

Artigo

Efeito Inibitório do Extrato de *Piper Nigrum* L. sobre a Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido**Assis, B. V. R.; Meira, F. O.; Pina, V. G. S. S.; Andrade, G. F.; Cotrim, B. A.; Resende, G. O.; D'Elia, E.; Souza, F. C.****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (5), 1830-1840. Data de publicação na Web: 23 de julho de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Inhibitory Effect of *Piper Nigrum* L. Extract on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media**

Abstract: Corrosion inhibitors have been used to preserve the integrity of metal components of plant facilities under severe corrosive conditions that would lead to failure or reduction of the operating cycle of essential units. These include risers, columns, wells, pipelines, pressure vessels and distillation towers structures. Several compound classes have been studied as corrosion inhibitors for metallic materials. In special, organic compounds have been tested and applied industrially as corrosion inhibitors due to their low toxicity. Taking into account recent recommendations for eliminating the use of toxic inorganic inhibitors there was a significant increase in studies on the use of natural products as corrosion inhibitors. Natural products are considered environmentally suitable corrosion inhibitors for use on a large scale. Recent studies have shown that black pepper extract is rich in a mixture of alkaloids substances that have excellent anti-corrosion properties in acid conditions. The aim of this study was to investigate the carbon steel corrosion inhibition efficiency of black pepper crude extract and purified piperine (major alkaloid present in the extract) in highly corrosive environment by weight loss measurements. For this reason, weight loss tests were carried out to study the inhibition efficiency. The inhibition efficiencies of different concentrations of the black pepper crude extract was higher than the efficiencies of the same concentrations of pure piperine. The efficiencies were about 97 % for the crude extract and 70 % for the pure piperine.

Keywords: Corrosion inhibitor; natural product; mild steel; green inhibitor.

Resumo

Os inibidores de corrosão são usados para preservar a integridade dos componentes metálicos de instalações sob condições severas de corrosão, que levariam à falha ou redução do ciclo operacional de equipamentos essenciais tais como *risers*, colunas e estrutura de poços, dutos, torres de destilação e vasos de pressão. Diversas substâncias químicas vêm sendo estudadas para atuarem como inibidores de corrosão de materiais metálicos. Compostos orgânicos são testados e aplicados industrialmente como inibidores de corrosão devido a sua menor toxicidade. Devido a recentes recomendações para a eliminação do uso de inibidores inorgânicos tóxicos houve um aumento significativo nos estudos sobre o uso de produtos naturais como inibidores de corrosão. Os produtos naturais são considerados inibidores de corrosão ecologicamente adequados para o uso em grande escala. Estudos recentes mostraram que o extrato da pimenta é rico em uma mistura de alcaloides que apresentam excelentes propriedades anticorrosivas em meio ácido. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar a eficiência de inibição do extrato bruto da pimenta negra e da piperina, principal constituinte deste extrato, na corrosão do aço carbono em meio altamente corrosivo a partir de ensaios gravimétricos. Para isso, ensaios de perda de massa foram realizados para o estudo de eficiência de inibição. Como resultado, foi constatado que as eficiências de inibição das diversas concentrações de extrato bruto como inibidor foi maior que as eficiências de inibição das mesmas concentrações de piperina pura como inibidor. As eficiências foram de 97 % do extrato bruto e 70 % da piperina pura.

Palavras-chave: Inibidor de corrosão; produto natural; aço carbono; inibidor verde.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus São Gonçalo, Rua Dr. José Augusto Pereira dos Santos, s/n^o, Neves, CEP 24425-005, São Gonçalo-RJ, Brasil.

✉ flavia.souza@ifrj.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150105](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150105)

Efeito Inibitório do Extrato de *Piper Nigrum* L. sobre a Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido

Beatriz V. R. de Assis,^a Flaviana O. Meira,^a Vitória G. S. S. Pina,^a Gabriel F. de Andrade,^b Bruno A. Cotrim,^b Gabriel O. de Resende,^b Eliane D'Elia,^c Flávia C. de Souza^{a,*}

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus São Gonçalo, Rua Dr. José Augusto Pereira dos Santos, s/n^o., Neves, CEP 24425-005, São Gonçalo-RJ, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus Rio de Janeiro, Rua Senador Furtado, 121, Maracanã, CEP 20270-021, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, laboratório 634A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* flavia.souza@ifrj.edu.br

Recebido em 3 de junho de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Preparo do extrato bruto da pimenta negra

2.2. Obtenção da piperina

2.3. Ensaio gravimétricos

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito de inibição da corrosão

3.2. Avaliação do efeito inibitório por perda de massa

4. Conclusão

1. Introdução

Inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando adicionadas em concentrações adequadas ao meio corrosivo, evitam, previnem ou impedem o desenvolvimento das reações corrosivas, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. Eles são utilizados nos mais

diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino, na produção propriamente dita de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração.^{1,2}

Diversas substâncias químicas estão sendo estudadas para atuarem como inibidores de

corrosão de materiais metálicos.³⁻⁵ Compostos orgânicos têm sido testados e aplicados industrialmente como inibidores de corrosão. Nas últimas décadas, as pesquisas na área de corrosão estão sendo direcionadas por meio de prioridades de custo, eficiência e aos gastos relacionados às questões ambientais. Devido a recentes recomendações para a eliminação do uso de inibidores inorgânicos tóxicos houve um aumento significativo nos estudos de compostos orgânicos como substitutos por serem compostos de menor toxicidade.⁶

A maioria dos inibidores de corrosão eficazes são compostos orgânicos que contêm principalmente os átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio, heterocíclicos e elétrons π na sua estrutura.^{7,8} Apesar do grande número de inibidores orgânicos confirmados como sendo adequados para inibir a corrosão em aço carbono, há sempre a necessidade de desenvolvimento de novos inibidores de corrosão orgânicos. Além disso, a maioria destes inibidores são tóxicos para o meio ambiente.

Muitos estudos estão sendo realizados com produtos naturais como inibidores de corrosão, sendo a busca por este tipo de inibidor de fonte natural e não tóxica muito recomendada.⁹⁻¹⁵ Esses inibidores verdes são materiais de fonte biodegradável e renovável.

Consideram-se inibidores de corrosão verdes os compostos orgânicos naturais que são sintetizados ou extraídos de ervas aromáticas, especiarias ou plantas medicinais. A maioria dos inibidores de corrosão verdes são obtidos a partir de extratos de plantas com etanol, metanol ou formaldeído.¹⁶ Exemplos de inibidores de corrosão verdes são: ácido ascórbico, ácido succínico, triptamina, cafeína e outros extratos de produtos naturais.¹⁷⁻²⁵

Estudos recentes mostraram que extrato de poejo, eucalipto, jojoba, artemísia, lavanda, eugenol e acetileugenol, pulegona e limoneno foram considerados inibidores de corrosão eficientes para aço carbono em meio ácido. Neste artigo, foi escolhido estudar o extrato de pimenta negra como inibidor de corrosão.^{21,26-34}

O extrato de pimenta negra (*Piper nigrum* fem. Piperaceae) é uma rica fonte de alcaloide como a piperina (1-piperillopiperidina) e de traços de outros alcaloides como a piperidina, piperetina e piperanina.³⁵

A piperina é uma amida natural presente em diferentes espécies do gênero *Piper*, estando mais abundante nos frutos de *Piper nigrum*, conhecido popularmente no Brasil como pimenta do reino ou pimenta negra.³⁶ A composição química do fruto de *Piper nigrum* vem incentivando muitos estudos científicos. O primeiro trabalho que descreve o isolamento da piperina de frutos de *Piper nigrum* foi publicado em 1819 pelo químico e físico dinamarquês Hans Christian Oersted.³⁷ Posteriormente, foi realizada a determinação estrutural desta amida natural, como sendo a *N*-[5-(1,3-benzodioxola-4-il-1-oxo-penta-2*E*,4*E*-dienil)]-piperidina (Figura 1).³⁸ Outras amidas também foram isoladas de frutos de *Piper nigrum*, porém em menores concentrações.^{36,37}

Seguindo um procedimento adaptado para a obtenção do extrato da pimenta negra e posterior isolamento da piperina pura, a primeira etapa do presente trabalho foi a extração dos alcaloides do fruto de *Piper nigrum*. Em seguida, um estudo comparativo da ação inibitória do extrato bruto de pimenta negra e da piperina sobre a corrosão do aço carbono 1020 frente ao meio de HCl 1 mol L⁻¹ foi realizado por meio de ensaios gravimétricos de perda de massa.^{39,40}

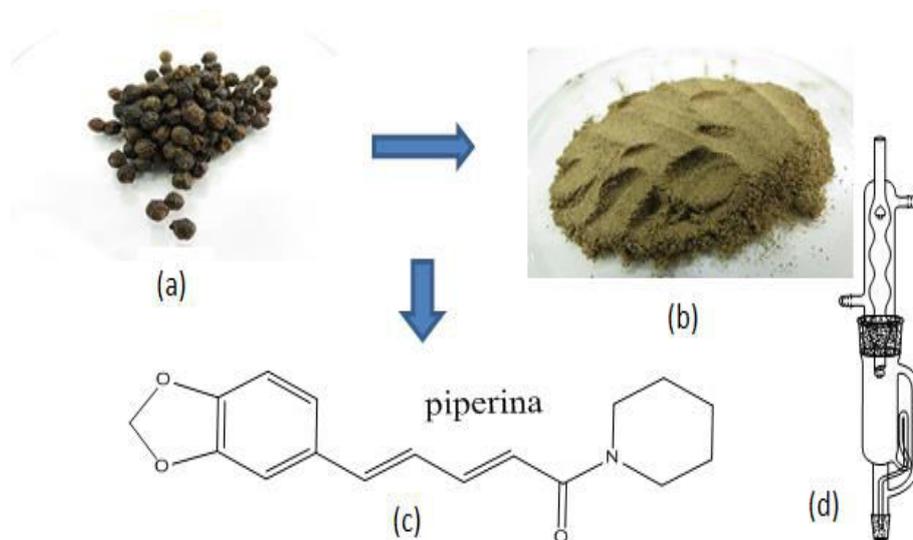


Figura 1. (a) Frutos frescos de *Piper nigrum*; (b) Frutos moídos de *Piper nigrum*; (c) Estrutura da amida natural piperina; (d) aparelhagem utilizada na extração de Soxhlet

2. Experimental

2.1. Preparo do Extrato Bruto da Pimenta Negra

Os compostos com potencial efeito anticorrosivo foram extraídos da pimenta negra com o uso de sistema de extrator de Soxhlet de 1 L. Foi utilizado como solvente 1,5 L de álcool etílico 95 % (v/v) que permaneceu sob aquecimento a 100 °C durante 12 h. Foram realizadas 2 extrações com esse mesmo volume de etanol, cada uma com 200 gramas de pimenta do reino moída, capacidade máxima suportada pelo extrator. O extrato bruto final foi concentrado em evaporador rotatório e, posteriormente, levado a 100 mL em balão volumétrico, resultando em uma concentração final de 4 g mL⁻¹ de extrato alcoólico de pimenta do reino. O etanol do extrato foi removido em rotaevaporador e o concentrado obtido foi avaliado com relação ao seu potencial de inibição da corrosão de aço carbono frente a um meio altamente corrosivo.

2.2. Obtenção da Piperina

A piperina foi isolada a partir dos frutos secos e moídos de *Piper nigrum*, por meio de uma adaptação realizada sobre metodologia descrita originalmente por IKAN (1991).⁴¹

Inicialmente, o extrato alcoólico foi obtido de 400 gramas de pimenta do reino por meio do procedimento descrito no item 2.1 deste trabalho. Após a concentração deste extrato em evaporador rotatório, foram adicionados 400 mL de solução alcoólica de KOH 10 % (m/v). Dessa maneira, os taninos e demais materiais fenólicos – contaminantes do meio – foram precipitados na forma dos seus respectivos sais de potássio. Após a filtração do precipitado, foi adicionada água destilada ao sobrenadante. Essa solução foi deixada em repouso por 72 h, até a precipitação de um sólido amarelo. Este foi filtrado, lavado com água e com éter etílico a 10 °C. O sólido foi caracterizado por RMN ¹H (¹H RMN (90 MHz, CDCl₃) δ 1,71 (m, 3 H); 3,66 (m, 2 H); 6,05 (s, 2 H); 6,46-6,62 (d, J=14,58 MHz, 1 H); 6,80-7,01 (m, 5 H); 7,43 (m, 1 H)); RMN ¹³C (¹³C RMN (22,5 MHz, CDCl₃) δ 24,30; 25,50; 26,10; 42,83; 46,42; 100,96; 105,32; 108,09; 119,82; 122,12; 125,04; 130,64; 137,79; 142,05; 147,86; 165,01), FT-IV (KBr):

3009, 2940, 2862, 1632, 1611, 1580, 1490, 945, 925 cm⁻¹) e ponto de fusão (PF: 125-126 °C). Os resultados foram compatíveis com os descritos na literatura para a piperina.⁴¹ A piperina pura foi obtida com rendimento de aproximadamente 4,1 % em relação à pimenta bruta moída.

2.3. Avaliação da eficiência de inibição da corrosão

Os ensaios gravimétricos são muito úteis na avaliação dos processos de corrosão e incrustação sendo que em muitos sistemas estes fenômenos ocorrem simultaneamente. Para o estudo de eficiência de inibição dos inibidores: extrato de pimenta negra e piperina foram realizados ensaios de medidas de perda de massa.^{39,40}

O corpo de prova foi preparado com aço-

carbono ASTM 1020, cuja composição química nominal é indicada na Tabela 1.

Os corpos de prova foram mecanicamente cortados em dimensões de 3,0 cm × 1,0 cm × 1,0 cm e polidos com lixas d'água de diferentes granulometrias (320, 400, 600, e 1000 mesh). As peças metálicas foram lavadas com água bidestilada, desengorduradas com acetona e secas ao ar. Os corpos de prova foram imersos em uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, em ausência e presença de diferentes concentrações dos inibidores de corrosão (concentrado do extrato bruto alcóolico ou solução alcóolica de piperina) por um período de 24 h. Cada medida foi realizada em triplicata. Após o período de imersão, os corpos de prova foram removidos da solução, rinsados com água destilada e acetona, secos ao ar quente e estocados no dessecador até sua pesagem.^{39,40}

Tabela 1. Composição química do aço-carbono ASTM 1020

% em massa	C	Mn	P, máx	S, máx
	0,17-0,24	0,3-0,6	0,04	0,05

A perda de massa foi realizada por ensaios gravimétricos usando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. A eficiência de inibição (E.I.) foi obtida utilizando a equação 1.

$$E. I. = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde W_0 e W são as taxas de corrosão dos corpos de prova durante a imersão em solução ácida, na ausência e presença dos inibidores de corrosão estudados, respectivamente.

A taxa de corrosão (W) para cada concentração estudada do extrato bruto de pimenta e piperina foi calculada a partir da equação 2.

$$W = \frac{K\Delta m}{At\rho} \quad \text{Equação 2}$$

onde K é uma constante ($3,45 \times 10^6$), Δm é a perda de massa (em g), A é a área superficial do corpo de prova (em cm²), ρ é a massa específica do aço carbono ($7,86 \text{ g cm}^{-3}$) e t é o período de exposição do corpo de prova (em h).

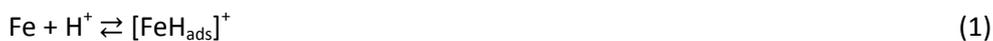
3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito de Inibição da corrosão

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, em que o metal está em contato com um eletrólito, ocorrendo reações

anódicas e catódicas. Essas reações geralmente acontecem na presença de água e, na maioria das vezes, em temperatura ambiente. O mecanismo geral descrito para a

corrosão do aço carbono em meio ácido ocorre em algumas etapas. Em meio ácido, o ferro metálico do aço carbono reage com o ácido, gerando o íon Fe^{2+} e gás hidrogênio:⁴²



A adsorção das moléculas presentes nos inibidores sobre a superfície metálica pode ser física ou química. Para a adsorção física do inibidor sobre o metal, devem ser consideradas interações relativamente fracas como dipolo-dipolo, enquanto que a adsorção química ocorre pelo compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do inibidor e a superfície metálica.

3.2. Avaliação do efeito inibitório por perda de massa

A corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de diferentes concentrações dos

inibidores foi estudada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por ensaios gravimétricos de perda de massa. Não foi verificada nenhuma corrosão localizada nos ensaios gravimétricos realizados, indicando que trata-se de corrosão uniforme. A tabela 2 apresenta os valores de eficiência de inibição para diferentes concentrações do extrato bruto de pimenta e da piperina, assim como as respectivas taxas de corrosão.

Podemos observar na Tabela 2 que a introdução do extrato bruto de pimenta ou de piperina ao meio ácido causou uma redução da taxa de corrosão do aço carbono. Essa redução é mais expressiva na adição do extrato. Isso pode ser explicado pela adsorção dos compostos inibidores na superfície do metal.

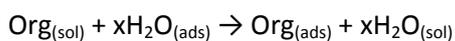
Tabela 2. Eficiência de Inibição para o aço carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L^{-1} , na presença de diferentes concentrações dos produtos naturais

Extrato bruto				Piperina			
Concentração	Eficiência de Inibição	Taxa de Corrosão		Concentração	Eficiência de Inibição	Taxa de Corrosão	
Branco	-	312 mpy	7,8 mm/ano	Branco	-	312 mpy	7,8 mm/ano
1000 mg L^{-1}	96 %	12 mpy	0,3 mm/ano	60 mg L^{-1}	57 %	135 mpy	3,4 mm/ano
2000 mg L^{-1}	97 %	10 mpy	0,3 mm/ano	120 mg L^{-1}	61 %	122 mpy	3,1 mm/ano
3000 mg L^{-1}	97 %	10 mpy	0,3 mm/ano	180 mg L^{-1}	72 %	87 mpy	2,2 mm/ano
4000 mg L^{-1}	97 %	9 mpy	0,2 mm/ano	240 mg L^{-1}	65 %	111 mpy	2,8 mm/ano
5000 mg L^{-1}	97 %	8 mpy	0,2 mm/ano	300 mg L^{-1}	61 %	123 mpy	3,1 mm/ano
6000 mg L^{-1}	97 %	8 mpy	0,2 mm/ano	360 mg L^{-1}	70 %	94 mpy	2,4 mm/ano

Um inibidor de corrosão precisa ser eficiente na proteção do aço carbono, garantindo um valor limite de taxa de corrosão que não implique em dano significativo aos componentes metálicos que integram a estrutura do poço. Um valor limite sugerido na literatura como satisfatório para a taxa de corrosão do aço-carbono, em caso de corrosão uniforme, situa-se em torno de 0,5 mm/ano.⁴³ Os valores de taxa de corrosão obtidos na presença do extrato bruto da pimenta praticamente não ultrapassaram o valor limite de 0,3 mm/ano, mostrando que o produto natural utilizado como inibidor verde é adequado.

Para realizar uma comparação do extrato bruto da pimenta com a piperina, levou-se em consideração que a piperina corresponde a 6 % da composição de tudo que se pode extrair da pimenta. Com essa correlação, concentrações de piperina foram calculadas de maneira proporcional. Os valores de eficiência de inibição obtidos na presença de extrato bruto são significativamente maiores que na presença de piperina (se comparada na mesma concentração de piperina no extrato bruto). A partir destes resultados é possível concluir que a eficiência de inibição do extrato bruto não pode ser explicada pela ação única da piperina. Outros compostos podem estar realizando um efeito sinérgico na inibição.

A interação entre o inibidor natural e a superfície do aço pode ser descrita pela adsorção isotérmica. Durante a inibição da corrosão dos metais, as moléculas do solvente podem também ser adsorvidas na interface metal/solução. Assim, a adsorção das moléculas do inibidor orgânico, vindas da solução aquosa, pode ser considerada como um quase processo de substituição entre os compostos orgânicos na fase aquosa [Org_(sol)] e as moléculas de água na superfície do eletrodo [H₂O_(ads)]:



em que x é o número de moléculas de água substituídas por um inibidor orgânico.

Para descrever o mecanismo de inibição, valores do grau de recobrimento (θ) da superfície do aço carbono foram calculados para cada concentração de piperina. A partir desses valores do grau de recobrimento, foram ajustadas várias isotermas incluindo Temkin, Freundlich e Langmuir. O melhor ajuste obtido foi para isoterma de Langmuir, que segue a equação 3:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Equação 3}$$

onde C é a concentração do inibidor (em mol L⁻¹), θ é grau de recobrimento e K é a constante de equilíbrio de adsorção.

Em relação à ação da piperina, a partir dos dados experimentais do grau de recobrimento para cada concentração foi possível obter um gráfico C/ θ versus C em que o ajuste da reta da isoterma de adsorção de Langmuir está apresentado na Figura 2.

A Figura 2 mostra que o comportamento da piperina seguiu o modelo matemático de Langmuir com o coeficiente de correlação linear de 0,9879. A partir da isoterma de Langmuir é possível obter o valor de K (1,78x10⁴ L mol⁻¹), valor este considerado alto, em comparação com um bom inibidor de corrosão para meio ácido (2-tiohidantoína - com K = 6,7x10³ L mol⁻¹).⁴⁴ Assim, podemos dizer que a piperina apresenta uma forte adsorção na superfície do aço.

O valor de constante de equilíbrio de adsorção está relacionada com a energia livre padrão de adsorção (ΔG_{ads}^0), calculada pela equação 4:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln 55.5K \quad \text{Equação 4}$$

onde R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹) e T é a temperatura termodinâmica do sistema (em Kelvin), 55,5 é a concentração da água em solução (em mol L⁻¹).

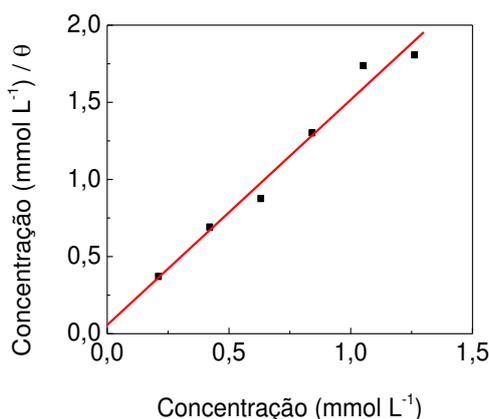


Figura 2. Isoterma de Langmuir obtida para o aço carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹, na presença de diferentes concentrações de piperina

O valor de ΔG_{ads}^0 calculado ($-78,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) é consistente com a estabilidade da camada adsorvida na superfície do aço carbono. Geralmente, os valores (em módulo) de ΔG_{ads}^0 até 20 kJ mol^{-1} indicam fisissorção, onde a inibição atua devido interações eletrostáticas entre as moléculas carregadas do inibidor e o metal, enquanto os valores (em módulo) maiores que 40 kJ mol^{-1} estão associados com quimissorção, que é o resultado do compartilhamento ou da transferência de elétrons a partir das moléculas orgânicas do inibidor para a superfície do metal, formando um tipo de ligação coordenada.⁴⁵ O valor de ΔG_{ads}^0 obtido neste estudo indica que a adsorção é tipicamente química.

4. Conclusões

Ao analisar os resultados obtidos, é possível constatar a grande eficiência de inibição do extrato bruto de pimenta negra em todas as concentrações, chegando ao valor de até 97 % de inibição de corrosão na presença de 5000 mg L^{-1} do extrato. Além desse resultado, também pode-se observar a superioridade do extrato em relação à eficiência de inibição da piperina pura (72 % de inibição de corrosão na presença de 180 mg L^{-1} do alcaloide). Isto possivelmente se

deve à presença de outras substâncias contidas no extrato de *Piper nigrum* com caráter inibidor além da piperina, intensificando a ação anticorrosiva.

Também foi investigado o caráter do mecanismo de inibição da piperina. A sua adsorção seguiu a isoterma de Langmuir com ΔG_{ads}^0 de $-78,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que indica um processo de quimissorção entre o alcaloide e a superfície metálica, onde as moléculas do inibidor formam uma ligação covalente com a superfície da estrutura metálica e, por esse motivo, é considerada uma adsorção mais forte e eficiente. Mesmo a piperina apresentando uma eficiência de inibição menor, quando comparado ao extrato bruto, a sua inibição ainda é considerada significativa frente ao aço carbono.

A extração dos alcaloides do fruto de *Piper nigrum* é um procedimento simples e apresenta bons rendimentos; o que, além dos bons resultados de inibição, caracteriza a pimenta do reino como uma boa alternativa como inibidor de corrosão verde.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e PFRH-Petrobras pelo apoio financeiro e pelas bolsas de pesquisa concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Tao, Z.; Zhang, S.; Li, W.; Hou, B. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 2588. [CrossRef]
- ² Singh, A. K.; Quraishi, M. A. Study of some bidentate Schiff bases of isatin as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science* **2009**, *7*, 3222. [Link]
- ³ Khadom, A. A.; Yaro, A. S.; AlTaie, A. S.; Kadum, A. A. H. Electrochemical, activations and adsorption studies for the corrosion inhibition of low carbon steel in acidic media. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2009**, *27*, 699. [CrossRef]
- ⁴ Musa, A. Y.; Khadom, A. A.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; Takriff, M. S. Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers* **2010**, *41*, 126. [CrossRef]
- ⁵ Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science* **2007**, *49*, 3, 1143. [CrossRef]
- ⁶ Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* extract in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 2848. [CrossRef]
- ⁷ Cao, G.; Liang, C. Some β -amino alcohols compounds as green volatile corrosion inhibitors for brass. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, 144. [CrossRef]
- ⁸ Khaled, K. F. Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *112*, 290. [CrossRef]
- ⁹ Dahmani, M.; Et-Touhami, A.; Al-Deyab, S. S.; Hammouti, B.; Bouyanzer, A. Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: a comparative study of black pepper extract and its isolated piperine. *International Journal of Electrochemical Science* **2010**, *5*, 1060. [Link]
- ¹⁰ Popoola, A. P. I.; Abdulwahab, M.; Fayomi, O. S. I. Corrosion inhibition of mild steel in *Sesamum indicum* -2M HCl/H₂SO₄ interface. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 5805. [Link]
- ¹¹ Afia, L.; Salghi, R.; Bazzi, E.; Bazzi, L.; Errami, M.; Jbara, O.; Al-Deyab, S. S.; Hammouti, B. Testing natural compounds: Argania spinosa kernels extract and cosmetic oil as ecofriendly inhibitors for steel corrosion in 1 M HCl. *International Journal of Electrochemical Science* **2011**, *6*, 5918. [Link]
- ¹² Rodriguez-Clemente, E.; Gonzalez-Rodriguez, J. G.; Valladarez, G.; Dominguez-Patiño, G. F. Corrosion inhibition of carbon steel in H₂SO₄ by *Chenopodium ambrosioides*. *International Journal of Electrochemical Science* **2011**, *6*, 6360. [Link]
- ¹³ Lebrini, M.; Robert, F.; Roos, C. Alkaloids extract from *Palicourea guianensis* plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science* **2011**, *6*, 847. [Link]
- ¹⁴ Ben Hmamou, D.; Salghi, R.; Zarrouk, A.; Hammouti, B.; Al-Deyab, S. S.; Bazzi, L.; Zarrok, H.; Chakir, A.; Bammou, L. Corrosion inhibition of steel in 1 M hydrochloric acid medium by Chamomile essential oils. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 2361. [Link]
- ¹⁵ Cang, H.; Fei, Z.; Xiao, H.; Huang, J.; Xu, Q. Inhibition effect of reed leaves extract on steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 8869. [Link]
- ¹⁶ El-Etre, A. Y. Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract. *Corrosion Science* **2003**, *45*, 2485. [CrossRef]
- ¹⁷ Ferreira, E. S.; Giacomelli, C.; Giacomelli, F. C.; Spinelli, A. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *83*, 129. [CrossRef]
- ¹⁸ Amin, M. A.; El-Rehim, S. S. A.; El-Sherbini, E. E. F.; Bayoumy, R. S. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies.

- Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3588. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Moretti, G.; Guidi, F.; Grion, G. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corrosion Science* **2004**, *46*, 387. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Fallavena, T.; Antonow, M.; Gonçalves, R. S. Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate. *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 566. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters* **2006**, *60*, 2840. [[CrossRef](#)]
- ²² Raja, P. B.; Sethuraman, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - a review. *Materials Letters* **2008**, *62*, 113. [[CrossRef](#)]
- ²³ Rahim, A. A.; Rocca, E.; Steinmetz, J.; Kassim, M. J. Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 1546. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1143. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion Science* **2006**, *48*, 2765. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Bouyanzer, A.; Majidi, L.; Hammouti, B. Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre. *Physical and Chemical News* **2007**, *37*, 70. [[Link](#)]
- ²⁷ Chetouani, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. *Pigment and Resin Technology* **2004**, *33*, 26. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Ouachikh, O.; Bouyanzer, A.; Bouklah, M.; Desjobert, J. -M.; Costa, J.; Hammouti, B.; Majidi, L. Application of essential oil of *Artemisia herba alba* as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄. *Surface Review and Letters* **2009**, *16*, 49. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Benabdellah, M.; Benkaddour, M.; Hammouti, B.; Bendahou, M.; Aouiti, A. Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by artemisia oil. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 6212. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Bouyanzer, A.; Hammouti, B. A study of anti-corrosive effects of artemisia oil on steel. *Pigment and Resin Technology* **2004**, *33*, 287. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Zerga, B.; Sfaira, M.; Rais, Z.; Ebn Touhami, M.; Taleb, M.; Hammouti, B.; Imelouane, B.; Elbachiri, A. Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Matériaux and Techniques* **2009**, *97*, 297. [[CrossRef](#)]
- ³² Chaieb, E.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M. Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives. *Applied Surface Science* **2005**, *246*, 199. [[CrossRef](#)]
- ³³ Faska, Z.; Bellioua, A.; Bouklah, M.; Majidi, L.; Fihri, R.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B. Effect of pulegone and pulegone oxide on the corrosion of steel in 1 M HCl. *Monatshefte für Chemie* **2008**, *139*, 1417. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Chaieb, E.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Berrabah, M. Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2009**, *25*, 1254. [[Link](#)]
- ³⁵ Kanaki, N.; Dave, M.; Padh, H.; Rajani, M. A rapid method for isolation of piperine from the fruits of *Piper nigrum* Linn. *Journal of Natural Medicines* **2008**, *62*, 281. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Semler, U.; Gross, G. G. Distribution of piperine in vegetative parts of *Piper nigrum*. *Phytochemistry* **1988**, *27*, 1566. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Parthasarathy, V. A.; Chempakam, B.; Zachariah, T. J. *Chemistry of Spices*, 1a. ed., CABI: Oxfordshire, 2008.
- ³⁸ Butler, M. S. Natural products to drugs: natural product-derived compounds in clinical trials. *Natural Product Reports* **2008**, *25*, 475. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ ASTM G1. Standard Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens). [[Link](#)]
- ⁴⁰ ASTM G31. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. [[Link](#)]
- ⁴¹ Ikan, R. *Natural Products: A Laboratory Guide*, 5a. ed., Academic Press: London, 1991.

⁴² Saratha, R.; Meenakshi, R. Dimethylaminobenzylidene acetone as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Rasayan Journal of Chemistry* **2011**, *4*, 251. [[Link](#)]

⁴³ Uhlig, H. H., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley: New York, 1971.

⁴⁴ Yüce, A. O.; Kardaş, G. Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science* **2012**, *58*, 86. [[CrossRef](#)]

⁴⁵ Ashassi-Sorkhabi, H.; Shaabani, B.; Seifzadeh, D. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3446. [[CrossRef](#)]