Perspectivas da área de inibidores de corrosão verdes

Perspectives of the green corrosion inhibitor area

Luana B. Furtado[a], Rafaela C. Nascimento[a], Peter R. Seidl[a,] e Maria José O. C. Guimarães[a]

[a] *Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Rio de Janeiro - RJ, Brasil*
** pseidl@eq.ufrj.br*

Submetido em 08/10/2018; Versão revisada em 21/10/2018; Aceito em 23/10/2018

Resumo

As biorrefinarias e o desenvolvimento de tecnologias verdes fazem parte da P&D dos países mais desenvolvidos e em desenvolvimento, mobilizando grandes esforços e recursos financeiros. Os produtos químicos desenvolvidos a partir de coprodutos e resíduos são os que têm maior potencial para agregar valor às cadeias produtivas de biomassa, devido à participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais para diversos setores da economia. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de diferentes biomassas e outras fontes para a produção de substâncias químicas para aplicação em inibidores de corrosão. Métodos de extração, características estruturais dos compostos e eficiências de inibição de corrosão são apresentados e analisados.

Palavras-chave: Inibidores verdes, Biomassa, Corrosão.

Abstract

Biorefineries and the development of green technologies are part of the R&D of most developed and developing countries, mobilizing great efforts and financial resources. The chemicals developed from co-products and residues are the ones that have the greatest potential to add value to the biomass production chains, due to the strategic participation of the chemical industry in the supply of inputs and final products to various sectors of the economy. This work aims to evaluate the potential of different biomasses and other sources for the production of chemical substances for application as corrosion inhibitors. Extraction methods, structural characteristics of the compounds and corrosion inhibition efficiencies are presented and analyzed.

Keywords: Green inhibitors, Biomass, Corrosion.

INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um comprometimento em minimizar os impactos adversos inerentes às atividades industriais a partir da utilização de produtos de menor toxicidade provenientes de biomassas, o que permite a reutilização de materiais residuais, agregando valor a coprodutos e subprodutos. Um dos setores que tem investido na utilização de biomassa é o de inibidores de corrosão, uma vez que a corrosão é um problema que acarreta diversos custos diretos e indiretos para a indústria, e associado ao fato de que existe a necessidade de desenvolver novos inibidores menos impactantes em substituição aos inibidores tradicionais (GECE, 2011)

O ferro e suas ligas são vastamente empregados na indústria devido ao seu custo-benefício, propriedades mecânicas e facilidade de fabricação (HU et al., 2016). Dentre estes materiais, o aço carbono sofre severo ataque corrosivo durante operações de decapagem, acidificação de poços de petróleo e limpeza química (SARANYA et al., 2016).

O uso de inibidores de corrosão na indústria de óleo e gás é necessário devido à presença de agentes corrosivos associado às operações de acidificação de poços. Estas operações têm como objetivo aumentar a produtividade dos reservatórios. Tais tratamentos ácidos são conduzidos em temperaturas superiores a 60 °C, empregando-se fluidos ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4), orgânicos (acético e fórmico), e misturas de ácidos (HCl - ácido fórmico, HCl - ácido acético) (FOUDA et al., 2017). HCl (15-28% m/v) é o ácido mais comumente usado em acidificação de poços devido ao seu custo, produtos de reação solúveis e alto poder de dissolução. Entretanto, o maior problema no emprego deste ácido é a elevada taxa de corrosão e a rápida taxa de reação, comprometendo as estruturas metálicas presentes na construção dos poços, em particular, aço-carbono (UMOREN, 2016). Nesse sentido, torna-se necessário empregar métodos para mitigar a corrosão, de modo que os inibidores encontram-se entre as estratégias mais efetivas e práticas, especialmente em ambientes ácidos (TIU e ADVINCULA, 2015).

Os inibidores de corrosão atuam adsorvendo-se à superfície metálica e formando filmes protetores que criam uma barreira protetora entre o metal e o meio agressivo (UMOREN, 2016). Os inibidores de corrosão podem ser classificados com base na composição química (orgânicos e inorgânicos) e no seu comportamento (anódicos, catódicos, mistos e de adsorção). Os inibidores de adsorção mistos correspondem a 80% dos inibidores orgânicos e atuam formando um filme protetor sobre áreas anódicas e catódicas da superfície metálica. Neste caso, a formação de uma camada protetora ocorre por adsorção física ou química das moléculas do inibidor (TIU e ADVINCULA, 2015).

A inibição da corrosão depende majoritariamente das propriedades estruturais eletrônicas e físico-químicas, tais como: ligações π; heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre conjugados com múltiplas ligações na estrutura molecular; tamanho molecular suficiente para garantir o recobrimento da superfície metálica; solubilidade; grupos funcionais; aromaticidade; átomos doadores de elétrons e fatores estéricos (FOUDA et al., 2017; McCAFFERTY, 2009).

No entanto, os inibidores convencionais acarretam diversos impactos ao ambiente e à saúde, de modo que princípios ativos oriundos de biomassas são promissores inibidores de corrosão verdes ou ecologicamente corretos. Os inibidores verdes são produtos químicos que satisfazem o nível reduzido de geração de substâncias perigosas, e os processos que envolvem o seu uso são governados por química sustentável, sem efeitos negativos diretos ou indiretos ao meio ambiente ou à saúde (UMOREN e EDUOK, 2016). Além disso, os inibidores verdes são substâncias biodegradáveis que não contêm metais pesados ou compostos tóxicos, de modo que envolvem o uso de substâncias, técnicas e metodologias que reduzam a utilização de produtos,

subprodutos, solventes e reagentes, priorizando a utilização de extratos vegetais, líquidos iônicos, bioquímicos, inibidores orgânicos biodegradáveis e inibidores inorgânicos verdes (NEGM, YOUSEF e TAWFIK, 2013).

Face ao exposto, o objetivo do presente trabalho é fornecer uma visão geral do panorama mundial de pesquisas científicas sobre inibidores verdes de corrosão. Os países que têm se destacado neste cenário, as potenciais fontes de biomassa e as características estruturais dos compostos obtidos foram investigados, a fim de ressaltar a importância e sustentabilidade desta área da química verde e orientar estudos futuros.

METODOLOGIA DE PESQUISA

A literatura de artigos científicos foi analisada empregando a base de dados *Science Direct*. Foram avaliadas as publicações dos últimos 4 anos relacionadas a inibidores de corrosão verdes para aço carbono em fluidos ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4), seja a partir da extração de folhas, frutos e sementes ou por conversão química. Foram analisadas 358 publicações, as quais foram agrupadas por taxonomias, como país de origem, tipos de biomassa e características estruturais dos compostos. Os parâmetros considerados nos trabalhos coletados foram o tipo de inibidor, de modo que se buscou selecionar trabalhos acerca de compostos sintetizados, polímeros, fontes alternativas de inibidores e extratos naturais, além da concentração e temperatura nas quais estes compostos são empregados em ensaios gravimétricos. A estratégia de busca adotada consta na Tabela 1.

Tabela 1
Estratégia de busca adotada empregando a base *Science direct.*

Palavras-chave	Corros* and inhib* and (friendly or green)
Estratégias de pesquisa	Artigos Últimos 4 anos Filtros: “corrosion, “HCl”, “mild steel”, “metal”, “inhib”
Base de dados	Science Direct
Total de resultados	358 artigos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os artigos científicos foram analisados e agrupados quanto ao país de origem, fonte de origem e características estruturais. Também foram realizadas análises da concentração de inibidor usualmente empregada no fluido ácido e em quais faixas de temperatura estes inibidores são aplicados com maior frequência. Por último, mencionam-se os intensificadores e surfactantes frequentemente empregados junto aos inibidores para potencializar a eficiência de proteção.

País de origem

A classificação dos trabalhos quanto ao país de origem está representada na Figura 1. A Índia se destaca neste cenário com 35% dos trabalhos publicados, seguida da China com 8% das publicações analisadas. A Índia tem liderado a pesquisa científica de obtenção de inibidores verdes, o que reflete a grande variedade de matérias-primas naturais disponíveis nesse país para estudos. Com relação ao Brasil, apesar de possuir igualmente grande variedade de matérias-primas naturais para ser empregada em estudos de inibidores de corrosão, sua participação nas publicações analisadas foi de apenas 1%, junto com países como México, Argentina e Alemanha, indicando que esta área ainda precisa ser mais pesquisada no Brasil.

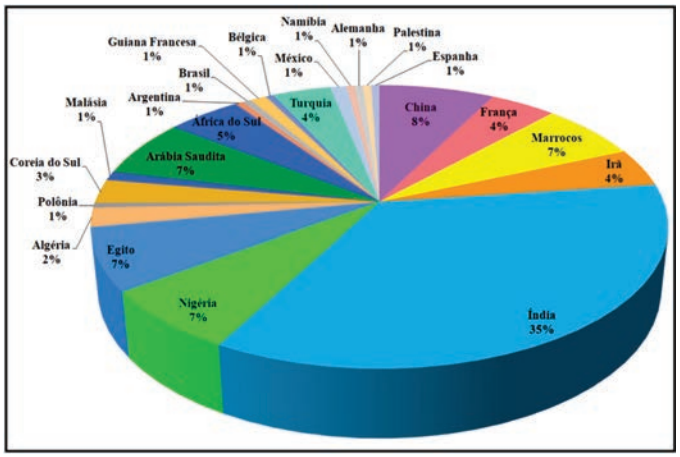

Figura 1. Publicações sobre inibidores de corrosão verdes divididas por países.

Fontes de origem e tipos de inibidores

Quanto ao tipo e fonte dos inibidores, verifica-se que os produtos obtidos a partir de conversão química são objeto de estudo da maior parte das publicações (Figura 2). Estes novos inibidores possibilitam a obtenção de estruturas moleculares mais complexas, contendo mais de um heteroátomo, insaturações, anel aromático e outras estruturas responsáveis pela elevada eficiência de adsorção à superfície metálica e proteção da mesma.

Verifica-se (Figura 2) que 42,03% dos trabalhos empregam algum tipo de conversão química para sintetizar novos compostos como derivados de tiouréia obtidos por rota verde empregando semente (TORRES et al., 2014) e surfactante sintetizado com óleo de semente (ADEWUYI, GOPFERT e WOLFF, 2014); 30,43% estudam o emprego de extratos de produtos naturais, como extratos de madeira (CHEVALIER et al., 2014), folha (ANUPAMA, RAMYA e JOSEPH, 2017), casca (ODEWUNMI, UMOREN e GASEM, 2015), pétalas (MOURYA, BANERJEE e SINGH, 2014), fruto (SINGH, GUPTA e GUPTA, 2015) e semente (EL-ETRE e ALI, 2017); 8,7% dedicam-se ao desenvolvimento de produtos poliméricos; e os 18,84% restantes investigam fontes provenientes de outros segmentos reaproveitando compostos para atender aos princípios da química verde, mas não são obtidos a partir de biomassas.

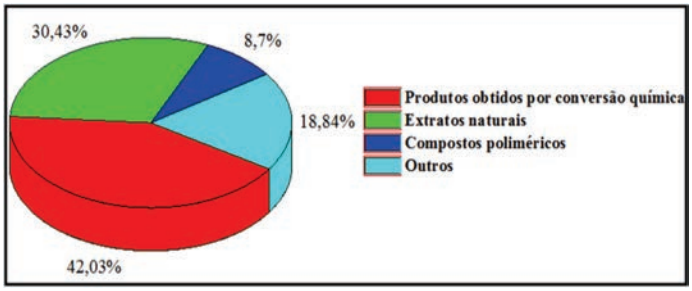

Figura 2. Fontes de obtenção de inibidores verdes.

Compostos sintetizados

A eficiência de quatro compostos derivados da quinolina foi investigada devido a sua natureza atóxica e características estruturais responsáveis por elevada densidade eletrônica (SINGH, SRIVASTAVA E QURAISHI, 2016). A Figura 3 apresenta as estruturas dos 4 compostos sintetizados, cujo radical R varia em cada composto. No composto 1, esse radical é um anel aromático, enquanto que no composto 4 é um anel aromático com amino substituinte.

A eficiência desses compostos na proteção de aço carbono foi avaliada empregando ensaios gravimétricos e eletroquímicos em meio de HCl 1 mol L^{-1}. A partir dos ensaios gravimétricos a 35 °C por 3 h de imersão verificou-se que as eficiências máximas ocorreram na presença de 150 mg L^{-1} dos compostos, sendo o composto 4 o de melhor desempenho, cuja eficiência foi de 98,09%, seguido do composto 3 (96,66%), composto 2 (96,19%) e composto 1 (93,33%). Essa ordem de eficiência é atribuída à estrutura molecular distinta dos derivados da quinolina. Assim, o composto 4 apresentou a melhor eficiência devido ao grupo doador de elétrons forte - $N(CH_3)_2$ (SINGH, SRIVASTAVA e QURAISHI, 2016). Os inibidores 3 e 2 apresentaram melhor desempenho em relação a 1 por possuírem grupos doadores, CH_3O e CH_3, no anel aromático; enquanto o composto 1 não apresenta substituinte algum no anel, resultando na menor eficiência dentre os quatro compostos. Isto demonstra a importância na escolha dos substituintes durante a etapa de síntese, devendo-se priorizar grupos doadores de elétrons.

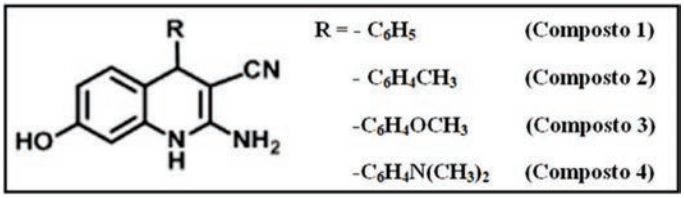

Figura 3. Estruturas dos derivados de quinolina.

Três inibidores Di-indol metanos com substituintes distintos (compostos 5, 6 e 7) foram sintetizados e tiveram suas eficiências avaliadas na proteção de aço carbono, imerso em HCl 1 mol L^{-1}, por métodos eletroquímicos, gravimétricos e análise de superfície. A ordem de eficiência dos compostos foi: composto 7 > composto 6 > composto 5, e suas

estruturas estão indicadas na Figura 4. A eficiência máxima foi de 98,06% na concentração de 200 mg L^{-1} após imersão de 3 h na solução teste. A análise de EDS revelou que a intensidade nos sinais atribuídos a Nitrogênio e Oxigênio eram maiores em ensaios com o composto 7 e menores em ensaios com o composto 5, sugerindo que o composto 7 tem maior tendência de adsorção à superfície dos metais dentre os três compostos sintetizados. Além disso, o fato de o composto 7 apresentar heteroátomo de oxigênio no radical R, e o composto 6 não apresentar, favorece a doação de elétrons e adsorção do composto 7 à superfície metálica. Assim, verifica-se que técnicas de avaliação da superfície metálica também podem fornecer informações importantes sobre a capacidade de adsorção dos compostos à superfície e eficiência de proteção (VERMA, SINGH e QURAISHI, 2015).

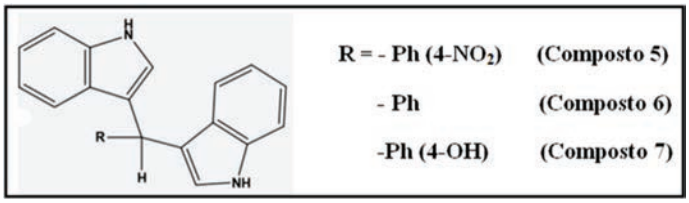

Figura 4. Estruturas dos três compostos Di-indol metanos sintetizados.

A influência da presença e tamanho do anel aromático em três moléculas indóis 3-amino alquiladas (compostos 8, 9 e 10) foi investigada na proteção de aço carbono em HCl 1 mol L^{-1}. As estruturas destes compostos são apresentadas na Figura 5. Os ensaios de perda de massa foram realizados em tempo de imersão de 3 h e as concentrações das moléculas variaram de 0,172 a 0,862 mM. A eficiência superior do composto 9 (96,08%) em relação ao composto 8 (94,34%) pode ser explicada pelo maior recobrimento da superfície pelo anel de pirrolidina presente em sua estrutura, enquanto o composto 8 possui radical acíclico. No entanto, a eficiência superior do composto 10 (96,95%) em relação ao composto 9 ocorre devido ao tamanho dos anéis heterocíclicos. Como o composto 10 possui anel com maior número de átomos de carbono, este recobre de forma mais eficiente a superfície do que o composto 9. Assim, pode-se concluir que a eficiência destes compostos aumenta com a introdução de anéis, e é influenciada pelo tamanho do anel. Além disso, ocorre uma repulsão entre a cadeia apolar hidrofóbica e a fase aquosa polar, o que induz os compostos a adsorverem à superfície metálica a fim de minimizar o efeito de repulsão (VERMA, QURAISHI e EBENSO, 2016).

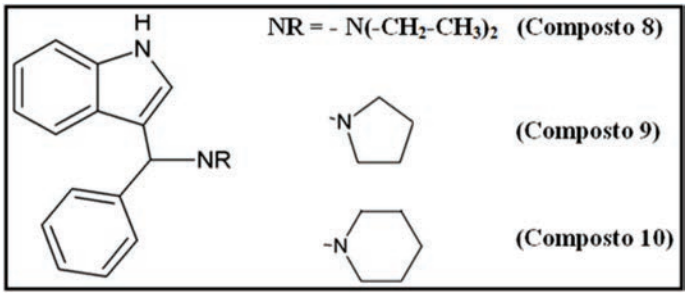

Figura 5. Estrutura dos compostos nitrogenados sintetizados.

Outro tipo de inibidor sintetizado que tem sido estudado são as bases de Schiff, classe de compostos caracterizada pela presença do grupo funcional -CH=N-. Estes compostos apresentam boa eficiência de inibição e tendência de formação de complexo com íons de metais de transição. São conhecidos também pela habilidade de adsorção ao metal. Esses compostos geralmente formam filmes finos e persistentes à superfície metálica, os quais reduzem a taxa de corrosão pela atuação em reações anódicas, catódicas ou em ambas. Entretanto, a maioria destes compostos é tóxica e devem ser substituídos por alternativas mais corretas ambientalmente. Assim, bases de Schiff a partir de aminoácidos mantém a eficiência elevada e atendem às exigências ambientais. Neste sentido, Gupta et al. (2016) investigaram a eficiência dos compostos 11, 12 e 13 (Figura 6) sintetizados a partir de lisina com três diferentes aldeídos em HCl 1 mol L^{-1}.

A escolha destes compostos está relacionada ao fato de poderem ser sintetizados facilmente a partir de produtos disponíveis comercialmente e matérias primas verdes; apresentarem anel aromático, heteroátomos (N, O) e o grupo

funcional -CH=N-, através dos quais adsorvem à superfície metálica. Os testes de perda de massa indicaram eficiências máximas de 93,9 % (Composto 11), 94,7% (Composto 12) e 95,6% (Composto 13), em concentração de 400 mg L^{-1} dos compostos inibidores. A maior eficiência do composto 13 está relacionada à presença do grupo $-N(CH_3)_2$, forte doador de elétrons (GUPTA et al., 2016).

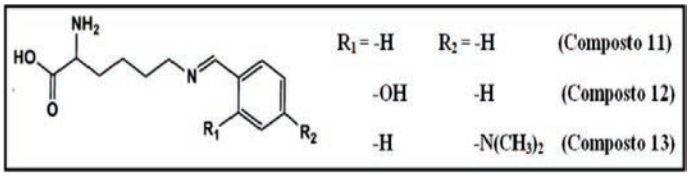

Figura 6. Bases de Schiff sintetizadas a partir do aminoácido lisina e três diferentes aldeídos.

Polímeros

Polímeros naturais apresentam menor custo, são ecologicamente corretos e podem atuar como inibidores de corrosão eficientes. Entre estes, destacam-se os polissacarídeos grafitizados ou modificados, os quais são de fácil síntese e possuem múltiplos sítios, o que acarreta em uma adsorção mais forte em relação às unidades monoméricas.

Desta forma, goma xantana (Composto 14), e um copolímero de acrilamida e goma xantana (Composto 15) foram analisados como inibidores de corrosão para aço carbono em HCl 15% (Figura 7). Os ensaios gravimétricos indicaram eficiências máximas de 90,2% para o composto 14 e 92,79% para o composto 15 na presença de 0,4 g L^{-1} dos inibidores a 25 °C, e até 60 °C as eficiências mantiveram-se próximas a 61% para ambos. Os inibidores adsorvem à superfície metálica principalmente através de pares de elétrons não compartilhados nas moléculas e interações eletrostáticas entre as moléculas do inibidor e a superfície carregada do metal. Assim, a maior parte das moléculas está adsorvida na forma protonada no meio ácido, de modo que o composto 15 está mais protonado do que o composto 14 devido ao grupo acrilamida. Assim, a protonação ajuda o polímero a se adsorver à superfície metálica carregada negativamente de modo mais eficiente (BISWAS , PAL e UDAYABHANU, 2015).

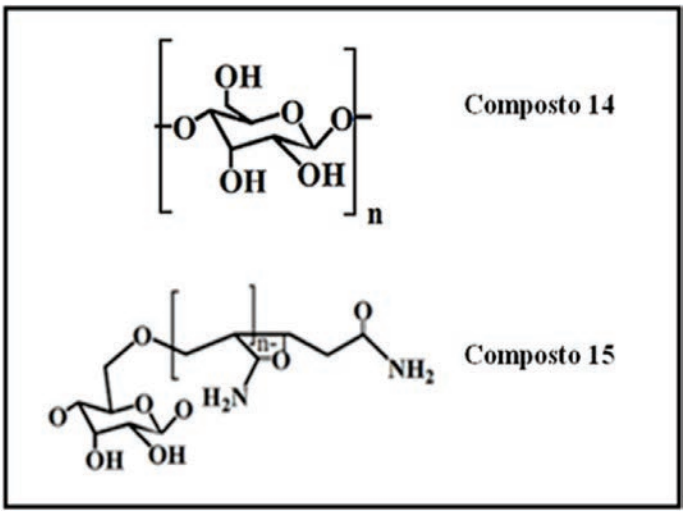

Figura 7. Estruturas da goma xantana (Composto 14) e polímero graftizado de goma xantana e acrilamida (Composto 15).

Um polímero de poliacrilamida com goma guar em diferentes graus de grafitização também foi estudado. Este composto foi avaliado como inibidor em HCl 1 mol L^{-1} por meio de ensaios gravimétricos e eletroquímicos. Os ensaios gravimétricos indicaram que a eficiência aumenta rapidamente após a imersão, mantendo-se em 93% após 5 horas, e 90% até 50 horas de imersão. Somente após 50 horas ocorre redução gradual da eficiência devido à quebra de ligações glicosídicas pela hidrólise em meio ácido, produzindo fragmentos menores, o que resulta em proteção ineficiente da superfície metálica. Além disso, os ensaios eletroquímicos constataram que a eficiência de inibição da goma guar e da poliacrilamida (PAM) isoladas é em torno de 71-75% em 500 mg L^{-1}, porém ao grafitizá-los ocorre um aumento expressivo da eficiência, atingindo valores de 90% após 7,5% de grafitização, e um máximo de 91,4% após 86% de grafitização. Logo, graus de grafitização crescentes influenciam positivamente a eficiência de inibição (ROY et al., 2014).

Fontes alternativas

Uma das fontes alternativas de inibidores de corrosão que tem sido estudada é o lodo de esgoto.

Este apresenta composição química complexa em sua parte sólida, sendo a maior parte composta por proteínas, carboidratos e lipídeos. As proteínas podem ser facilmente biodegradadas em moléculas orgânicas menores, como aminoácidos, em condições específicas. Assim, Su et al. (2014) desenvolveram um método rápido de hidrólise de proteínas presentes no lodo e confirmaram a possibilidade de utilização deste como matéria prima para extrair compostos com potencial inibidor. O método consistiu em ultrassom hidrotérmico com HCl e otimizou as condições de hidrólise, concluindo que o ideal é utilizar 10 mL de HCl, com tempo de hidrólise de 14h a 100 °C em 99,05% de água, obtendo 85,74% de hidrolisado, o qual contém cerca de 16 espécies de aminoácidos distintos. A eficiência máxima obtida deste hidrolisado (0,372 g L^{-1}) foi de 93,5% a 30 °C, e cerca de 80% a 60 °C. A utilização de fontes alternativas deste tipo agrega valor a um resíduo, além de gerar uma fonte potencial de inibidores de baixo custo.

A aplicação de vitaminas no controle da corrosão de metais foi avaliada, sendo reportado o estudo da riboflavina (vitamina B2) na proteção de aço carbono em HCl (1 mol L^{-1}) e H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}). Esta vitamina possui heteroátomos e anéis aromáticos, os quais desempenham papéis importantes na proteção de metais. As eficiências máximas atingidas com este inibidor (1,2 mM) foram de 83,9% em HCl e 71,4% em H_2SO_4, demonstrando seu potencial de aplicação (CHIBIEBERE et al., 2015).

Outra fonte alternativa que tem sido investigada são os medicamentos devido a sua natureza atóxica e ao seu impacto negligenciado no ambiente aquático. Nesse sentido, a literatura relata inúmeros casos de utilização de medicamentos na prevenção de corrosão em diferentes meios eletrolíticos. O potencial de medicamentos antibacterianos como inibidores de corrosão para aço carbono em HCl 1 mol L^{-1} foi estudado por meio de ensaios eletroquímicos. Os medicamentos estudados foram penicilina (Composto 16), ampicilina (Composto 17) e amoxicilina (Composto 18), as quais apresentam estruturas similares, diferindo apenas em dois substituintes, conforme Figura 8 (GOLESTANI, SHAHIDI e GHAZANFARI, 2014).

As eficiências máximas obtidas foram 98,4% (Composto 16), 97,5% (Composto 17) e 93,0% (Composto 18), em concentrações de 10 mM. Como a eficiência do composto 16 é maior, os autores afirmam que seu mecanismo de inibição está relacionado à quimissorção, ocorrendo deslocamento de moléculas de água da superfície do metal, e compartilhamento de elétrons entre heteroátomos e ferro. Já os compostos 17 e 18 sofrem protonação, devido à presença do grupo $-NH_2$, e adsorvem à superfície metálica via cloretos, os quais formam pontes entre a superfície carregada positivamente e os cátions da substância protonada (GOLESTANI, SHAHIDI e GHAZANFARI, 2014).

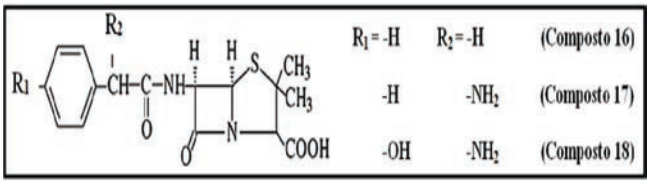

Figura 8. Estruturas dos medicamentos antibacterianas.

Extratos naturais

A utilização de sementes, folhas, frutos e partes aéreas de plantas, como fontes de inibidores verdes se deve à presença de tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos, alcaloides, flavonoides, taninos e compostos policíclicos, os quais possuem certas características estruturais, tais como a presença de heteroátomos, insaturações e elevada densidade eletrônica, permitindo melhor adsorção à superfície metálica (FURTADO, 2017). No entanto, nestas fontes de inibidores há necessidade de alguma etapa de extração a fim de se obter o composto desejado numa forma solúvel ou dispersável em meio aquoso. A Figura 9 demonstra as diversas etapas envolvidas no processamento de diferentes biomassas.

Os processos de extração, de maneira geral, envolvem a secagem prévia do material, seguida de cominuição até obter-se um pó, o qual é submetido a uma extração com metanol, etanol, água destilada, HCl ou H_2SO_4. Após obtenção do extrato, ocorre uma etapa de concentração por rotaevaporação/evaporação. Os métodos variam quanto ao tipo de solvente empregado na extração, temperatura, tempos de secagem e de extração, e proporção pó/solvente.

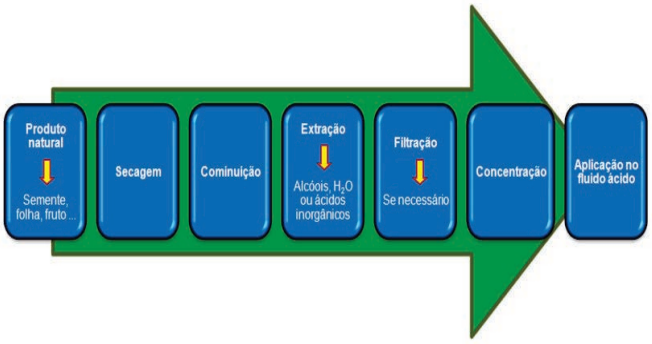

Figura 9. Etapas de processamento para obtenção de extratos inibidores de corrosão.

Alguns trabalhos comparam as eficiências de inibição da corrosão promovida por extratos obtidos com álcool e com água. Em relação ao processo de extração das folhas de *D. cochleata* em metanol e em água, observou-se não só a necessidade do dobro do tempo em agitação em água, mas também diferenças significativas de eficiências de inibição. Assim, a eficiência de inibição do extrato foi influenciada pelo solvente empregado, sendo maior com metanol do que com água (NATHIYA e VAIRAMUTHU, 2016). Isso ocorre pela maior interação e capacidade de solubilização do metanol, o qual interage com os constituintes do extrato, permitindo sua extração.

A Tabela 2 apresenta as biomassas avaliadas como fontes de inibidores de corrosão e as eficiências máximas de inibição obtidas em fluidos ácidos inorgânicos. A maioria desses inibidores apresentam eficiências de inibição elevadas sendo utilizados em concentrações na faixa de 500-4000 mg L^{-1} e em temperaturas de 25 °C a 60 °C.

Tabela 2
Eficiências de inibição de diferentes extratos oriundos de biomassa.

Origem do extrato	Espécie	Procedimento de extração	Fluido ácido*	Eficiência máxima**
Folha (ABDULLATEF, 2015)	*Silene marmarica*	Refluxo na proporção 1:10 g de folha por mL de H_2O por 1 h.	HCl 1 mol L^{-1}	81,8%
Folha (NATHIYA e VAIRAMUTHU, 2016)	*D. cochleata*	Proporção 1:5 g de folha por mL de metanol em agitação por 3 h (Metanol) e 6 h (H_2O).	H_2SO_4 1 mol L^{-1}	95,1% (Metanol) e 71,6% (H_2O)
Folha (PRABAKARAN et al., 2016)	*Ligularia fischeri*	Proporção 1:13 g de folha por mL de metanol até fervura.	HCl 1 mol L^{-1}	92,0%
Folha (MUTHUKRISHNAN et al., 2015)	*Ficus hispida*	Extração por 12 h a 60°C.	HCl 1 mol L^{-1}	87,4%
Folha (ROSE et al., 2016)	*Tabernaemontana divaricata*	Extração por 3 dias em etanol.	HCl 1 mol L^{-1}	95,2%
Folha (BAMMOU et al., 2014)	*Chenopodium Ambrosioides*	Agitação a frio por 24 h em HCl 1 mol L^{-1}	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	92,0%
Folha (ALANEME, OLUSEGUN e ALO, 2016)	*Pennisetum purpureum*	Extração em etanol por 48 h.	HCl 1 mol L^{-1}	95,0%
Folha (PRABAKARAN et al., 2017)	*Aster koraiensis*	Extração em metanol.	H_2SO_4 1 mol L^{-1}	90,5%
Partes aéreas (HU et al., 2015)	*Capsella bursa pastoris* -	Extração em 50% de etanol e ultrassom por 45 min.	HCl 1 mol L^{-1}	95,5%
Partes aéreas (BARAN, CAKIR e YAZICI, 2016)	*Gentiana olivieri*	Extração com metanol.	HCl 0,5 mol L^{-1}	93,7%
Semente (EL-ETRE e ALI, 2016)	*Melia azedarach L*	Refluxo em H_2O a 60°C por 6 h.	HCl 2 mol L^{-1}	95,9%
Casca (ODEWUNMI, UMOREN e GASEM, 2015)	*Citrullus lanatus*	Proporção 1:200 g de casca moída por mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em fervura por 10 min.	HCl 1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	80,7% (HCl) e 79,9% (H_2SO_4)
Casca (UMOREN et al., 2014)	*Cocos nucifera*	Extração em metanol (48 h) e H_2O (72 h).	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	94,3% (Metanol) e 41,7% (H_2O)
Casca (MOBIN e RIZVI, 2017)	*Plantago*	Extração em H_2O por 48 h por poucos minutos.	HCl 1 mol L^{-1}	94,4%
Pétalas (MOURYA, BANERJEE e SINGH, 2014)	*Tagetes erecta*	Extração em 40% de etanol.	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	96,3%
Fruto (SINGH, GUPTA e GUPTA, 2015)	*Litchi chinensis*	Refluxo na proporção 1:10 g de fruto por mL de H_2O por 4 h.	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	97,8%

*Tipo de fluido ácido para o teste de eficiência de corrosão.
**Calculadas a partir de ensaios gravimétricos e/ou eletroquímicos.

Características estruturais dos compostos

A Figura 10 fornece o percentual dos diferentes tipos de compostos orgânicos obtidos de biomassas. Percebe-se que mais de 50% das moléculas contêm N e/ou O, sendo que 31,34% destas também são aromáticas. Além disso, apenas 8,96% possuem heteroátomos de Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e anel aromático. Tais heteroátomos são responsáveis pela proteção da superfície metálica e possuem a seguinte ordem de eficiência: O < N < S < P (NEGM, YOUSEF e TAWFIK, 2013).

Dentre os compostos nitrogenados, oxigenados e aromáticos (31,34%), 64,3% correspondem a moléculas *tailor made*, enquanto 23,8% são obtidos diretamente dos extratos. Além disso, 92,8% deste grupo apresentam eficiências superiores a 85%, indicando a efetividade na proteção do aço carbono em meio ácido, sendo mais de 50% empregados em concentrações de até 500 mg L^{-1}. Dentre os

compostos que além destas características estruturais também apresentam enxofre (8,96%), todos são *tailor made*, o que corrobora com a importância da síntese no desenvolvimento de moléculas com múltiplos sítios de ancoragem. Já dentre os compostos apenas oxigenados (13,43%), 88,2% destes são provenientes diretamente de extratos e produtos naturais, sendo 70,6% empregados em concentrações acima de 1000 mg L^{-1}. As moléculas encontradas nos extratos de plantas, sementes, óleos e frutos, de modo geral, não possuem tantos sítios responsáveis pela doação de elétrons e adsorção à superfície metálica, demandando concentrações elevadas de uso para atingir eficiências comparáveis as dos compostos *tailor made*.

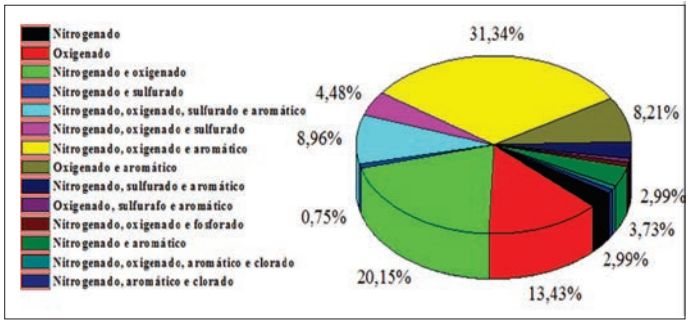

Figura 10. Classificação dos compostos quanto ao tipo de heteroátomos e aromaticidade.

Concentração do inibidor e temperatura empregados em ensaios gravimétricos

Os artigos também foram avaliados quanto a concentração utilizada de inibidor no fluido ácido. A partir da Figura 11, constata-se que cerca de 75% dos trabalhos avaliados empregam concentrações de até 600 mg L^{-1}. Essa informação corrobora a definição de inibidores, ou seja, substâncias que aplicadas em baixas concentrações retardam o processo corrosivo (GENTIL, 2011).

Entretanto, alguns trabalhos empregam as concentrações em %v/v, representando uma concentração muito mais elevada do inibidor no fluido ácido, como por exemplo, o emprego de um medicamento nas concentrações de 1 a 11%v/v, obtendo eficiência máxima de 94,76% em 9%v/v (GEETHAMANI e KASTHURI, 2016); extrato da semente de *Hunteria umbellata* com eficiência máxima de 98% em 5%v/v (CHIBIEBERE et al., 2015); extrato de folha de *Phyllanthus amarus* com eficiência máxima de 94% em 4%v/v (ANUPAMA, RAMYA e JOSEPH, 2016); extrato de bagaço de uva com eficiência máxima de 97% em 2%v/v (ROCHA et al., 2012); extrato de *Acacia tortilis* com eficiência máxima de 93% em 10%v/v (SULEIMAN, ABDULWAHAB e AWE, 2016); extrato de gengibre (0,01 - 5%v/v), obtendo 89% de eficiência em 5% v/v (EL-SABBAH et al., 2015); e, extrato da folha *Morus nigra L.* com eficiência máxima de 84% em 10%v/v (ALKAIS e EDRAH, 2016).

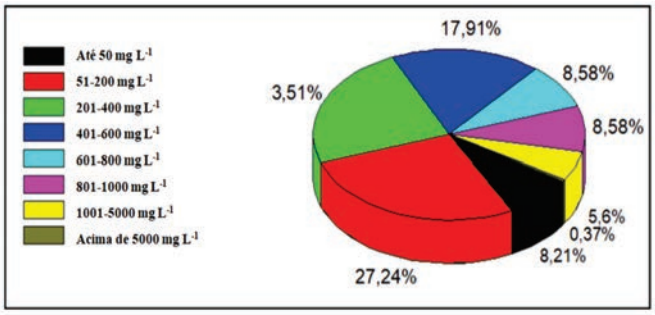

Figura 11. Classificação dos artigos científicos quanto à concentração do inibidor.

Em relação às condições de temperatura (Figura 12), verificou-se que 88% dos trabalhos empregam condições que variam da temperatura ambiente até 60 °C, enquanto apenas 12% avalia a eficiência dos inibidores em temperaturas mais elevadas (61-100 °C). Isto se deve ao fato de que a eficiência de inibição de muitos extratos naturais reduz com o aumento da temperatura devido à degradação de complexos fitoquímicos.

Com relação aos ambientes de alta temperatura, podem-se citar as operações de acidificação de poços de petróleo, as quais empregam fluidos ácidos para aumentar a permeabilidade dos poços. A ação combinada de ambiente ácido com altas temperaturas compromete estruturas metálicas, sendo necessário o uso de

inibidores de corrosão (FINSGAR e JACKSON, 2014). Assim, este é um exemplo onde são necessárias pesquisas quanto ao desenvolvimento de inibidores verdes para temperaturas acima de 60 °C.

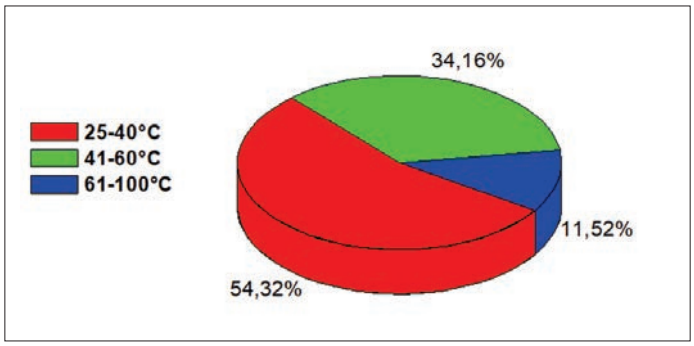

Figura 12. Classificação dos artigos científicos quanto à temperatura empregada nos ensaios gravimétricos.

Intensificadores e surfactantes

Devido à redução de eficiência de inibição com o aumento da temperatura, limitando a aplicação em determinadas operações, íons haletos, surfactantes, solventes e polímeros têm recebido atenção pelo uso como intensificadores, com o intuito de melhorar o desempenho dos inibidores (ITUEN et al., 2016).

Neste sentido, o potencial de inibição do extrato de *Pennisetum purpureum* isolado e combinado com os intensificadores KI e NH_4Cl em HCl 3,5% foi investigado. As eficiências máximas obtidas foram de 83,5% para o extrato, 88,3% para o extrato com NH_4Cl, e 94,9% para extrato com KI a 30 °C. Mesmo com a elevação da temperatura, a formulação com KI manteve eficiências de 88,9% a 60°C, e 57,6% a 90 °C, enquanto o extrato isolado atingiu 67,2% (60 °C) e 19,3% (90 °C) (ITUEN et al., 2016).

O efeito sinérgico dos íons haletos pode ser avaliado pela equação 1, proposta por Amaraki e Hackermann, onde I_i é a eficiência de inibição do extrato sozinho, I_a é a eficiência do aditivo, e I_{i+a} é a eficiência da blenda. Se SP for maior que o valor unitário, há efeito sinérgico; e se for menor, o efeito é antagônico (FINSGAR e JACKSON, 2014). Assim, tanto para a blenda com NH_4Cl quanto com KI, os valores foram superiores a uma unidade, o que comprova o caráter sinérgico.

$$SP = \frac{1 - (I_i + I_a)}{1 - (I_{i+a})}$$

O efeito sinérgico de intensificadores inorgânicos com extrato de folhas *Morus alba pendula* em HCl 1 mol L^{-1} também foi avaliado. A eficiência máxima obtida a 25 °C foi 93% (0,4 g L^{-1} de extrato), porém ao combinar com KI (5 a 10 Mm), obteve-se 96% de eficiência (10 mM KI) (JOKAR, FARAHANI e RAMEZANZADEH, 2016).

O uso de extrato de folhas *Eleusine aegyptiaca* e *Croton rottleri* como inibidores de corrosão em HCl 1 mol L^{-1} também foi estudado. As eficiências máximas obtidas para *E. aegyptiaca* e *C. rottleri* foram de 91,3% e 94,5% (2400 mg L^{-1}) a 25 °C, respectivamente. A fim de melhorar a eficiência e diversificar a aplicação do inibidor, foi avaliado o efeito sinérgico com KX (KCl, KBr ou KI) empregando ensaios gravimétricos. A adição de baixa concentração de haletos (1 e 5 mg L^{-1}) mostrou uma eficiência inferior a relatada anteriormente para os dois extratos. No entanto, ao aumentar a concentração para 15 mg L^{-1}, a eficiência do extrato de *E. aegyptiaca* passou de 91,3% para 96,9% com KCl, 97,4% com KBr e 98,1% com KI; enquanto para o extrato de *C. rottleri*, a eficiência aumentou de 94,5% para 97,2% em KCl, 98% em KBr, e 98,9% em KI. Isso indica que existem alguns intensificadores disponíveis e efetivos no aumento da eficiência, e dependendo do inibidor, existe uma concentração ideal para cada intensificador (RAJESWARI et al., 2014).

CONCLUSÃO

O potencial e a importância do uso de biomassa para obtenção de insumos químicos renováveis para

aplicação como inibidores de corrosão são evidentes, cabendo o estabelecimento de rotas químicas e métodos de processamento que viabilizem esse aproveitamento. A diversificação de produtos que podem ser obtidos de diferentes fontes renováveis é imensurável, e devido à complexidade das diferentes matrizes, os compostos extraídos possuem as características estruturais necessárias para aplicação direta como inibidores. Após isolados os compostos de fontes renováveis, é possível ainda, obter estruturas moleculares mais complexas por conversão química, possibilitando melhor adsorção na superfície a ser protegida. Nos casos onde a eficiência de inibição da corrosão é severamente afetada por elevações na temperatura, pode-se empregar coadjuvantes como intensificadores (haletos ou outros compostos) e surfactantes melhorando o desempenho destes aditivos. A utilização destas biomassas para tal aplicação certamente impactará de forma positiva a indústria química e o setor de agronegócio, repercutindo em grandes benefícios para a sociedade e principalmente para o meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de mestrado de L. B. Furtado.

REFERÊNCIAS

ABDULLATEF, O. A., Kinetics and thermodynamics of the dissolution of steel in 1 mol L^{-1} hydrochloric acid solution in the presence of *Silene Marmarica* as environmentally friendly corrosion inhibitor. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 505-511, 2015.

ADEWUYI, A., GÖPFERT, A., WOLFF, T. Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus*seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 439-449, 2014.

ALANEME, K. K., OLUSEGUN, S. J., ALO, A. W., Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 1069-1076,2016.

ALKAIS, A. R.; EDRAH, S. M. The corrosion inhibition of mild steel in acid solutions media by adsorption of leaves of *Morus nigra* L. from Libya. **International Journal of Science and Research**, v. 5, n. 4, p. 730-734, 2016.

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

ANUPAMA, K. K.; RAMYA, K.; JOSEPH. Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE). **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 146-155, 2016.

BAMMOU, L. et al. Corrosion inhibition of steel in sulfuric acid solution by the *Chenopodium ambrosioides* extracts. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 16, p. 83-90, 2014.

BARAN, E., CAKIR, A., YAZICI, B., Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. **Arabian Journal of Chemistry** (2016), http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.008.

BISWAS, A.; PAL, S.; UDAYABHANU, G. Experimental and theoretical studies of xanthum gum and its graftco-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 173-183, 2015.

CHEVALIER, M. et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extracts from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. **Electrochimica Acta**, v. 131, p. 96-105, 2014.

CHIBIEBERE, M. A.; OGUZIE, E. E.; LIU, L.; LI, Y.; WANG, F. Adsorption and corrosion inhibiting effect of riboflavin on Q235 mild steel corrosion in acidic environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 95-104, 2015.

EL-ETRE, A. Y., ALI, A. I. A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol L^{-1} hydrochloric acid solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 373-380, 2017.

EL-SABBAH, M. M. B. et al. Aqueous extract of Ginger as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 6, p. 1502-1507, 2015.

FINSGAR, M.; J. JACKSON. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, n. 86, p. 17-41, 2014.

FOUDA, A. S. et al. Evaluation of 4-amidinophenyl-2,2′-bithiophene and its aza-analogue as novel corrosion inhibitors for CS in acidic media: Experimental and theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 372-388, 2017.

FURTADO L. B. Desenvolvimento de inibidores verdes a base de alquilfenóis para aplicação em fluidos de acidificação para poços de petróleo. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2017.

GECE, G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 3873-3898, 2011.

GEETHAMANI, P.; KASTHURI, P. K. The inhibitory action of expired asthalin drug on the corrosion of mild steel in acidic media: A comparative study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 490-499, 2016.

GENTIL, V. *Corrosão*, Editora Guanabara, edição de 2011.

GOLESTANI, GH.; SHAHIDI, M.; GHAZANFARI, D. Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution. **Applied Surface Science**, v. 308, p. 347-362, 2014.

GUPTA, N. K.; VERMA, C.; QURAISHI, M. A.; MUKHERJEE, A. K. Schiff´s bases derived from L-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 47-57, 2016.

HU, K. et al. Effect of novel cytosine-L-alanine derivate based corrosion inhibitor on steel surface in acidic solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 109-117, 2016.

HU, Q., QIU, Y., ZHANG, G., GUO, X. Capsella bursa-pastoris extract as an eco-friendly inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steels in 1 mol L^{-1} hydrochloric acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1408-1415, 2015.

ITUEN, E.; JAMES, A.; AKARANTA, O.; SUN, S. Eco-friendly corrosion inhibitor from *Pennisetum purpureum* biomass and synergistic intensifiers for mild steel. **Chinese Journal of Chemical Engineering** (2016), http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.028.

JOKAR, M.; FARAHANI, T. S.; RAMEZANZADEH, B. *J.* Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 436-452, 2016.

MCCAFFERTY, E. Em *Introduction to corrosion science*; Howell K., Ed. Springer, Alexandria, USA, 2009, cap. 2.

MOBIN, M., RIZVI, M. Polysaccharide from *Plantago* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. **Carbohydrate Polymers,** v. 160, p. 172-183, 2017.

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

MUTHUKRISHNAN, P., PRAKASH, P., JEYAPRABHA, B., SHANKAR, K. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as

a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. **Arabian Journal of Chemistry** (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.09.005.

NATHIYA, R. S., VAIRAMUTHU, R. Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminum in 1 M H_2SO_4. **Egyptian Journal of Petroleum** (2016), http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.002.

NEGM, N. A., YOUSEF, M. A., TAWFIK, S. M. Impact of synthesized and natural compounds in corrosion inhibition of carbon steel and aluminum in acidic media. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 3, n. 1, 2013.

ODEWUNMI, N. A., UMOREN, S. A., GASEM, Z. M. Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 286-296, 2015.

PRABAKARAN, M. et al. *Aster koraiensis* as nontoxic corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, p. 235-242, 2017.

PRABAKARAN, M. et al. Highly efficient *Lingularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 553-562, 2016.

RAJESWARI, V. et al. Corrosion inhibition of *Eleusine aegyptiaca* and *Croton rottleri* leaf extracts on cast iron surface in 1 M HCl medium. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 537-545, 2014.

ROCHA, J. C. et al. Grape pomace extracts as Green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11941-11956, 2012.

ROSE, K., KIM, B., RAJAGOPAL, K., ARUMUGAM, S., DEVARAYAN, K. Surface protection of steel in acidic medium by *Tabernae Montana divaricata* extract: Physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 111-116, 2016.

ROY, P.; KARFA, P.; ADHIKARI, U.; SUKUL, D. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism. **Corrosion Science**, v. 88, p. 246-253, 2014.

SARANYA, J. et al. N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 42-52, 2016.

SCIENCE DIRECT. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/. Acesso em 07, Dez., 2018.

SINGH, M. R., GUPTA, P., GUPTA, K., The litchi (Litchi Chinensis) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H_2SO_4 solution. **Arabian Journal of Chemistry** (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.002.

SINGH, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAISHI, M. A. A novel quinoline derivates as Green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM and XPS studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 164-173, 2016.

SU, W. et al. A new insight into resource recovery of excess sewage sludge: Feasibility of extracting mixed amino acids as an environment-friendly corrosion inhibitor for industrial pickling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 38-45, 2014.

SULEIMAN, I. Y.; ABDULWAHAB, M.; AWE, F. E. A study of the green corrosion inhibition of *Acacia tortilis* extract on mild steel sulphuric acid environment. **Journal of advanced electrochemistry***, v. 2, n. 1, p. 50-55, 2016.*

TIU, B. D. B., ADVINCULA, R. C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. **Reactive and Functional Polymers**, v. 95, p. 25-45, 2015.

TORRES, V. V. et al. Study of thioureas derivates synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 79, p. 108-118, 2014.

UMOREN, S. A. et al. Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1048-1060, 2014.

UMOREN, S. A. Polypropylene glycol: A novel corrosion inhibitor for X 60 pipeline steel in 15% HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 946-958, 2016.

UMOREN, S. A., EDUOK, U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 140, p. 314-341, 2016.

VERMA, C. et al. A 3-amino alkylated índoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 647-660, 2016.

VERMA, C.; SINGH, P.; QURAISHI, M. A. A thermodynamical, electrochemical and surface investigation of Bis (indolyl) methanes as green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences** (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2015.04.003.