendo da concentração deste sal, a solubilidade dos compostos orgânicos, neste caso, do óleo essencial, torna-se menor, sendo este então precipitado ou até mesmo contribuindo para o fenômeno da corrosão, a figura 31, apresenta o estado de um dos sistemas contendo o corpo de prova submerso na solução de NaCl 3,5% juntamente com o OE de *P. divaricatum*.

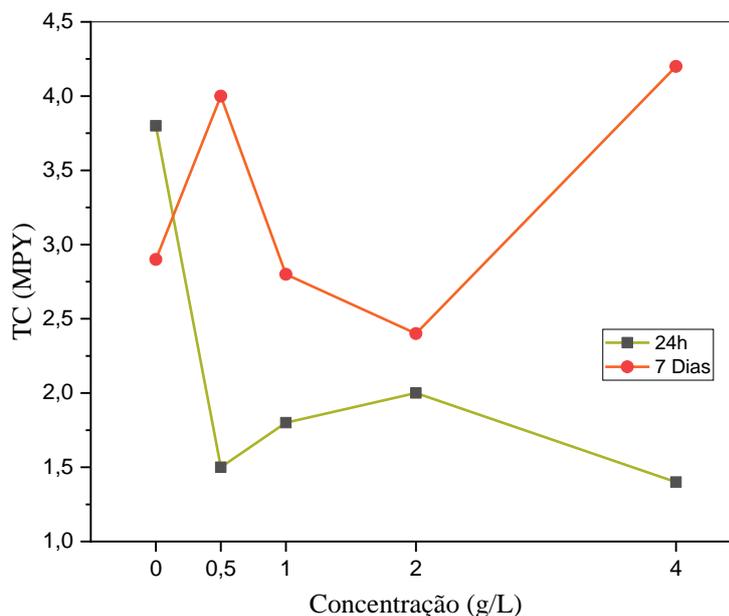
Figura 31 - Representação do efeito do NaCl no sistema contendo o OE de *P. divaricatum*.



Fonte: a autora, 2023.

A partir dos dados apresentados nas tabelas 11 e 12, abaixo a figura 32, apresenta o gráfico da taxa de corrosão contendo os dados em relação a concentração do óleo essencial em períodos de 24h e 7 dias em meio salino NaCl 3,5%.

Figura 32 - Gráfico de taxa de corrosão dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* nos períodos de 24h e 7 dias.



Após a análise do gráfico acima, para o tempo de 24h nota-se que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, no entanto, houve uma divergência na concentração de 2g/L apresentando um pequeno aumento na taxa de corrosão. Enquanto que para o tempo de 7 dias a taxa de corrosão ocorreu de forma desordenada, de forma que a concentração de 0,5g/L e 4g/L apresentaram taxas de corrosão superiores à média das taxa de corrosão do corpo de prova sem o inibidor, anulando assim a eficiência de inibição do

óleo essencial, nesse caso. Enquanto que as concentrações de 1g/L e 2g/L tiveram parâmetros semelhantes havendo uma pequena variação de 0,4373 MPY entre elas.

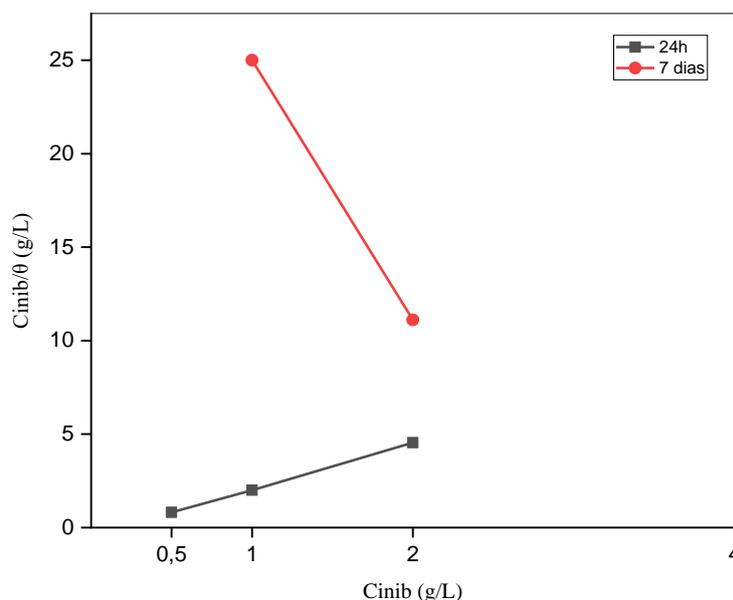
4.1.2.3 Isotermas de adsorção do OE de *Piper divaricatum* em períodos de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.

A presença de sais influencia a solubilidade de compostos orgânicos em solução e esse fenômeno é conhecido como ‘salting-out effect’ (WH XIE et al., 1997). Consequentemente esse efeito afeta a adsorção do óleo essencial sobre a superfície do metal, como mostra os dados que foram obtidos na tabela 13 e plotados no gráfico apresentado na figura 33 para os períodos de 24h e 7 dias.

Tabela 13 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de *P. divaricatum* e o grau de cobertura da superfície do adsorvente ($Cinib/\theta$).

<i>Cinib</i>	<i>Cinib/θ (24h)</i>	<i>Cinib/θ (7 dias)</i>
0,5	0,819672	-
1	2	25
2	4,545454	11,1111
4	-	-

Figura 33 - Gráfico de isoterma de adsorção de do OE de *Piper divaricatum* no período de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.

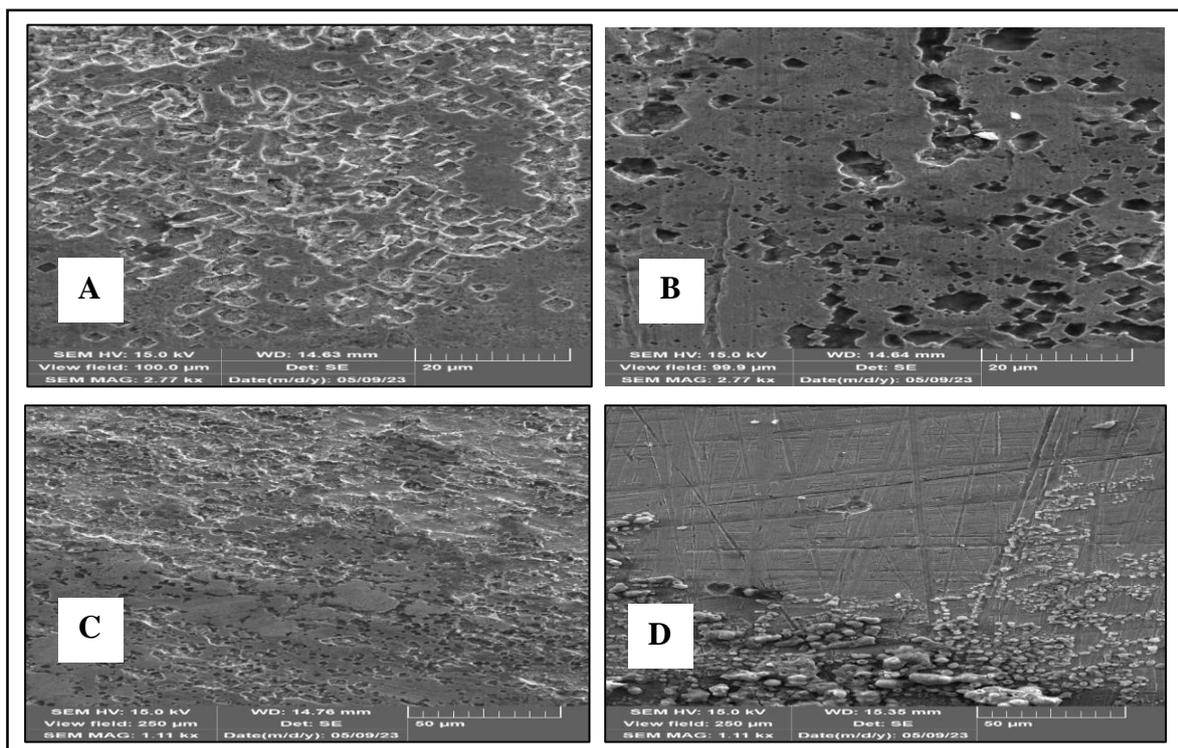


Os dados de isoterma referente aos dois períodos não puderam ser considerados por não possuírem variabilidade, tendo em vista que boa parte dos experimentos realizados nessas situações não apresentaram eficiência.

4.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *Piper divaricatum* em NaCl 3,5%.

As micrografias eletrônicas de varredura foram feitas para examinar a morfologia da superfície do aço-carbono com e sem a presença do óleo essencial de *Piper divaricatum*, em NaCl 3,5% (Figura 34).

Figura 34 - Micrografias da superfície do corpo de prova. A) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 24h B) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 7 dias. C) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de *P. divaricatum* por 24h D) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de *P. divaricatum* por 7 dias



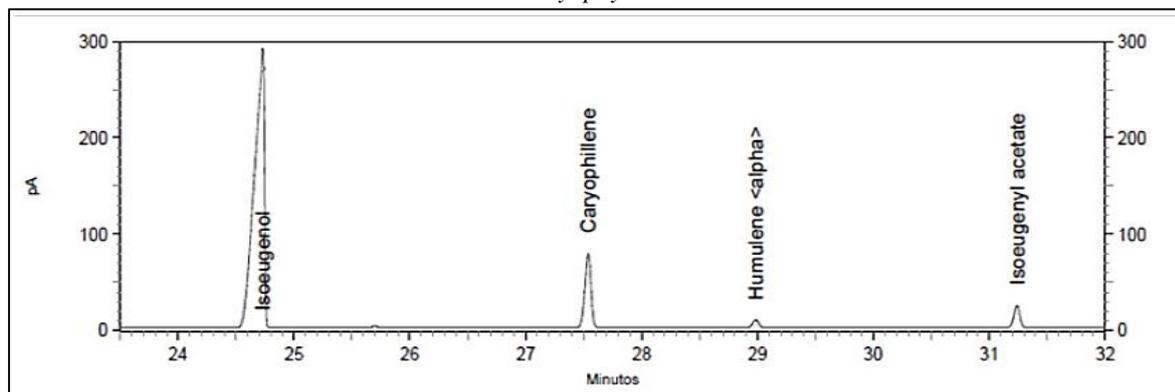
Fonte: a autora, 2023.

A figura (34a) mostra o corpo de prova sob ataque corrosivo de NaCl sem a adição do inibidor por 24h, de forma geral a superfície apresenta característica de corrosão do tipo intergranular. A figura (34b) mostra a superfície do corpo de prova após ataque corrosivo por NaCl sem a adição do inibidor por 7 dias, apresentando característica de corrosão por pite. A figura (34c) mostra a superfície do corpo de prova em NaCl após adição do OE de *P. divaricatum* no período de 24h, é possível visualizar que embora tenha atenuado um pouco a corrosão com relação a imagem (34a), mas ainda há uma boa parte desgastada. A imagem (34b) mostra a a superfície do metal em NaCl com a adição do OE de *P. divaricatum* em 7 dias, a superfície apresentando algumas partes desgastadas e em outros pontos é possível visualizar o óleo essencial cobrindo algumas partes do metal.

4.2. OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CRAVO – *EUGENIA caryophyllus*

O OE de Cravo – *Eugenia caryophyllus*, foi obtido comercialmente oriundo da marca Terraflor™, os dados acerca da composição química é fornecido pela fabricante e pode ser encontrado no próprio site da empresa, abaixo na figura 35, o cromatograma e na tabela 14, a relação dos principais constituintes do óleo.

Figura 35- Cromatograma dos principais constituintes do OE de Cravo (botão) – *Eugenia caryophyllus*.



Fonte: Terra Flor Aromaterapia, 2023.

Tabela 14 - Resultados da análise cromatográfica (CG-FID) do OE de Cravo (botão) – *Eugenia caryophyllus*.

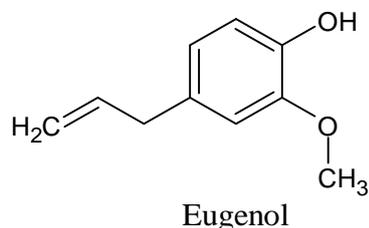
Óleo essencial		Cravo botão – <i>Eugenia caryophyllus</i>		
Lote fornecedor		1079-18		
Lote Terra Flor		191223		
Número do pico	Tempo de retenção (min)	Concentração (%)	Nome do composto	CAS#
1	24,7	80,2	Eugenol	97-53-0
2	27,5	13,2	beta-Cariofileno	118-65-0
3	29,0	1,3	alfa-Humuleno	6753-98-6
4	31,2	3,8	Acetato de isoeugenila	93-29-8
Total de picos identificados		98,6	-	-

Fonte: Terra Flor Aromaterapia, 2023.

De acordo com os dados apresentados, o óleo essencial de Cravo (Botão) – *Eugenia caryophyllus*, apresentou como principal constituinte o Eugenol com uma concentração de 80,2% e por segundo o componente beta-Cariofileno com 13,2%. Segundo Oliveira e José (2007), quando a extração é feita por hidrodestilação, é apresentada cerca de 70 a 90% de eugenol, e 5 a 13% de β -cariofileno. Esse segundo, costumeiramente, quando é feita a

extração com solventes. Na figura 36, é apresentado o composto Eugenol, principal constituinte do óleo essencial de Cravo.

Figura 36 - O composto Eugenol



Fonte: a autora, 2023.

4.2.1 Resultados do OE de Cravo – *Eugenia caryophyllus* como inibidor em meio corrosivo HCl 1M.

4.2.1.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias

A eficiência do OE de *Eugenia caryophyllus* em HCl foi analisada a partir do ensaio gravimétrico de perda de massa utilizando a concentração de 1 M de ácido clorídrico como meio corrosivo, o ensaio foi conduzido na presença e ausência do inibidor de corrosão variando os parâmetros: tempo e concentração do óleo essencial. A tabela 15, apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o tempo de 24 horas em diferentes concentrações.

Tabela 15 - Eficiência do OE de *Eugenia caryophyllus* em meio corrosivo HCl 1M, em 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Perda de Massa(g)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,1033	-
0,5	0,0353	65,8%
1	0,0176	82,9%
2	0,0176	82,9%
4	0,0128	87,6%

Fonte: a autora, 2023.

Conforme observado na tabela 15, nota-se que a eficiência de proteção do OE de *E. caryophyllus* em 24 horas, é proporcional a concentração do óleo essencial no sistema de trabalho. A concentração de 0,5g/L se mostrou 65,8% eficiente na proteção da corrosão do aço-carbono, chegando a 87,6% para a concentração de 4g/L de óleo essencial.

A tabela 16 apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o período de 7 dias e as diferentes concentrações.

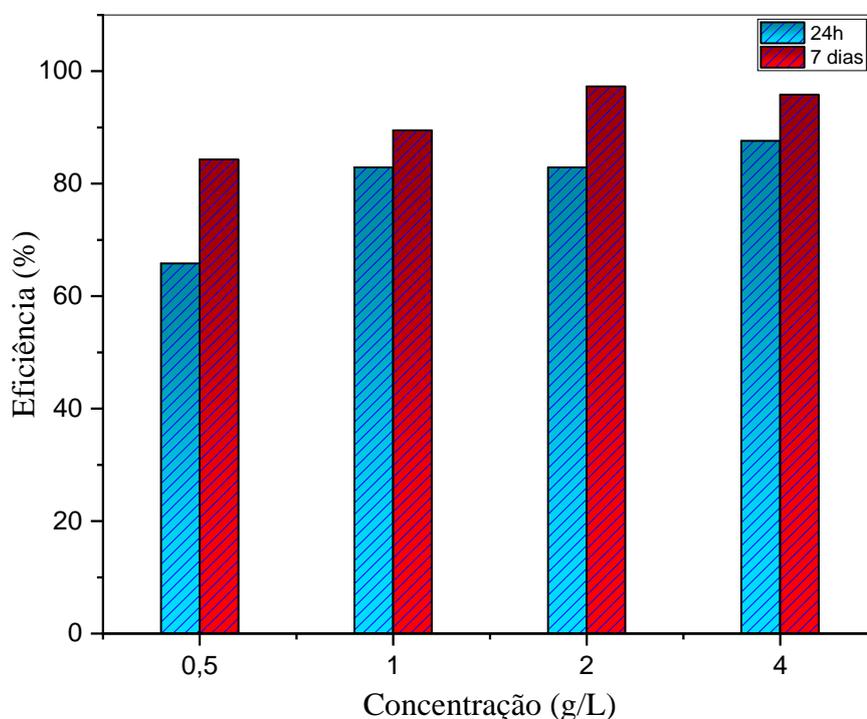
Tabela 16 - Eficiência do OE de *Eugenia caryophyllus* em meio corrosivo HCl 1M, em 7 dias.

<i>Concentração do OE</i>	<i>Perda de Massa</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,8706	-
0,5	0,1363	84,3%
1	0,0914	89,5%
2	0,0230	97,3%
4	0,0363	95,8%

Fonte: a autora, 2023.

Nas informações apresentadas na tabela 16, observa-se que a eficiência em 7 dias, ocorre de forma proporcional a concentração de OE para 0,5% um percentual de 84,3% crescendo para 97,3% para a concentração de 2g/L, no entanto nota-se uma diferença na última concentração 4g/L decrescendo para 95,8% sendo essa podendo ser justificada por algum erro na experimentação ou alguma outra condição a que foi submetida podendo ser temperatura, isoterma de adsorção do óleo essencial ou outros fatores.

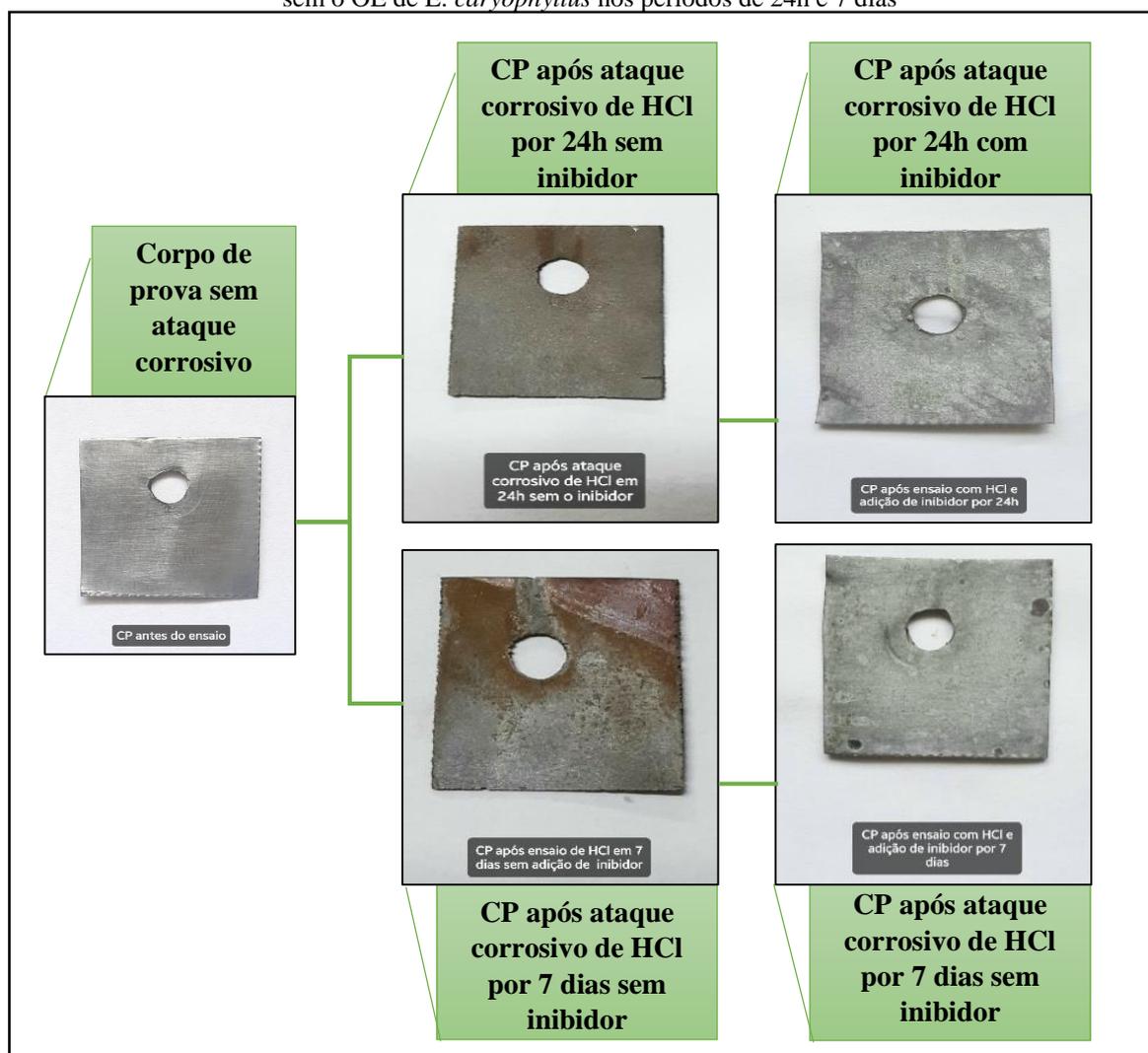
A figura 37, apresenta o gráfico da eficiência em relação a concentração do óleo essencial nos períodos de 24h e 7 dias em meio corrosivo HCl 1M.

Figura 37 - Gráficos de eficiência x concentração do óleo essencial de *Eugenia caryophyllus* em 24h e 7 dias em HCl 1M.

Diante das análises feitas, pôde-se constatar que para o período de 24h a melhor eficiência de proteção do OE de *E. caryophyllus* foi para a concentração de 4g/L que chegou a 87,6%, enquanto que para o período de 7 dias a melhor eficiência se deu para a concentração de 2g/L chegando à 97,3%. Houve uma grande variação dos percentuais de eficiência para o período de 24h, entre as concentrações de 0,5g/L e 1g/L sendo essa de 17,1% e as demais variações foram de 0 entre 1g/L e 2g/L e de 4,7% para 2g/L em relação a concentração de 4g/L. Para o período de 7 dias também houve uma variação significativa entre 1g/L e 2g/L sendo essa de 7,8% e as demais variações foram de 5,2% entre 0,5g/L e 1g/L e de 1,5% entre 2g/L e 4g/L, no período de 7 dias, a melhor eficiência de proteção do OE de *E. caryophyllus* foi para a concentração de 2g/L.

A seguir, a figura 38, demonstra o esquema contendo o estado dos corpos de prova antes e após o ensaio de corrosão em HCl 1M com e sem a adição do OE de *E. caryophyllus*.

Figura 38 - Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em HCl com e sem o OE de *E. caryophyllus* nos períodos de 24h e 7 dias



4.2.1.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus*

Os valores da taxa de corrosão foram calculados utilizando parâmetros como: valor da área do corpo de prova (cm²), densidade do aço carbono (g/cm³), perda de peso (mg) e tempo de exposição da amostra do metal (horas). A taxa de corrosão é dada em MPY (mils p/ano) que é igual a 0,0254 MM/Y (milímetros p/ano), o que é igual a 25,4 MicroM/Y (micrometros p/ano).

A seguir a tabela 17, com os valores médios das taxas de corrosão no período de 24h dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 17- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *E. caryophyllus* em HCl 1M, no período de 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	215,7180 MPY
0,5	73,7619 MPY
1	37,9943 MPY
2	36,7417 MPY
4	26,7908 MPY

Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 17, os valores de taxa de corrosão ocorreram de forma decrescente ao aumento da concentração do óleo essencial, pois houve uma diminuição significativa nos valores das taxas de corrosão chegando à 26,7908 MPY com 4g/L de óleo essencial, comparado à 215,7180 MPY que corresponde à solução sem a adição do inibidor.

Abaixo a tabela 18, com os valores médios das taxas de corrosão do período de 7 dias dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 18- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de *E. caryophyllus* em HCl 1M, no período de 7 dias.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	259,6380 MPY
0,5	40,6585 MPY
1	27,2779 MPY
2	6,8692 MPY
4	10,8456 MPY

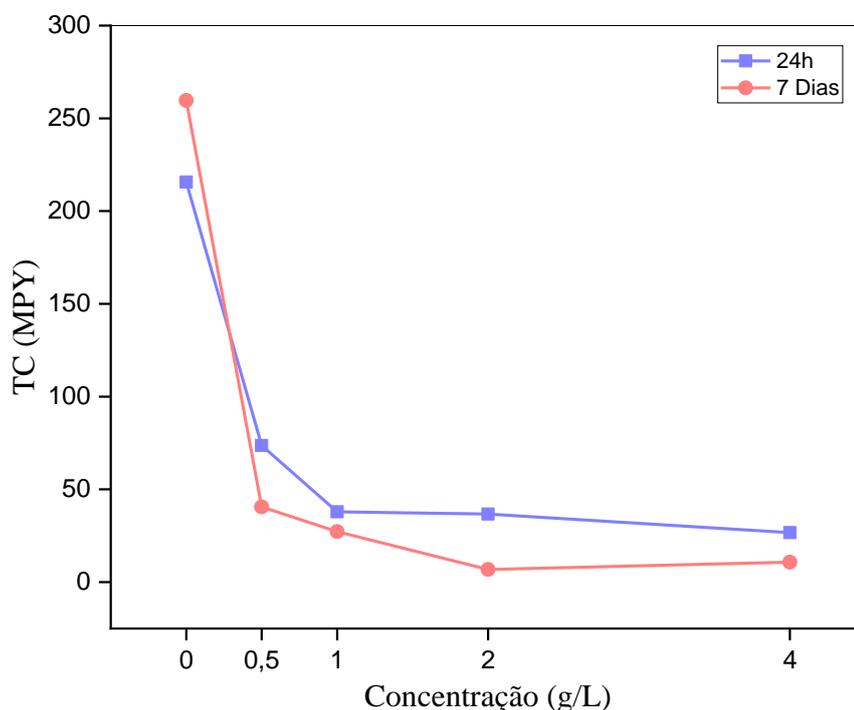
Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 18, os valores de taxa de corrosão em 7 dias, ocorreram de forma decrescente ao aumento da concentração do óleo essencial, pois houve uma diminuição significativa nos valores das taxas de corrosão chegando à 6,8692 MPY para 2g/L comparado à 259,6380 MPY que corresponde à solução sem a adição do inibidor,

havendo somente um pequeno aumento de 3,9764 MPY da taxa de corrosão na concentração de 4g/L que chegou a 10,8456, em relação à taxa de corrosão para 2g/L, que pode ser ocasionado por diversos fatores como adsorção do óleo essencial, ou erros comuns na hora da experimentação.

A partir dos dados apresentados nas tabela 17 e 18, abaixo a figura 39, apresenta o gráfico da taxa de corrosão contendo os dados em relação a concentração do óleo essencial em períodos de 24h e 7 dias em meio corrosivo HCl 1M.

Figura 39 - Gráfico de taxa de corrosão dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *Eugenia caryophyllus* nos períodos de 24h e 7 dias.



Após a análise do gráfico acima, para o tempo de 24h nota-se que a taxa de corrosão diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração do inibidor até se estabelecer em um valor mínimo de 26,7908 MPY, A explicação para tal fenômeno pode ser presumido pela adição do óleo essencial que ao entrar em contato com o corpo de prova é absorvido na superfície do aço-carbono, o que, por sua vez, resulta no bloqueio dos locais de reação e protege a superfície do aço de danos adicionais ocasionado por íons agressivos do ácido no local próximo à superfície. Para o tempo de 7 dias a taxa de corrosão diminuiu gradualmente até a concentração de 2g/L com 6,8692 MPY, tendo um aumento de 3,9764 MPY da concentração de 2g/L para a concentração de 4g/L que apresentou uma taxa de 10,8456 MPY.

4.2.1.3 Isotermas de adsorção do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em períodos de 24h e 7 dias em HCl 1M.

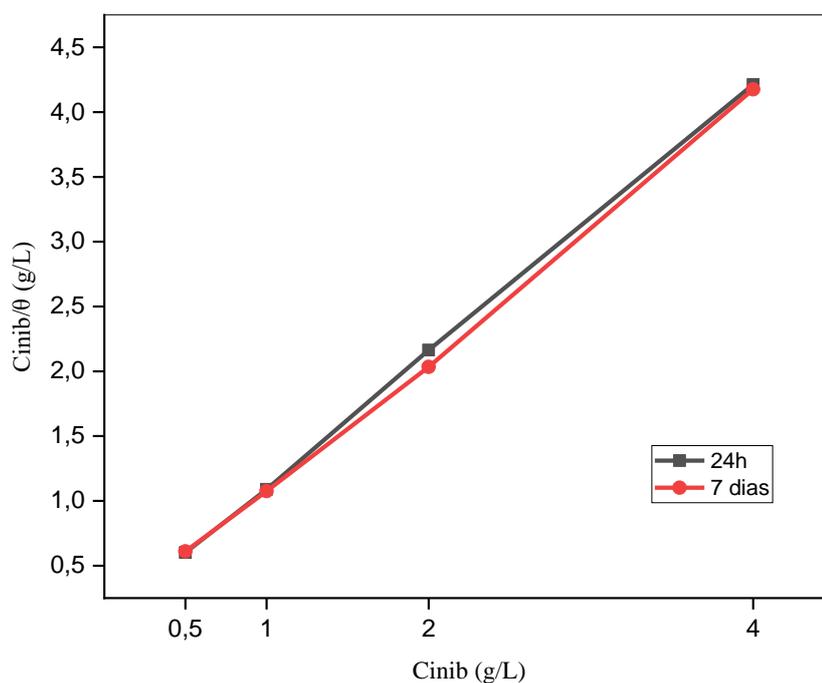
Após os ensaios realizados, as isotermas de adsorção de Langmuir, Frunkin e Temkin foram avaliadas para explicar o modo de adsorção dos componentes do óleo essencial de *Eugenia caryophyllus* na superfície do aço em meio HCl 1M. A Figura 41, mostra o gráfico de C_{inib}/θ versus C_{inh} , onde a linha possui característica muito semelhante a uma reta, o que é atribuído satisfatoriamente ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, sendo este o melhor modelo de adsorção encontrado com valores de R^2 e inclinação muito próximos de 1, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, neste caso, o óleo essencial. A tabela 19, ilustra os valores obtidos a partir dos cálculos realizados seguindo a equação padrão do modelo de Langmuir (4) para cada concentração utilizada de OE de *Eugenia caryophyllus* (C_{inh}) e o grau de cobertura da superfície (C_{inib}/θ).

Tabela 19 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de *E. caryophyllus* e o grau de cobertura da superfície do adsorvente (C_{inib}/θ).

<i>Cinib</i>	<i>Cinib/θ</i> (24h)	<i>Cinib/θ</i> (7 dias)
0,5	0,601323	0,609756
1	1,088613	1,075269
2	2,163566	2,034588
4	4,2123	4,175365

A partir dos dados obtidos, plotou-se o seguinte gráfico presente na figura 40.

Figura 40 - Gráfico de isotermas de adsorção de Langmuir do OE de *E. caryophyllus* em HCl 1M nos períodos de 24h e 7 dias.



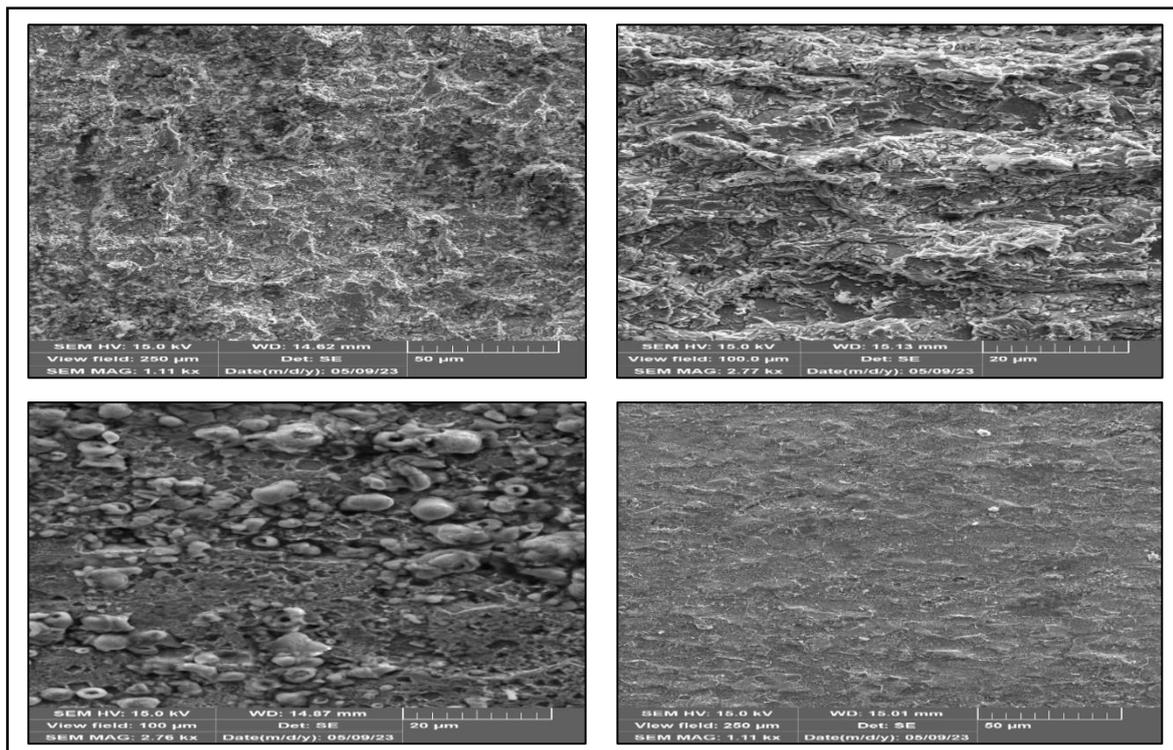
Esses resultados indicam que existe uma monocamada de componentes do óleo adsorvidos na superfície do aço. Os resultados obtidos dos métodos propostos, sugeriram que o inibidor de corrosão *E. caryophyllus* adsorveu na superfície do metal no período de 24h pelos mecanismos de fisissorção. Além disso, as investigações teóricas fornecidas demonstram uma forte concordância com os experimentos eletroquímicos, que demonstram que esse inibidor têm um ótimo desempenho contra a corrosão do metal (BHARDWAJ, 2022; RAHIMI, 2022). Assim, os dados obtidos revelam que há interações entre os elétrons p não compartilhados dos componentes do óleo essencial de *Eugenia caryophyllus* e os elétrons d presentes na superfície do aço, os mesmos parâmetros são equivalentes para o período de 7 dias.

Considerando os parâmetros estabelecidos para a relação de R^2 e a possibilidade de adsorção temos que: $0 < R^2 < 1$ é considerado favorável, a partir dos dados obtidos nos modelos acima temos então isotermas consideradas favoráveis tendo em vista que os valores obtidos foram de $R^2 = 0,9991$ para 24h e de $R^2 = 0,9999$ para 7 dias, chegando-se a conclusão de que houve adsorção do óleo (adsorvato) sobre a superfície do metal (adsorvente).

4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *E. caryophyllus* em HCl 1M.

As micrografias eletrônicas de varredura foram feitas para examinar a morfologia da superfície do aço-carbono com e sem a presença do óleo essencial de Cravo - *Eugenia caryophyllus*, em HCl 1M (Figura 41).

Figura 41 - Micrografias da superfície do corpo de prova. A) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 24h B) Corpo de prova após ataque corrosivo de HCl sem o inibidor por 7 dias. C) Corpo de prova em HCl após adição de OE de *E. caryophyllus* por 24h D) Corpo de prova em HCl após adição de OE de *E. caryophyllus* por 7 dias.



Fonte: a autora, 2023

A figura (41a) mostra a imagem do corpo de prova após o período de 24h em solução de HCl sem a adição do inibidor, de forma geral a superfície apresenta corrosão do tipo uniforme, havendo um grande desgaste da placa. A figura (41b) mostra a superfície do corpo de prova após ataque corrosivo por HCl 1 M no período de 7, apresentando característica de corrosão do tipo uniforme, havendo um desgaste bem avançado da placa metálica. A figura (41c) mostra a superfície do corpo de prova em HCl 1M com adição do OE de *E. caryophyllus* durante 24h, é possível visualizar uma boa quantidade do óleo sobre a superfície do metal formando uma barreira protetora. A figura (41d) mostra a superfície do metal que foi exposto em HCl 1M com a adição do OE de *E. caryophyllus* durante 7 dias, é possível visualizar uma diminuição significativa de desgaste em relação a figura (41b).

4.2.2 Resultados do OE de Cravo – *Eugenia caryophyllus* como inibidor em meio salino NaCl 3,5%.

4.2.2.1 Eficiência do OE em períodos de tempo de 24h e 7 dias.

A eficiência do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em NaCl foi analisada a partir do ensaio gravimétrico de perda de massa utilizando a concentração de 3,5% de solução salina como meio corrosivo, o ensaio foi conduzido na presença e ausência do inibidor de corrosão variando os parâmetros: tempo e concentração do óleo essencial. A tabela 20, apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o tempo de 24 horas em diferentes concentrações.

Tabela 20 - Eficiência do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em meio salino de NaCl 3,5% em 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Perda de Massa(g)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,0018	-
0,5	0,0006	66,6%
1	0,0003	83,3%
2	0,0011	38,8%
4	0,0005	72,2%

Fonte: a autora, 2023.

Conforme observado na tabela 20, nota-se que a eficiência de proteção ocorreu de forma variada quanto a concentração do óleo essencial no sistema de trabalho. A concentração de 0,5g/L se mostrou 66,6% eficiente na proteção de corrosão do aço-carbono, sendo a concentração de 1g/L a que obteve a melhor eficiência com 83,3%, as demais concentrações como a de 2g/L obteve 38,8% e de 4g/L sendo a segunda com melhor percentual, apresentando 72,2%.

A tabela 21, apresenta a relação perda de massa e eficiência de proteção do óleo essencial para o período de 7 dias e as diferentes concentrações.

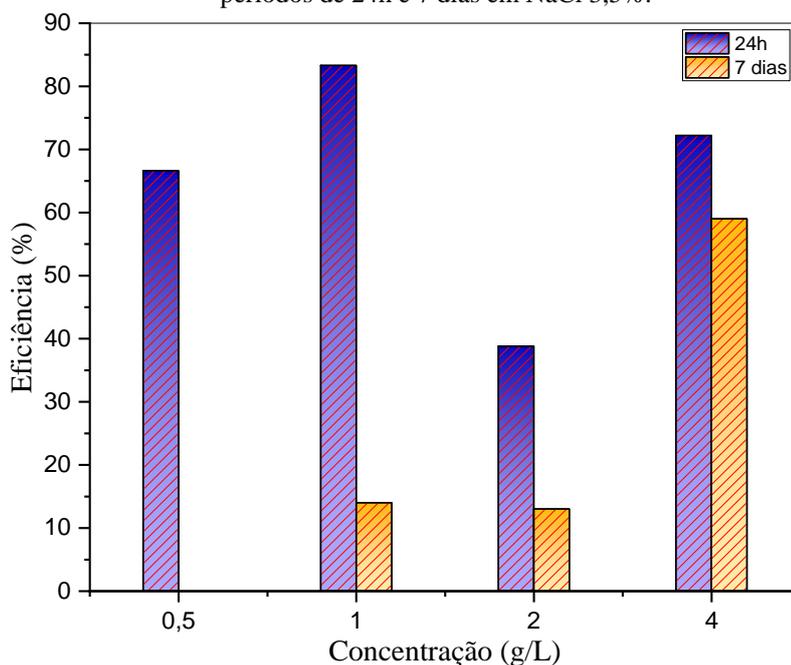
Tabela 21 - Eficiência do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em meio salino NaCl 3,5% em 7 dias.

<i>Concentração do OE</i>	<i>Perda de Massa</i>	<i>Eficiência (%)</i>
0	0,01	-
0,5	0,0149	Não teve inibição
1	0,0086	14%
2	0,0087	13%
4	0,0041	59%

Fonte: a autora, 2023.

Nas informações apresentadas na tabela 21, observa-se que a eficiência ocorre de forma variada, na concentração de 0,5g/L o OE de *E. caryophyllus* não apresentou atividade inibitória, nas concentrações de 1g/L e 2g/L os percentuais foram bem próximos 14% e 13% respectivamente, para o período de 7 dias a concentração de 4g/L do OE de *E. caryophyllus* apresentou melhor atividade inibitória com 59% de eficiência. A figura 42, apresenta os gráficos da eficiência em relação a concentração do óleo essencial no período de 24h e 7 dias em meio salino NaCl 3,5%, respectivamente.

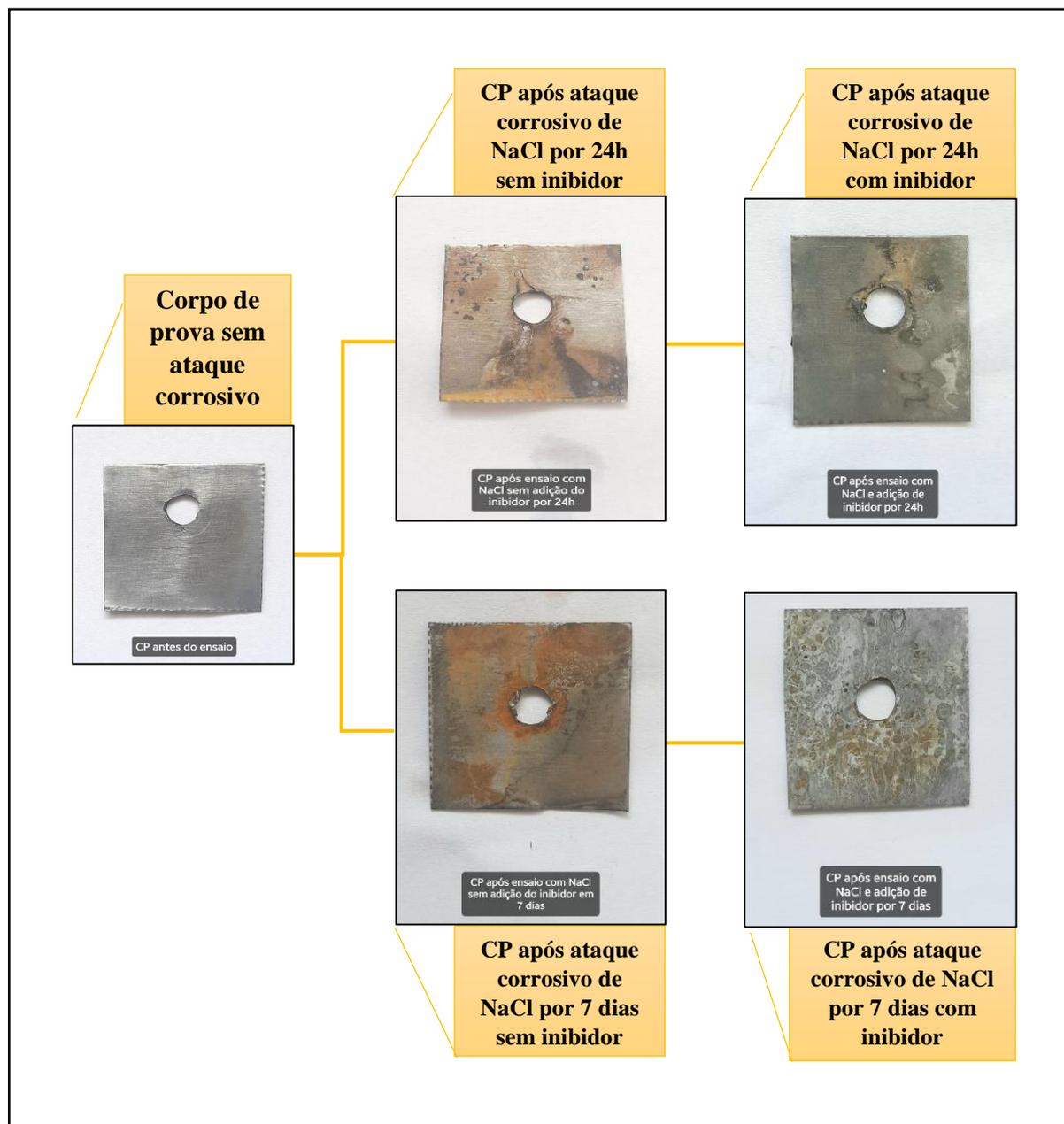
Figura 42 - Gráfico de eficiência x concentração do óleo essencial de Cravo - *Eugenia caryophyllus* nos períodos de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.



Diante do gráfico exposto, de forma geral, pôde-se observar que as melhores eficiências do OE de *E. caryophyllus*, foram obtidas no período de tempo de 24h, chegando a eficiência máxima de 83,3% para 1 g/L e 72,2% com 4g/L de óleo essencial, enquanto que a concentração de 0,5g/L apresentou 66,6% a de 2g/L apresentou apenas 38,8%. Para o período de 7 dias, não houve inibição suficiente para a concentração de 0,5g/L e as concentrações 1g/L e 2g/L obtiveram percentuais relativamente baixos, sendo a concentração de 4g/L a que apresentou melhor eficiência com relação as demais concentrações no período de 7 dias. Essa inconsistência nos resultados obtidos tanto para o período de 24h como de 7 dias, pode ser pelo fato de as substâncias orgânicas que compõem o OE de *E. caryophyllus*, terem a sua solubilidade influenciada pela concentração da solução de NaCl, segundo Endo et al, (2012), após algumas análises observaram que o NaCl em soluções aquosas aumentam o custo de formação de cavidades e as energias de interação

polar com solutos orgânicos neutros, conseqüentemente tem-se o chamado efeito “salting-out”, que caracteriza-se na precipitação dos solutos orgânicos pela alta concentração de sais presentes na solução. A seguir, a figura 43, demonstra o esquema contendo o estado dos corpos de prova antes e após o ensaio de corrosão em NaCl 3,5% com e sem a adição do OE de *E. caryophyllus*.

Figura 43 - Esquema do estado dos corpos de prova antes e depois dos ensaios de corrosão em NaCl com e sem o OE de *E. caryophyllus* nos períodos de 24h e 7 dias



4.2.2.2 Taxa de corrosão do corpo de prova na ausência e presença do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus*

Os valores da taxa de corrosão foram calculados utilizando parâmetros como: valor da área do corpo de prova (cm²), densidade do aço carbono (g/cm³), perda de peso (mg) e tempo de exposição da amostra do metal (horas). A taxa de corrosão é dada em MPY (mils p/ano) que é igual a 0,0254 MM/Y (milímetros p/ano), o que é igual a 25,4 MicroM/Y (micrometros p/ano).

A seguir a tabela 22, com os valores médios das taxas de corrosão no período de 24h dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

Tabela 22- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em NaCl 3,5%, no período de 24h.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	3,8272 MPY
0,5	1,3221 MPY
1	0,7654 MPY
2	2,3659 MPY
4	1,1133 MPY

Fonte: a autora, 2023.

De acordo com a tabela 22, os valores de taxa de corrosão não seguiram uma sequência lógica havendo uma diminuição na taxa de corrosão para a concentração de 1g/L apresentando 0,7654 e em seguida um aumento da taxa para a concentração de 2g/L com 2,3659 MPY totalizando uma variação de 1,6005 MPY, enquanto que para as demais concentrações de óleo essencial como 0,5g/L e 4g/L seguiram uma variação de 0,2088 MPY de uma para outra, mesmo com esses valores, ainda foi possível notar uma diminuição nas taxas de corrosão em comparação com a média das taxas sem o óleo essencial.

Abaixo a tabela 23, com os valores médios das taxas de corrosão do período de 7 dias dos ensaios na ausência e presença do óleo essencial seguindo a ordem das concentrações.

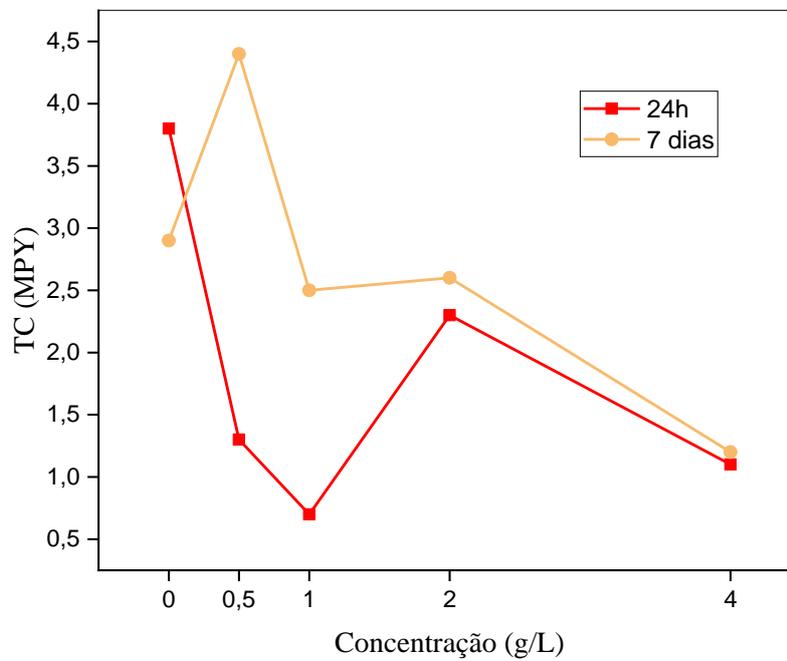
Tabela 23- Valores da taxa de corrosão do aço-carbono na ausência e presença do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em NaCl 3,5%, no período de 7 dias.

<i>Concentração do OE (g/L)</i>	<i>Taxa de Corrosão (média)</i>
0	2,9822 MPY
0,5	4,4535 MPY
1	2,5747 MPY
2	2,6145 MPY
4	1,2343 MPY

Fonte: a autora, 2023.

A partir dos dados apresentados nas tabela 22 e 23, abaixo a figura 44, apresenta os gráficos da taxa de corrosão contendo esses dados em relação a concentração do óleo essencial em períodos de 24h e 7 dias em meio salino NaCl 3,5%, respectivamente.

Figura 44 - Gráfico da taxa de corrosão dos corpos de prova na ausência e presença do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* nos períodos de 24h e 7 dias.



Após a análise dos gráficos acima, para o tempo de 24h nota-se que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, no entanto, essa diminuição não seguiu uma sequência lógica, tendo em vista que houve divergência na concentrações de 1g/L e 2g/L apresentando uma variação maior com relação as demais concentrações. Para o tempo de 7 dias a taxa de corrosão também ocorreu de maneira desordenada, de forma que a concentração de 0,5g/L apresentou a taxa de corrosão superior à média da taxa do corpo de prova sem o inibidor, anulando assim a eficiência de inibição do óleo essencial, nesse caso. Enquanto que as demais concentrações seguiram diminuindo conforme a concentração do óleo foi aumentada, havendo pouca variação entre elas.

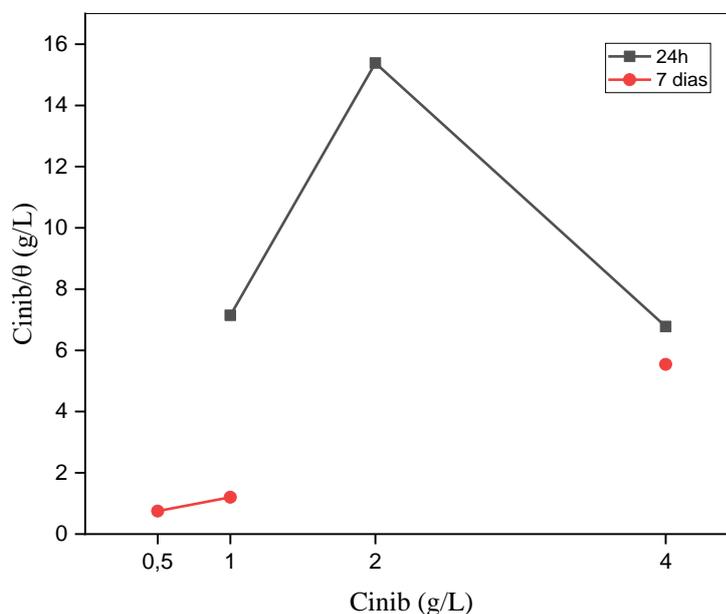
4.2.2.3 Isotermas de adsorção do OE de Cravo - *Eugenia caryophyllus* em períodos de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.

A presença de sais influencia a solubilidade de compostos orgânicos em solução e esse fenômeno é conhecido como ‘salting-out effect’ (WH XIE et al., 1997). Conseqüentemente esse efeito afeta a adsorção do óleo essencial sobre a superfície do metal, como mostra os dados que foram obtidos na tabela 24 e plotados no gráfico apresentado na figura 45 para os períodos de 24h e 7 dias.

Tabela 24 – Relação dos parâmetros de concentração do OE de *E. caryophyllus* e o grau de cobertura da superfície do adsorvente ($Cinib/\theta$).

<i>Cinib</i>	<i>Cinib/θ</i> (24h)	<i>Cinib/θ</i> (7 dias)
0,5	-	0,7508
1	7,1429	1,2005
2	15,385	-
4	6,7797	5,5402

Figura 45 - Gráfico de isotermas de adsorção de Langmuir, do OE de *E. caryophyllus* no período de 24h e 7 dias em NaCl 3,5%.

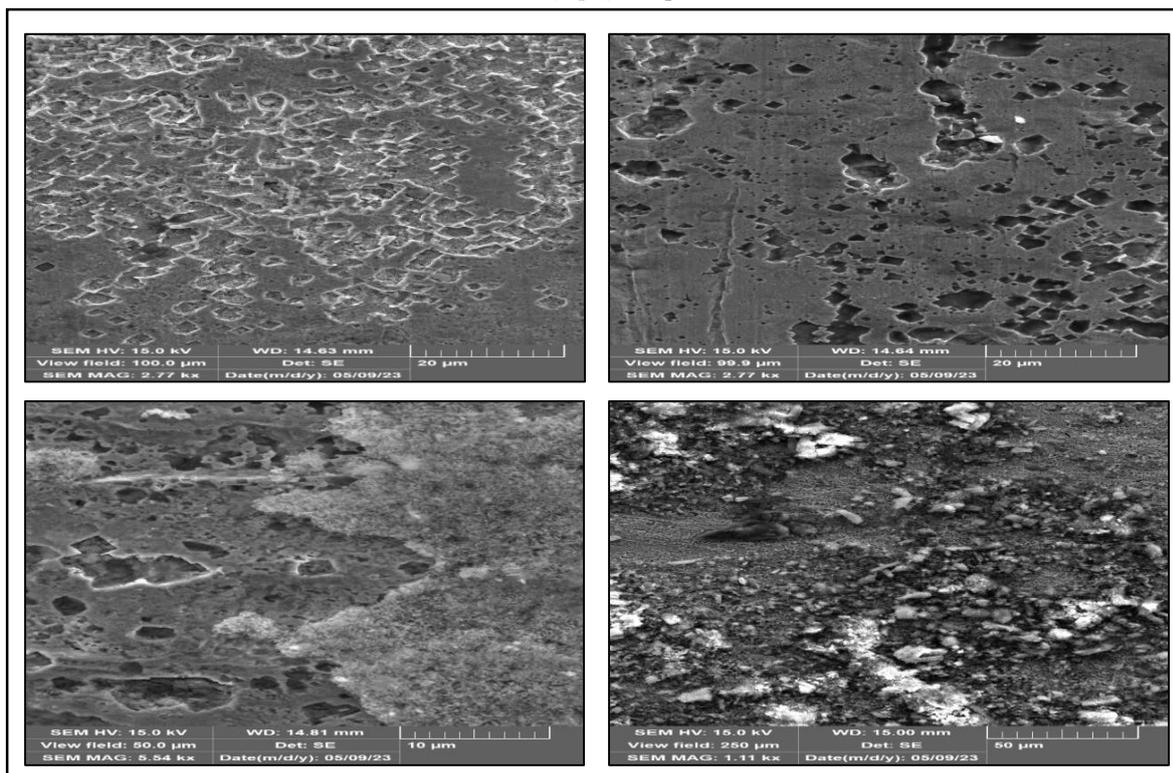


Os dados de isoterma referente aos dois períodos de tempo não puderam ser considerados por não possuírem variabilidade, tendo em vista que boa parte dos experimentos realizados nessas situações não apresentaram eficiência.

4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos corpos de prova na ausência e presença do OE de *E. caryophyllus* em NaCl 3,5%.

As micrografias eletrônicas de varredura foram feitas para examinar a morfologia da superfície do aço-carbono com e sem a presença do óleo essencial de Cravo - *Eugenia caryophyllus*, em NaCl 3,5% (Figura 46).

Figura 46 - Micrografias da superfície do corpo de prova. A) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 24h B) Corpo de prova após ataque corrosivo de NaCl sem o inibidor por 7 dias. C) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de *E. caryophyllus* por 24h D) Corpo de prova em NaCl após adição de OE de *E. caryophyllus* por 7 dias.



Fonte: a autora, 2023

A figura (46a) mostra o corpo de prova sob ataque corrosivo de NaCl sem a adição do inibidor por 24h, de forma geral a superfície apresenta característica de corrosão do tipo intergranular. A figura (46b) mostra a superfície do corpo de prova após ataque corrosivo por NaCl sem a adição do inibidor por 7 dias, apresentando característica de corrosão por pite. A figura (46c) mostra a superfície do corpo de prova em NaCl com a adição do OE de *E. caryophyllus* no período de 24h, é possível visualizar uma parte coberta pelo óleo essencial e outra afetada pela corrosão. A imagem (46d) mostra a superfície do metal em NaCl com a adição do OE de *E. caryophyllus* em 7 dias, apresentando boa parte de sua superfície coberta pelo óleo essencial.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das pesquisas realizadas neste trabalho, observou-se que os óleos essenciais de *Piper divaricatum* e o óleo essencial de Cravo – *Eugenia caryophyllus* apresentaram ótimos resultados referente à inibição da corrosão em meio ácido (HCl) pela técnica de perda de massa, obtendo percentuais de até 98,3% para a concentração de 2g/L do OE de *Piper divaricatum* em 24h, e 89,5% para a concentração de 1g/L do OE de *Eugenia caryophyllus* em 7 dias.

Para os testes realizados em meio neutro (NaCl), ambos óleos não obtiveram bons resultados, apresentando alta variância de um percentual para outro, sendo necessário a realização de novos experimentos para a correlação dos dados, ainda assim, os maiores percentuais de inibição foram de 61,1% para a concentração de 0,5g/L do OE de *Piper divaricatum* em 24h, e 83,3% para a concentração de 1g/L do OE de *Eugenia caryophyllus* em 24h.

Sobre as análises feitas acerca das isotermas de adsorção, observou-se que em meio ácido ambos óleos adsorveram na superfície do aço formando uma monocamada seguindo o modelo de adsorção de Langmuir, revelando também que houve interação entre os elétrons p não compartilhados com componentes presente nos óleos de *P. divaricatum* e *E. caryophyllus*, com os elétrons d presentes na superfície do aço.

No meio neutro, os melhores resultados foram obtidos no período de 24h, para o período de 7 dias notou-se uma diminuição significativa na inibição dos óleos, em alguns casos chegando até a ausência total de inibição. Para o meio ácido, tanto no período de 24h quanto de 7 dias observou-se uma grande relação entre a eficiência e as concentrações estabelecidas para cada óleo, sendo a eficiência de inibição diretamente proporcional ao aumento da concentração.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que os óleos essenciais de *Piper divaricatum* e *Eugenia caryophyllus* apresentaram resultados satisfatórios quanto a inibição do fenômeno de corrosão do aço carbono em meio ácido e em algumas condições para o meio neutro, sob efeito comparativo, o óleo essencial de *Piper divaricatum* obteve melhores resultados em relação ao óleo de *Eugenia caryophyllus*, tal efeito pode estar relacionado à presença do composto metil-eugenol que encontra-se de maneira majoritária no óleo essencial de *Piper divaricatum*, no entanto, devido aos bons resultados que ambos óleos

apresentaram e visando diminuir a toxicidade dos inibidores sintéticos, os óleos estudados neste trabalho podem ser utilizados como inibidores verdes de corrosão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, faz-se necessário algumas sugestões para trabalhos futuros como:

- Avaliar a eficiência dos óleos essenciais de *Piper divaricatum* e *Eugenia caryophyllus* em outros meios corrosivos.
- Analisar fatores como: a influência da temperatura, pH, pressão, intervalos de tempo maiores e concentração da solução corrosiva.
- Testar a eficiência dos óleos em outros tipos de ligas metálicas.

7 ANEXOS

Nesta seção serão apresentados as comprovações de trabalhos oriundos desta pesquisa:

Comprovante de submissão de artigo, em processamento:

29/06/2023, 02:01

Gmail - Please verify your contribution to Piper Divaricatum Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Ac...



Heloise Monteiro <heloisemonteiro6@gmail.com>

Please verify your contribution to Piper Divaricatum Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium

Materials Letters <em@editorialmanager.com>
 Responder a: Materials Letters <support@elsevier.com>
 Para: "H.L. Monteiro" <heloisemonteiro6@gmail.com>

27 de junho de 2023 às 19:17

This is an automated message.

Journal: Materials Letters
 Title: Piper Divaricatum Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium
 Corresponding Author: Dr. Carlos Alberto B. Silva Jr
 Co-Authors: H.L. Monteiro; A.F. Ribeiro; E.H.A. Andrade; A.A.B. Maia; M.V.S. Paula
 Manuscript Number: MLBLUE-D-23-02566

Dear H.L. Monteiro,

The corresponding author Dr. Carlos Alberto B. Silva Jr has listed you as a contributing author of the following submission via Elsevier's online submission system for Materials Letters.

Submission Title: Piper Divaricatum Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium

Elsevier asks all authors to verify their co-authorship by confirming agreement to publish this article if it is accepted for publication.

Please read the following statement and confirm your agreement by clicking on this link: [Yes, I am affiliated.](#)

I irrevocably authorize and grant my full consent to the corresponding author of the manuscript to: (1) enter into an exclusive publishing agreement with Elsevier on my behalf (or, if the article is to be published under a CC BY license, a non-exclusive publishing agreement), in the relevant form set out at www.elsevier.com/copyright; and (2) unless I am a US government employee, to transfer my copyright or grant an exclusive license of rights (or for CC BY articles a non-exclusive license of rights) to Elsevier as part of that publishing agreement, effective on acceptance of the article for publication. If the article is a work made for hire, I am authorized to confirm this on behalf of my employer. I agree that the copyright status selected by the corresponding author for the article if it is accepted for publication shall apply and that this agreement is subject to the governing law of the country in which the journal owner is located.

If you did not co-author this submission, please contact the corresponding author directly at cabsjr@ufpa.br.

Thank you,
 Materials Letters

More information and support
 FAQ: What is copyright co-author verification?
https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28460/supporthub/publishing/

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>
 FAQ: How can I reset a forgotten password?
https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Remove my information/details). Please contact the publication office if you have any questions.

Trabalho apresentado no I Simpósio Nacional em Ciência e Engenharia de Materiais na Amazônia:

I SIMPÓSIO NACIONAL EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS NA AMAZÔNIA

Os caminhos da pesquisa na Amazônia

Heloise Leal Monteiro

Apresentou o trabalho "AVALIAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE EUCALIPTO E ÓLEO FIXO DE CASTANHA DO PARÁ COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO EM LIGAS DE AL5%Si", durante o I Simpósio Nacional em Ciência e Engenharia de Materiais na Amazônia, realizado nos dias 3 e 4 de novembro de 2022 (Pará, Brasil).

Verônica Scarpini Candido
Prof^a. Dra. Verônica Scarpini Candido
Coordenadora

PROPESP
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação | UFPA



REFERENCIAS

ABDALLAH, M.; ALTASS, H. M.; AL-GORAIR, A. S.; AL-FAHEMI, J. H.; JAHDALY, B. A. A. L.; SOLIMAN, K. A. **Natural nutmeg oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M HCl solution: Chemical, electrochemical, and computational methods.** *J. Mol. Liq.* 2021, 323, No. 115036.

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry.** 4. ed. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 2007. 804 p.

AHMED, M. H. O., AL-AMIERY, A. A., AL-MAJEDY, Y. K., KADHUM, A. A. H., MOHAMAD, A. B., & GAAZ, T. S. (2018). **Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid.** *Results in Physics*, 8, 728-733.

ALMEIDA, J. C; ALMEIDA, P. P; GHERARDI, S. R. M. **Potencial antimicrobiano de óleos essenciais: uma revisão de literatura de 2005 a 2018.** *Nutritime Revista Eletrônica, Viçosa*, v. 17, n. 1, p. 8623-8633, 2020.

ANDRADE, E. H. A; GUIMARAES, E. F.; MAIA, J. G. S. **Variabilidade química em óleos essenciais de espécies de *Piper* da Amazônia.** Belém: FEQ/UFPA, 2009. 448p.

ANSARI, K.R.; QURAIISHI, M.A.; SINGH, Ambrish. Chromenopyridin derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl. **Journal Of The Association Of Arab Universities For Basic And Applied Sciences**, v. 22, n. 1, p. 45-54, 2015.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. **Biological effects of essential oils—a review.** *Food and chemical toxicology*, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.

BARBOSA, H. D; CASTILHO, P. A; SAQUETI, B. H. F; ALVES, E. S; VITAL, A. C. P. **Óleos essenciais: aplicações em óleos comestíveis, frutas e revestimentos comestíveis demonstrando atividade antibacteriana e antifúngica.** In: encontro internacional de produção científica, nº 11, 2019, Maringá. *Anais eletrônicos. Maringá: Even3*, 2019, p. 1-10.

BARBOSA, Q.P. S.; CÂMARA, C. A. G.; RAMOS, C. S; NASCIMENTO, D. C. O.; LIMA-FILHO, J. V.; GUIMARÃES, E. F. **Chemical composition, circadian rhythm and antibacterial activity of essential oils of *Piper divaricatum*: a new source of safrole.** *Quím. Nova*, v. 25, p.1806-1808, 2012.

BARROSO, J, et al. **Voláteis e óleos essenciais.** Universidade de Lisboa, 1749016 Lisboa, Portugal, 2017.

BENBOUGUERRA, K; CHAFAA, S; CHAFAI, N; MEHRI, M; MOUMENI, O; ELLAL, A. **Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: experimental and theoretical investigations.** *Journal Of Molecular Structure*, v. 1157, p. 165-176, 2018

BERDIMURODOV, E., et al.: **Novel gossypol–indole modification as a green corrosion inhibitor for low–carbon steel in aggressive alkaline– saline solution.** *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* **235**, 128207 (2022)

BHARDWAJ, N., et al.: **Monte Carlo simulation, molecular dynamic simulation, quantum chemical calculation and anti-corrosive behaviour of Citrus limetta pulp waste extract for stainless steel (SS-410) in acidic medium.** *Mater. Chem. Phys.* **284**, 126052 (2022).

CALLISTER, R. **Ciência e Engenharia de Materiais.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: carbono e aço inoxidável em meio contendo cloreto na presença de extrato etanólico de própolis.** 2016. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia

CARNEIRO, C. **Gastos para conter corrosão do aço impactam 4% do PIB brasileiro.** Disponível em: <https://www.segs.com.br/mais/economia/338194-gastos-para-conter-corrosao-do-aco-impactam-4-do-pib-brasileiro>. Acesso em: 22 jun. 2022.

CASTRO, J.C.; ENDO, E.H.; SOUZA, M.R.; ZANQUETA, E.B.; POLONIO, J.C.; PAMPHILE, J.A.; UEDA-NAKAMURA, T.; NAKAMURA, C.V.; DIAS FILHO, B.P.; ABREU FILHO, B.A. **Bioactivity of essential oils in the control of *Alternaria alternata* in dragon fruit (*Hylocereus undatus* Haw.).** *Ind Crop Prod.* 2017 Mar;97:101-109

DA SILVA, J. K. R., ANDRADE, E. H. A, GUIMARÃES, E. F., MAIA, J. G.S. **Essential oil composition, antioxidant capacity and antifungal activity of *Piper divaricatum*.** *Natural Product Communications*, v. 5, p. 477-480, 2010.

DA SILVA, J. K. R; SILVA, J.R. A.; NASCIMENTO, S.B.DALUZ, S. F. M.; MEIRELES, E. N.; ALVES, C. N.; RAMOS, A. R.; MAIA, J. G.S. **Antifungal activity and computational study of constituents from *Piper divaricatum* essential oil against *Fusarium infection* in black pepper.** *Molecules*, v. 19, p. 17926-17942, 2014.

DA SILVA, J. K.R.; SILVA, N. N. S.; SANTANA, J.F. S.; ANDRADE, E. H.A.; MAIA, J. G.S.; SETZER, W.N. **Phenylpropanoid-rich Essential Oils of *Piper* Species from the Amazon and their Antifungal and Anti-cholinesterase Activities.** *Natural Product Communications*, v.11, p. 1907–1911, 2016.

DAGDAG, O., et al.: **Anticorrosive property of heterocyclic based epoxy resins on carbon steel corrosion in acidic medium: electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies.** *J. Mol. Liq.* **287**, 110977 (2019).

DAGDAG, O., et al.: **Recent progress in epoxy resins as corrosion inhibitors: design and performance.** *J. Adhes. Sci. Technol.* **21**,1–22 (2022).

DE ALMEIDA, J. G.L.; SILVEIRA, E.R.; PESSOA, O.D.L.; NUNES, E.P. **Essential Oil Composition From Leaves and Fruits of *Piper divaricatum*** *G.Mey. Journal of Essential Oil Research*, v. 21, p. 228-230, 2009.

DE OLIVEIRA, M. S.; DA CRUZ, J. N.; GOMES SILVA, S; DA COSTA, W. A; DE SOUSA, S. H. B.; BEZERRA, F. W. F.; TEIXEIRA, E.; SILVA, N. J. N.; ANDRADE, E. H. A.; NETO, A. M. J. C.; CARVALHO JUNIOR, R.N. **Phytochemical profile, antioxidant activity, inhibition of acetylcholinesterase and interaction mechanism of the major components of the *Piper divaricatum* essential oil obtained by supercritical CO₂.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 145, p. 74-84, 2019.

DEHGHANI, A., ET AL.: **Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: detailed macro/micro-scale experimental and computational explorations.** Constr. Build. Mater. 245, 118464 (2020)

DOLABELLA, Luiza de Marilac Pereira. **Estudo eletroquímico sobre a corrosão de aço** Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

ENDO, S; PFENNIGSDORFF, A; GOSS, K; **Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: trends with size and polarity of solute molecules.** Environn. Sci. Technol. 2012, 46, 3, 1496-1503.

FIGUEIREDO, C, et al. **Voláteis e óleos essenciais.** Universidade de Lisboa, 1749016 Lisboa, Portugal, 2017.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização.** Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A, 2017.

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. **Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários.** Quim. Nova, v. 30, p. 374-381, 2007.

GONÇALVES, A et al. **Agrofloresta e óleos essenciais.** IPÊ (RS): Centro Ecológico, 2014.

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.

GROSSMAN, L. **Óleos essenciais: na culinária, cosmética e saúde.** São Paulo: Optionline, 2005.

HALDHAR, R., et al.: **Evaluation of Gloriosa superba seeds extract as corrosion inhibition for low carbon steel in sulfuric acidic medium: a combined experimental and computational studies.** J. Mol. Liq. 323, 114958 (2021)

HIRUMA, L. et al. **Antiulcerogenic activity of trans-dehydrocrotonin from Croton cajucara.** Planta Médica. V. 64. Ed.02. pág. 126-129. 1998.

HOSSAIN, S. M. Z; AL-SHATER, A.; KAREEM, S. A.; SALMAN, A.; ALI, R. A.; EZUBER, H.; HOSSAIN, M. M.; RAZZAK, S. A. **Cinnamaldehyde as a Green Inhibitor in Mitigating AISI 1015 Carbon Steel Corrosion in HCl.** Arabian Journal For Science And Engineering, v. 44, n. 6, p. 5489-5499, 2019.

HOSSAIN, SMZ.; RAZZAK, AS.; HOSSAIN, MM.; **Application of Essential Oils as Green Corrosion Inhibitors**. Arabian Journal for Science and Engineering. 2020.

HSISSOU, R., et al.: **Trifunctional epoxy polymer as corrosion inhibition material for carbon steel in 1.0 M HCl: MD simulations, DFT and complexation computations**. Inorg. Chem. Commun. 115, 107858–107858 (2020)

KOCH, D; LEITZKE, M; MONZANI, R. M. **Extração de óleos essenciais por meio de hidrodestilação para controle de fitopatógenos**. In: **MOSTRA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA INTERDISCIPLINAR**, nº 7, 2014, Araquari. Anais. Araquari: Instituto Federal Catarinense, 2014, p. 1-5.

KOCH, G. H. 1 - **Cost of corrosion**. In A. M. El-Sherik (Ed.), *Trends in Oil and Gas* (2017)

KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. **Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from Pogostemon cablin Benth: analysis and modelling of extraction kinetics**. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, v. 4, p. 46-54, 2017.

LIMA, C.C.; CRIDDLE, D. N.; COELHO-DE-SOUZA, A. N.; MONTE, F. J. Q.; JAFFAR, M.; LEAL-CARDOSO, J.H. **Relaxant and antispasmodic actions of methyleugenol onguinea-pig isolated ileum**. Planta medica, v. 66, p. 408-411, 2000.

LIU, S.; GU, L.; ZHAO, H.; CHEN, J.; YU, H.: **Resistência à corrosão de revestimentos epóxi à base de água reforçados com grafeno**. J. Mater. ciência Tecnol.32, 425–431 (2016).

MA, L; WANG, J; REN, C; JU, P; HUANG, Y; ZHANG, F; ZHAO, F; ZHANG, Z; ZHANG, D. **Detection of corrosion inhibitor adsorption via a surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) silver nanorods tape sensor**. Sensors And Actuators B: Chemical,v. 321, p. 128617, 2020.

MALICK, B; BABA, N; DIADIOLY, G; SENI, T. **Review on Essential Oils and Their Corrosion-inhibiting Properties**. *American Journal of Applied Chemistry*. Vol. 9, No. 3, 2021, pp. 65-73. doi: 10.11648/j.ajac.20210903.12

N. SOLTANI, M. BEHPOUR, S.M. GHOREISHI, H. NAEIMI, **Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases**, Corrosion Science, Volume 52, Issue 4, 2010.

OLIVEIRA, Natalino de Paula. **Propriedades mecânicas de um aço de baixo carbono com estrutura ferrita acicular**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2007.

OLIVEIRA, S. M. M; JOSÉ, V. L. A. **Processos de extração de óleos essenciais**. In: Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de respostas técnicas. Paraná, 2007, 29p.

PAVELA, R. **Essential oils for the development of eco-friendly mosquito larvicides: a review**. Industrial Crops and Products, v. 76, p. 174-187, 2015.

PEDRO, L, et al. **Voláteis e óleos essenciais**. Universidade de Lisboa, 1749016 Lisboa, Portugal, 2017.

PERES, L. E. P. **Metabolismo secundário**, 2004. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/metabolismo-secundario-das-plantas/>>. Acesso em: 14 Jun. 2022.

RAHIMI, A., et al.: **Novel sucrose derivative as a thermally stable inhibitor for mild steel corrosion in 15% HCl medium: an experimental and computational study**. Chem. Eng. J. 245, 136938 (2022)

RAZZAK, S. A; HOSSAIN, M. M; EZUBER, H; ALI, A. R; SALMAN, A; KAREEM, A. S; SHATER-AL, A; HSSAIN ZAKIR, M. S. **Cinnamaldehyde as a Green Inhibitor in Mitigating AISI 1015 Carbon Steel Corrosion in HCl**. Arabian Journal for Science and Engineering (2019) 44:5489–5499

ROCHA, J.C.& GOMES, J. A. C. P. **Inibidores de corrosão naturais** - Silva, et al. – Acta Brasiliensis 3(1):21-24,201924 Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. Revista Matéria (Rio de Janeiro), 22 (suppl.1), e-11927.doi: 10.1590/s1517-707620170005.0263 (2017)

ROSTAMI-VARTOONI,A., et al.: **Photocatalytic degradation of azo dyes by titanium dioxide supported silver nanoparticles prepared by a green method using *Carpobrotus acinaciformis* extract**. J. Alloy. Compd. 689, 15–20 (2016)

RUBIOLO, P. et al. **Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis, a review**. Flavour and Fragrance Journal, v. 25, n. 5, p. 282-290, Out. 2010.

RUY, V. **Impactos econômicos da corrosão na indústria**. Disponível em: <https://www.alkim.com.br/post/os-efeitos-e-impactosecon%C3%B4micosacorros%C3%A3o-na-industria>. Acesso em: 10 nov. 2022.

SAKAMOTO, Felipe Sannomiya. **Influência do teor de carbono na formação da camada de nitretos e nas propriedades mecânicas em aços da família 43XX submetidos à nitretação a plasma**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2018.

SAYYAH, M.; VALIZADEH, J.; KAMALINEJAD, M. **Anticonvulsant activity of the leaf essential oil of *Laurus nobilis* against pentylenetetrazole-and maximal electroshock-induced seizures**. Phytomedicine, v. 9, p. 212-216, 2002.

SCHMITZHAUS, Tobias Eduardo. **Líquidos iônicos como inibidores de corrosão – desempenho e mecanismo de atuação**. 2020. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

SCHMOELLER, F; LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão para estruturas de concreto armado: uma revisão**. Concreto & Construções, v., n. 103, p. 34-38, 2021.

SILVA, A, NASCIMENTO, G, QUATTROCIOCCHI, D, MARTINAZZO, A. **Propriedades químico-quânticas utilizando o método TFD: uma ferramenta teórica aplicada no estudo de inibidores de corrosão.** Research, Society and Development, v.9, n.12, e2291210499, 2020.

SINGH, J; BAGHOTIA, A. **Eugenia caryophyllata Thunberg (Family Myrtaceae): A review.** Int J Res Pharm Biomed Sci. 2012 Dec;3(4):1469-1475.

STEFFENS, A. H. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial.** 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TAVEIRA, F. S. N.; DE LIMA, W. N.; ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G.S. Seasonal essential oil variation of *Anibacanelilla*. **Biochemical systematics and ecology**, v.31, p. 69-75, 2003.

TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304.** Dissertação. PPEQ Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

UDDIN, MD & SHAHINUZZAMAN, M. & RANA, SOHEL & YAAKOB, ZAHIRA. (2017). **Study of chemical composition and medicinal properties of volatile oil from clove buds (eugenia caryophyllus).** International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. 8. 895-899. 10.13040/IJPSR.0975-8232.8(2).895-99.

VALENTIM, J. A; SOARES, E. C. **Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor: um kit experimental para o ensino de química.** Química Nova na Escola, v. 40, n. 4, p. 297-301, 2018.

VERMA, C., VERMA, D. K., EBENSO, E. E., & QURAIISHI, M. A. **Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview.** *Heteroatom Chem.*, 29 (4), e21437 9 (2018)

VILHENA, C.S.; DO NASCIMENTO, L. A. S.; DE AGUIAR ANDRADE, E. H.; DA SILVA, J. K. R.; HAMOY, M.; TORRES, M. F.; BARBAS, L. A. **Essential oil of *Piper divaricatum* induces a general anaesthesia-like state and loss of skeletal muscle tone in juveniles and tobacco, *Colossomamacropomum*.** *Aquicultura*, v. 510, p. 169-175, 2019.

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

WH XIE, WY SHIU, D. MACKAY. **Uma revisão do efeito dos sais na solubilidade de compostos orgânicos na água do mar.** *Mar. Environ. Res.* 44 (1997), pp . 429 – 444

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Major steel-producing countries 2020 and 2021 million.** World steel in figures, [S. l.], n. 30 April, p. 1–8, 2023.