UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação

Utilização do Líquido Pirolenhoso como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1045 em HCl

Erika Vasques Schneider

Pelotas, 2024

Erika Vasques Schneider

Utilização do Líquido Pirolenhoso como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1045 em Meio HCl

.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Dra. Camila Monteiro Cholant

Coorientador: Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Pelotas, 2024.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S358u Schneider, Erika Vasques

Utilização do líquido Pirolenhoso como inibidor de corrosão para o aço carbono 1045 em meio HCl [recurso eletrônico] / Erika Vasques Schneider ; Camila Monteiro Cholant, orientadora ; César Antonio Oropesa Avellaneda, coorientador. — Pelotas, 2024.
118 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Líquido Pirolenhoso. 2. Inibidor de corrosão. 3. Aço 1045. 4. Proteção anticorrosiva. I. Cholant, Camila Monteiro, orient. II. Avellaneda, César Antonio Oropesa, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Erika Vasques Schneider

Utilização do Líquido Pirolenhoso como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1045 em Meio HCl

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 14 de Novembro de 2024.

Banca Examinadora:

Dra. Camila Monteiro Cholant (Orientadora)
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFPEL

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda (Coorientador)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP

Prof. Dr. Darci Alberto Gatto
Doutor em Engenharia Florestal pela UFSM

Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Georgia Institute of Technology

---

Dr. Raphael Dorneles Caldeira Balboni (Suplente)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFPEL

Dedico este trabalho, à minha avó, Antonia Doraci de Oliveira Vasques Schneider (in memorian) e, à minha mãe, Carmem Jussara Vasques Schneider, por nunca terem medido esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho. Em especial:

Agradeço primeiramente à Deus, por nunca ter largado a minha mão, por ter aliviado meus medos e angústias e por sempre guiar o meu caminho.

À minha mãe, Carmem Jussara Vasques Schneider, por nunca ter medido esforços para que eu pudesse estudar, por sempre segurar essa barra sozinha, por todo o apoio e incentivo, por sempre fazer o possível e o impossível para que eu conseguisse atingir meus sonhos e objetivos. Obrigada também por sempre me suportar, sei que não é fácil. Saibas que tu és a minha maior inspiração.

À minha orientadora, Camila, por ter aceitado entrar nessa barca junto comigo, por todos os ensinamentos, toda ajuda e paciência ao longo do mestrado, por ter sido incansável durante esse trabalho, meu muito obrigada.

À Andriele, minha amiga querida, obrigada pelo apoio de sempre mesmo de longe, por todos os conselhos, por me ouvir nos momentos que eu mais precisava. Que a nossa amizade sempre perdure.

Ao Raphael pelo apoio e incentivo ao longo desses dois anos, pelo investimento em nosso trabalho, verdadeira coorientação e por toda a colaboração de sempre.

À banca examinadora por aceitar o convite para participar deste momento tão importante. Sinto-me muito honrado pela presença de cada um, pois os escolhi entre várias opções por admirá-los profundamente e por toda a competência e a experiência que certamente enriquecerão este trabalho.

À todos os laboratórios e grupos de pesquisa da UFPEL que contribuíram para a execução deste trabalho. À empresa de Casca- RS pelo principal material utilizado no mesmo. E à todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização do mesmo, meu muito obrigada.

RESUMO

SCHNEIDER, Erika Vasques. **Utilização do Líquido Pirolenhoso como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1045 em Meio HCl**. Orientador: Camila Monteiro Cholant. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Este estudo avaliou o uso do líquido pirolenhoso (LP) obtido da madeira de eucalipto como um inibidor de corrosão para aço carbono 1045 em meio ácido (HCl). Os compostos bioativos presentes no LP foram isolados por meio de extração líquido-líquido utilizando diferentes solventes, como metanol, água, clorofórmio e hexano. Foram testadas concentrações de líquido pirolenhoso variando de 100 ppm a 600 ppm para determinar sua eficácia como inibidor de corrosão (I.PL). Os extratos metanólico ($I.LP_M$) e clorofórmico ($I.PL_C$) apresentaram as maiores eficiências, atingindo 95,32% e 96,32% a 400 ppm, respectivamente. O extrato aquoso ($I.LP_W$) alcançou uma eficiência de 72,97%, enquanto o extrato hexânico ($I.PL_H$) obteve 87,74%. As técnicas de análise, incluindo perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, indicaram que os extratos $I.LP_M$ e $I.PL_C$ formaram camadas protetoras robustas, especialmente em altas temperaturas, seguindo o modelo de adsorção de Langmuir. Os resultados destacam o potencial do LP como um inibidor de corrosão sustentável e eficaz para uso em aplicações industriais, contribuindo para a valorização de subprodutos do eucalipto em práticas ambientalmente responsáveis.

Palavras-chave: Líquido Pirolenhoso; Inibidor de Corrosão; Aço 1045; Proteção Anticorrosiva.

ABSTRACT

SCHNEIDER, Erika Vasques. **Utilization of Pyroligneous Liquid as a Corrosion Inhibitor for 1045 Carbon Steel in HCl Medium**. Advisior: Camila Monteiro Cholant. 118f. Dissertation (Masters in Materials Science and Engineering)– Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

This study evaluated the use of pyroligneous liquid (LP) obtained from eucalyptus wood as a corrosion inhibitor for 1045 carbon steel in acidic medium (HCl). The bioactive compounds present in LP were isolated by liquid-liquid extraction using different solvents, such as methanol, water, chloroform, and hexane. Pyrooligneous liquid concentrations ranging from 100 ppm to 600 ppm were tested to determine its efficacy as a corrosion inhibitor (I.PL). The methanolic (I.LPM) and chloroform (I.PLC) extracts showed the highest efficiencies, reaching 95.32% and 96.32% at 400 ppm, respectively. The aqueous extract (I.LPW) achieved an efficiency of 72.97%, while the hexane extract (I.PLH) obtained 87.74%. Analytical techniques, including mass loss, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization, indicated that I.LPM and I.PLC extracts formed robust protective layers, especially at high temperatures, following the Langmuir adsorption model. The results highlight the potential of LP as a sustainable and effective corrosion inhibitor for use in industrial applications, contributing to the valorization of eucalyptus by-products in environmentally responsible practices.

Keywords: Pyroligneous Liquid; Corrosion Inhibitor; 1045 Steel; Anticorrosive Protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processo Industrial para a Produção de Líquido Pirolenhoso 21
Figura 2 Diagramas de *Nyquist* e Bode para o sistema metal/eletrólito.....26
Figura 3 Método de Extrapolação de Tafel.....27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
HCl	Ácido Clorídrico
LP	Líquido Pirolenhoso
SAE	Society of Automotive Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
Fe	Ferro
H_2O	Água
M	Molar
ºC	Temperatura em Graus Célsius
K	Temperatura em Kelvin
nm	Nanometros
g	Gramas
s	Segundos
h	Horas
V	Volts
Hz	Hertz
mm/y	Milimetros por Ano
ppm	Partes por Milhão
Fe	Ferro
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PP	Polarização Potenciodinâmica
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

DPPH 2,2-difenil-1-picril-hidrazil

CG-MS Cromatrografia Gasosa Acoplada com Espectrômetro de Massa

I.PL Inhibitor Pyroligneous Liquid- Inibidor de Líquido Pirolenhoso

$I.PL_W$ Inhibitor Pyroligneous Liquid Extracted With Water- Inibidor de Líquido Pirolenhoso Extraído com Água

$I.PL_M$ Inhibitor Pyroligneous Liquid Extracted With Methanol- Inibidor de Líquido Pirolenhoso Extraído com Metanol

$I.PL_C$ Inhibitor Pyroligneous Liquid Extracted With Chloroform- Inibidor de Líquido Pirolenhoso Extraído com Clorofórmio

$I.PL_H$ Inhibitor Pyroligneous Liquid Extracted With Hexane- Inibidor de Líquido Pirolenhoso Extraído com Hexano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 15
2.1 Objetivo Geral 15
2.2 Objetivos Específicos 15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
3.1 Corrosão 16
3.2 Aço Carbono 1045 17
3.3 Inibidor de Corrosão 18
3.4 Líquido Pirolenhoso 19
3.5 Aplicações do Líquido Pirolenhoso 21
3.6 Extração por Solvente 22
3.7 Técnicas de Análise 23
3.7.1 Análise de Microscopia Óptica 24
3.7.2 Ensaio de Perda de Massa 24
3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 25
3.7.4 Polarização Potenciodinâmica 26
3.7.5 Medição do Número de Transferência 27
3.7.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) 28
3.7.7 Atividade Antioxidante 28
4 ARTIGOS 30
4.1 Artigo 1 30
4.2 Artigo 2 74
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 114

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo natural de degradação dos metais causado pela interação química ou eletroquímica com agentes externos, como água, sais, ácidos, bases, contato com calor e umidade. Esse representa um dos maiores desafios enfrentados pela indústria moderna, pois além de comprometer a integridade estrutural e funcional dos materiais, acarreta em custos de cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, conforme destacado por Keshmiri *et al*. (2021). Os danos provocados pela corrosão têm um impacto econômico significativo, abrangendo tanto despesas diretas, como a substituição ou reparo de equipamentos, quanto perdas indiretas, incluindo a redução da produtividade, aumento no consumo de energia e maior emissão de poluentes (LAGES et al., 2019).

O aço carbono, especificamente o aço carbono 1045, é um material amplamente utilizado em aplicações industriais devido às suas propriedades mecânicas, como alta resistência e conformabilidade, aliadas ao seu baixo custo. No entanto, sua suscetibilidade à corrosão em ambientes úmidos limita sua durabilidade e impõe a necessidade de medidas de proteção (SILVA, 2021). Diversas estratégias foram desenvolvidas para mitigar os efeitos da corrosão, entre elas a utilização de inibidores de corrosão, que se destacam como uma alternativa eficaz e relativamente acessível. Esses compostos, ao formar uma camada protetora na superfície do metal, reduzem a taxa de oxidação e prolongam a vida útil dos componentes (SANTOS et al., 2016).

Os compostos de biomassa, como o líquido pirolenhoso (LP), são obtidos através da condensação da fumaça gerada durante a queima de madeira ou resíduos agroindustriais, em um ambiente sem oxigênio, em um processo conhecido como pirólise (DA SILVA PORTO; CAMPOS; GARCIA, 2019). Esse líquido, de coloração castanho-avermelhada, possui uma composição complexa, com mais de 200 componentes diferentes. Entre os principais constituintes do LP estão o ácido acético, fenóis, álcoois, cetonas, aldeídos, furanos, piranos, além de derivados de guaiacóis e siringóis. O ácido acético é o composto predominantemente e apresenta propriedades antifúngicas, bactericidas e herbicidas. Além disso, o LP contém fenóis, compostos aromáticos que possuem atividades antioxidantes, antissépticas e inseticidas (FERNANDES et al., 2022).

Segundo estudo realizado por Da Silva Porto; Campos; Garcia (2019), o extrato pirolenhoso está sendo amplamente empregado na agricultura, como: desinfetante de solo, esterilizante, inseticida e nematicida. Além disso, na composição de adubos orgânicos e na compostagem.

Na área de proteção à corrosão, o líquido pirolenhoso ainda é pouco explorado em termo de pesquisa. Um estudo pioneiro e abrangente sobre o mesmo como inibidor de corrosão foi realizado por (FERNANDES et al., 2022). Esse estudo revelou o potencial do extrato obtido do resíduo do fruto do *Syagrus coronata* (licuri) como uma alternativa promissora para proteger materiais contra os efeitos danosos da corrosão. Fernandes *et. al.* (2022) relata que o líquido pirolenhoso tem muitas substâncias em sua composição, o que torna difícil afirmar qual substância está agindo e inibindo a corrosão. Ele sugere uma investigação mais detalhada sobre o mecanismo de interação entre o extrato/metal, bem como, explorar para outros extratos pirolenhosos, pois sabe-se que as características químicas do extrato dependem de fatores como: espécie de resíduo, temperatura, processo de extração e tipo de equipamento (CAMPOS, 2018).

A exploração do potencial do líquido pirolenhoso na proteção contra a corrosão, conforme demonstrado pelo estudo pioneiro de Fernandes et al. (2022), abre Caminhos para novas fontes de pesquisa nessa área. Nesse contexto, o eucalipto é amplamente cultivado no Brasil e em várias regiões do mundo devido ao seu rápido crescimento e suas diversas aplicações industriais. Durante a pirólise da madeira de eucalipto é gerado o líquido pirolenhoso como subproduto, que é frequentemente descartado sem uso adequado. No entanto, a sua reutilização surge como uma oportunidade promissora para promover uma gestão sustentável de resíduos e para o desenvolvimento de inibidores de corrosão mais ecológicos (MARCELO, 2007).

A reutilização de líquidos pirolenhosos como inibidor de corrosão sustentável, especialmente a partir de fontes como o eucalipto, destaca a necessidade de técnicas que otimizem a obtenção de seus compostos ativos. A extração por solvente líquido-líquido trata-se de uma técnica amplamente utilizada para a separação e ativação de compostos com diferentes polaridades presentes no

líquido pirolenhoso, como ácidos orgânicos, fenóis e hidrocarbonetos. Neste processo, solventes são empregados para isolar compostos polares e apolares. A utilização de solventes com baixo ponto de ebulição, como metanol, clorofórmio e hexano, além de garantir a eficiência na separação de compostos com diferentes polaridades, contribui significativamente para a redução do consumo energético no processo de extração. Ao minimizar a quantidade de energia necessária para evaporar os solventes, é possível otimizar os custos operacionais, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável. Além disso, o uso de solventes específicos para ativação de compostos com baixos pontos de ebulição maximiza a recuperação de frações valiosas do líquido pirolenhoso (ARÊDES, 2023)

Portanto, o presente estudo propõe investigar o potencial do líquido pirolenhoso derivado da madeira de eucalipto como inibidor de corrosão para o aço carbono 1045 em meio ácido. Trata-se de um estudo inovador, pois até o presente momento, não se tem conhecimento de trabalhos nos quais tenha sido avaliado o efeito inibitório desse extrato proveniente da pirólise da madeira de eucalipto com diferentes solventes para ser aplicado em aço-carbono 1045 em meio HCl. O trabalho visa promover não apenas o aproveitamento do subproduto, mas também abrir portas para oportunidades adicionais de ganho, valorizando um material frequentemente subestimado, principalmente da área da corrosão, bem como, promove práticas sustentáveis e favoráveis ao meio ambiente. O trabalho também consiste em uma síntese dos principais resultados obtidos ao longo do mestrado, os quais foram organizados em dois artigos científicos que compõem esta dissertação. Juntos, esses artigos trazem contribuições relevantes para a área de corrosão, ampliando o conhecimento sobre tema, além de oferecer novas perspectivas para pesquisas futuras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o efeito inibidor do líquido pirolenhoso, obtido a partir da pirólise da madeira de eucalipto, na corrosão do aço carbono 1045 em meio HCl.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar os processos de extração líquido- líquido por solventes, utilizando diferentes solventes (polares e apolares), para ativação de compostos presentes no líquido pirolenhoso;
- Investigar a capacidade antioxidante do líquido pirolenhoso extraído com cada solvente;
- Analisar os processos cinéticos e difusionais que ocorrem na interface metal/solução empregando técnicas eletroquímicas como: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), polarização potenciodinâmica (PP) e medição do número de transferência;
- Analisar o mecanismo de interação metal/solução aplicando diferentes modelos de isotermas de adsorção;
- Quantificar a taxa de corrosão por meio de análise gravimétrica, revelando o impacto real do líquido pirolenhoso na resistência do aço carbono à corrosão;
- Analisar o comportamento morfológico da superfície metálica, por meio da análise de microscopia óptica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

Podemos definir corrosão como a deterioração de um material esse, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente que pode estar associada ou não à esforços mecânicos. Essa deterioração que acontece entre o material e o meio produz alterações prejudiciais indesejáveis no mesmo, como defeitos estruturais e desgastes, fazendo com que o material fique inadequado para uso (GENTIL, 2011).

A corrosão pode ser causada por diversos fatores, tais como: água, ácidos, bases, sais, calor, umidade, temperatura, presença de gases corrosivos e entre outros. Os processos corrosivos podem levar a prejuízos, como a redução da resistência dos materiais; a contaminação de produtos; o bloqueio de tubulações, bombas e equipamentos; a diminuição da eficiência na troca térmica em trocadores de calor, caldeiras, torres de resfriamento e destilação; além dos elevados custos associados à reparação e substituição de materiais e equipamentos (SILVA, 2017). Esses danos podem desencadear preocupações quanto à segurança de equipamentos industriais, podendo resultar em falhas graves e acidentes. Além disso, os subprodutos da corrosão têm o potencial de contaminar diferentes estágios do processo, impactando diretamente na qualidade do produto final desejado pela indústria (HOU et al., 2016).

O processo fundamental da corrosão consiste numa reação de oxidação anódica do metal e uma reação de redução catódica de compostos oxidantes presentes no eletrólito (GENTIL; CARVALHO, 2022). As reações são demonstradas respectivamente nas Equações 1 e 2.

$$M_s \rightarrow M_{aq}^{n+} + ne^- \quad (1)$$

$$O_{x\ aq} + ne^- \rightarrow Red_{aq} \quad (2)$$

Segundo Lages et al. (2019), em um cenário industrial, a corrosão pode causar grandes problemas, como danos materiais e despesas de reparo e substituição de peças, acarretando em custos de cerca de 3,4% do Produto

Interno Bruto (PIB) mundial. Isso faz com que cerca de 5% aproximadamente dos gastos de uma indústria estejam relacionados com a prevenção da corrosão, manutenção ou substituição de peças perdidas e/ou comprometidas pelo processo de corrosão(KESHMIRI et al., 2021).

A corrosão resulta dos danos que ocorrem em materiais como aço-carbono, alumínio, cobre, ferro fundido, zinco, chumbo, níquel, latão e outros. Isso se deve ao amplo emprego desses materiais na indústria e na construção civil, tornando-os suscetíveis à exposição em ambientes corrosivos.

3.2 Aço Carbono 1045

O aço carbono é a categoria de aço mais produzida no mundo, constituindo o mais importante grupo de materiais que são utilizados na engenharia e na indústria. Considerado uma liga ferrosa, é composta de ferro e pode conter de 0,008% à 2,11% em massa de carbono, sem a adição de outros elementos de liga. Porém, uma análise morfológica da composição de aços comerciais pode indicar a presença de fósforo, enxofre, silício e manganês que podem estar presentes na liga na forma de impurezas (LIMA, 2022).

O aço SAE 1045 é um tipo de aço carbono de médio teor de carbono, o que lhe confere características mecânicas moderadas e baixa temperabilidade. Esse material é amplamente empregado em peças estruturais, componentes de máquinas, eixos, engrenagens convencionais, virabrequins e itens forjados (SILVA, 2021).

Para o aço-carbono, o ferro presente na liga passa de Fe^0 para Fe^{2+} por meio de oxidação. As reações resultantes da corrosão em meio ácido são expressas nas Equações 3 ao 5. A Equação 3 descreve a corrosão do ferro metálico, representando a reação anódica. Na Equação 4, ocorre a reação catódica, envolvendo o consumo de íons H^+ da solução e a liberação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície do metal. Já a Equação 5 refere-se à redução de oxigênio em meios ácidos (GENTIL; CARVALHO, 2022).

$$Fe_s \rightarrow Fe_{aq}^{2+} + 2e^- \quad (3)$$

$$2H_{aq}^{+} + 2e^- \rightarrow H_{2\,g} \quad (4)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_l \quad (5)$$

Portanto, a corrosão é um fenômeno que deve ser prevenido e controlado na indústria, visando reduzir seus impactos econômicos, sociais e ambientais. Para isso, existem diversas técnicas e métodos de proteção contra a corrosão, como a escolha adequada dos materiais, o revestimento das superfícies, a modificação do ambiente corrosivo, a aplicação de inibidores, a utilização de proteção catódica ou anódica, entre outros (GENTIL; CARVALHO, 2022). A escolha da melhor técnica depende de vários fatores, como o tipo de material, o tipo de corrosão, o custo-benefício, a disponibilidade, a eficiência, a durabilidade, entre outros.

3.3 Inibidor de Corrosão

Gentil e Carvalho (2022) descrevem os inibidores como substâncias puras ou misturas que em concentrações adequadas reduzem ou previnem a corrosão. A presença de tais compostos retarda o processo de corrosão e mantém a taxa de corrosão em valores mínimos.

Esses inibidores podem ser categorizados da seguinte forma: inibidores anódicos, que suprimem as reações no ânodo; inibidores catódicos, que inibem as reações no cátodo; e inibidores de adsorção, que atuam como películas protetoras sobre o ânodo e o cátodo, interferindo nas reações eletroquímicas.

Os inibidores podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas que mesmo em baixas concentrações, bloqueiam parcialmente a superfície metálica, agindo por adsorção química (quimissorção) ou física (fissisorção), pela formação de uma camada de óxidos ou pela modificação do meio corrosivo (GOYAL et al., 2021). A quimissorção é quando os elétrons de uma substância se ligam com os orbitais de ligações duplas ou triplas de outra substância que tem orbitais vazios; a fississorção é quando uma substância com carga positiva é atraída por uma superfície metálica que tem íons negativos ligados a íons positivos que perderam elétrons e; a ligação π recíproca é quando duas substâncias que têm estruturas cíclicas com ligações duplas alternadas se sobrepõem e formam uma interação molecular.

Um dos inibidores tradicionais mais empregados é o benzotriazol, composto heterocíclico contendo nitrogênio, amplamente reconhecido por sua alta eficácia na prevenção de reações corrosivas em metais. Embora demonstre alta eficácia na inibição das reações responsáveis pelos processos corrosivos, a maioria desses compostos é de origem sintética, acarretando efeitos indesejáveis no meio ambiente e nos organismos vivos (SANTOS *et al*, 2016).

A seleção do inibidor a ser usado tanto no meio ácido quanto no neutro, depende da solução a ser utilizada: sua concentração, temperatura e velocidade, presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas e natureza do metal.

Estudos recentes têm explorado o potencial do uso de extratos provenientes de plantas, frutas, cereais e resíduos agroindustriais, como inibidores de corrosão para o aço-carbono. Esses extratos contêm compostos antioxidantes que atuam como sequestradores de radicais e, em alguns casos, como quelantes de metais, desempenhando um papel eficaz na inibição da corrosão (SAXENA et al., 2018).

3.4 Líquido Pirolenhoso

O líquido pirolenhoso, também conhecido por extrato pirolenhoso, licor de madeira, vinagre de madeira, dentre outros, trata- se de um subproduto gerado durante a pirólise da biomassa, especialmente de madeira ou de resíduos agroindustriais, na ausência de oxigênio. É um composto orgânico, um ácido carboxílico, extraído de várias espécies vegetais, o que faz com que ele atraia o interesse de pesquisadores das mais diversas áreas, por ser proveniente de diversas reações químicas dos componentes da madeira como celulose, hemicelulose e lignina (CAMPOS, 2018; FERNANDES et al., 2022).

Trata-se de um líquido castanho avermelhado e sua composição é complexa, contendo mais de 200 compostos. Os principais constituintes desse extrato incluem ácido acético, fenóis, álcoois, cetonas, aldeídos, furanos, piranos e derivados de guaiacóis e siringóis, que apresentma propriedades antifúngicas, bactericidas e herbicidas. Além disso, contém fenóis, compostos aromáticos conhecidos por suas atividades antioxidantes, antissépticas e inseticidas (FERNANDES et al., 2022). A composição química e as concentrações desses componentes estão diretamente ligadas a parâmetros como: espécie de resíduo

agroindustrial, temperatura, processo de extração e tipo de equipamento (CAMPOS, 2018).

O líquido pirolenhoso é composto principalmente por ácidos acéticos e fórmicos, além de alcatrão solúvel, diluído em cerca de 70% de água. Em contraste, o alcatrão insolúvel é caracterizado por uma mistura complexa de compostos fenólicos. Essas duas frações podem ser facilmente separadas por decantação, uma vez que o alcatrão insolúvel possui densidade maior que o líquido pirolenhoso. A coloração do líquido pirolenhoso tende a ser marrom-castanho, enquanto o alcatrão insolúvel apresenta uma tonalidade mais escura. A madeira utilizada no processo influencia a coloração de ambas as frações (GOLÇALVEZ et al., 2017; WANDERLEY, 2022).

É possível submeter o líquido pirolenhoso bruto a processos físicos a fim de purificá-lo, como a filtração, decantação e destilação. Na Figura 1 é apresentado o processo da carbonização da madeira e obtenção do extrato. Após a condensação e obtenção do líquido pirolenhoso bruto, reações de polimerização continuam acontecendo, necessitando que o líquido se mantenha em repouso por um período de 3 a 6 meses, a fim de separar a fase de alcatrão insolúvel. Após a decantação, o extrato pode ser subdividido em três fases, sendo elas: alcatrão insolúvel (hidrocarbonetos aromáticos de 20 a 30%); fase oleosa (10%) que se encontra em suspensão e fase ácida (extrato pirolenhoso de 60 a 75%) (CAMPOS, 2018). Para maior purificação do extrato pirolenhoso, é necessário realizar a destilação a vácuo, visando remover o alcatrão solúvel e qualquer vestígio de óleos que possam ter ficado. Esse processo é importante, pois gera um produto purificado, o que aumenta suas possíveis aplicações tecnológicas.

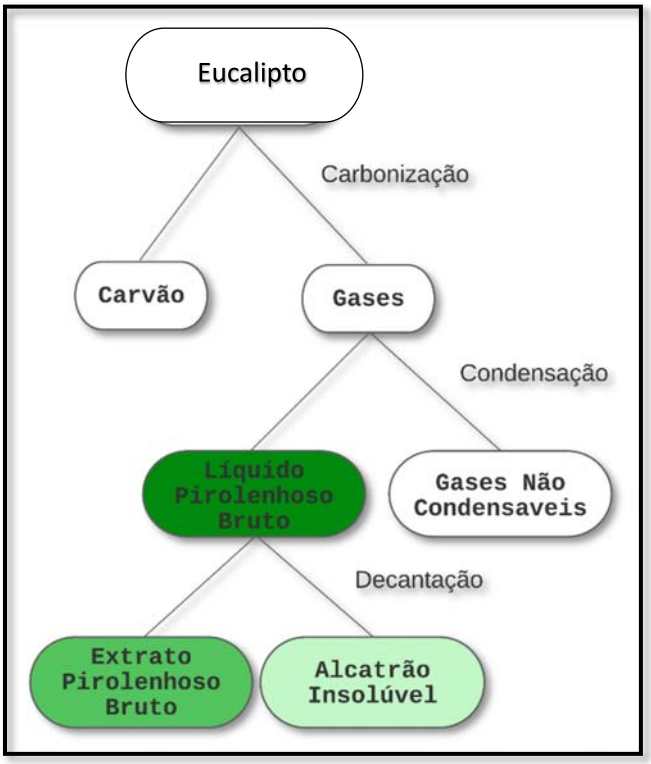

Figura 1- Processo Industrial para a Produção de Líquido Pirolenhoso.
Fonte: WANDERLEY, 2022.

A chamada química limpa vem enchendo os olhos da comunidade científica para a reutilização de produtos provenientes de resíduos agroindustriais e subprodutos da pirólise. E o extrato pirolenhoso se encaixa nesta categoria (CAMPOS, 2018).

O líquido pirolenhoso pode ser extraído das inúmeras espécies de subprodutos derivados da biomassa, uma delas é do eucalipto, que é extensivamente cultivado no Brasil e em várias partes do mundo por conta de seu rápido crescimento e suas múltiplas aplicações industriais. Durante o processo de pirólise da madeira de eucalipto, o líquido pirolenhoso é gerado como um subproduto, que muitas vezes é descartado sem aproveitamento adequado. No entanto, sua reutilização desponta como uma solução promissora para promover a gestão sustentável de resíduos e desenvolver inibidores de corrosão mais ecológicos (MARCELO, 2007).

3.5 Aplicações do Líquido Pirolenhoso

Segundo Campos (2018), o líquido pirolenhoso proveniente das diversas espécies de madeira ou resíduos agroindustriais, possuem muitas propriedades químicas que estão sendo cada vez mais vislumbradas e exploradas como os compostos carbonilos, ácidos orgânicos e os polifenólicos, especialmente os metoxifenóis, que são os que apresentam a atividade antioxidante do extrato.

Possui aplicação em diversos ramos da indústria de produtos alimentícios como fonte de aromas de fumaça e defumações para conservação de carnes e derivados Mathew e Zakaria (2015), de medicamentos na composição de antissépticos Feijo et al. (2022) e anti-inflamatórios Rabiu(2019), agricultura apresentando resultados promissores como fertilizante orgânico Cândido et al. (2023) e tinturaria como catalisadores naturais Grewal; Abbey; Gunupuru (2018).

Na área de proteção à corrosão, o extrato pirolenhoso ainda é pouco explorado em termo de pesquisa. Pela primeira vez, foi conduzido um estudo abrangente sobre o extrato como inibidor de corrosão, realizado por FERNANDES *et al.* (2022). Neste trabalho, os resultados revelaram uma notável eficiência anticorrosiva de 91% para o aço doce em meio corrosivo de 1M de HCl, evidenciando seu papel como um inibidor de corrosão do tipo misto. Este estudo pioneiro destaca o potencial do extrato pirolenhoso como uma alternativa promissora para proteger materiais contra os efeitos danosos da corrosão, mas que precisa ser mais explorada.

Para explorar melhor as propriedades químicas do líquido pirolenhoso e seus potenciais componentes ativos à proteção contra a corrosão, as técnicas de extração por solvente podem ser aplicadas como uma etapa crucial na purificação e separação de substâncias de interesse. A extração por solvente é uma metodologia amplamente utilizada para isolar compostos específicos em misturas complexas, permitindo a obtenção de inibidores de corrosão mais concentrados e eficazes (ARÊDES, 2023). Assim, o uso dessa técnica pode contribuir para uma caracterização mais detalhada dos compostos presentes no pirolenhoso, favorecendo a aplicação de seus componentes em áreas como a proteção anticorrosiva e o desenvolvimento de novos produtos sustentáveis.

3.6 Extração por Solvente

A extração por solvente é um método utilizado para separar compostos com base em suas diferentes solubilidades em dois líquidos imiscíveis, geralmente água e um solvente orgânico. Essa técnica é amplamente utilizada na indústria química, farmacêutica e de alimentos para isolar substâncias de misturas complexas. Existem vários tipos de extração por solvente como a sólido- líquido, onde o solvente remove compostos de um sólido; a extração supercrítica, que emprega fluidos supercríticos como o dióxido de carbono em alta pressão e temperatura para extrair compostos desejados; e a extração líquido- líquido, que utiliza líquidos imiscíveis para isolar componentes específicos (ARÊDES, 2023; SPRAKEL; SCHUUR, 2019).

Na extração líquido-líquido ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis. O solvente é o líquido adicionado ao processo com o objetivo de extrair o soluto da solução de alimentação, utilizando-se de sua imiscibilidade ou miscibilidade parcial com o diluente, para transportar o soluto (ARÊDES, 2023).

De modo geral, a extração líquido-líquido emprega uma ampla gama de solventes orgânicos, como água, metanol, clorofórmio, hexano, dentre outros. O metanol, por ser um solvente polar, mostra-se particularmente eficiente na extração de compostos polares presentes em misturas líquidas. Entre os compostos mais comumente extraídos pelo metanol, destacam-se os fenóis, alcaloides, terpenos e flavonoides (DOS SANTOS et al., 2016). A água, por sua vez, extraí compostos como antocianinas, lectinas, taninos e terpenos(SALLEH et al., 2021).

O clorofórmio, por ser um solvente de baixa polaridade, é eficaz na extração de compostos apolares e de baixa polaridade como terpenos, principais constituintes das folhas de diferentes espécies de *Eucalyptus*, alcaloides de baixa polaridade e cumarinas. Já o hexano, sendo altamente apolar, é responsável por isolar compostos apolares como lipídeos e óleos essenciais, como o 1,8-cineol (eucaliptol), hidrocarbonetos e ceras, presentes em folhas ou cascas, e os triterpenos e esteróis. Frequentemente se utiliza uma sequência de solventes de polaridades diferentes para maximizar a extração de uma ampla gama de compostos bioativos (DOMINGUES, 2012; MASYITA et al., 2022).

3.7 Técnicas de Análise

Diversas análises de natureza morfológica e eletroquímica podem ser utilizadas para caracterizar extratos e investigar os mecanismos da corrosão. No presente estudo, foram realizadas análises tanto para a caracterização do extrato quanto para a avaliação da corrosão, incluindo: análise de microscopia óptica, ensaio de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, medição do número de transferência, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e análise dos compostos antioxidantes.

3.7.1 Análise de Microscopia Óptica

É o estudo da morfologia e estrutura dos metais, em escala microscópica, de caráter qualitativa, com o objetivo de se obter os constituintes, fases e características visuais das amostras. A microscopia óptica é realizada em um microscópio óptico em ampliações que variam de 50 à 1000 vezes (COLPAERT, H.; SILVA, 2008).

A preparação metalográfica tem grande importância na qualidade de uma análise e esse procedimento é fundamental para se obter a aparência da verdadeira microestrutura. Segundo Colpaert e Silva (2008), a microscopia óptica envolve algumas técnicas convencionais de preparação das amostras, tais como: lixamento, polimento e ataque químico. Isso se deve ao fato de que os microscópios micrográficos, permitem apenas a visualização de superfícies perfeitamente planas e polidas.

A microscopia óptica é igualmente aplicada para identificar áreas onde o inibidor foi eficaz na redução da corrosão, bem como regiões onde a proteção foi insuficiente, fornecendo informações valiosas para aprimorar as formulações inibidoras. Com essa técnica, é possível observar diretamente a distribuição e intensidade dos pontos de corrosão, permitindo avaliar a eficácia do inibidor após determinado tempo de exposição em meios corrosivos, como ambientes ácidos. Essa abordagem, sem o uso de ataque químico, é essencial para entender o comportamento do inibidor.

3.7.2 Ensaio de Perda de Massa

A perda de massa é um ensaio gravimétrico que é utilizado em laboratórios com objetivo de quantificar a degradação a partir da determinação da perda de massa dos metais, após a decorrência de um tempo definido de propagação do fenômeno da corrosão (LOPES et al., 2020).

A amostra é pesada antes e após a decorrência do tempo definido de propagação da corrosão. Segundo Lopes et al. (2020), após o tempo decorrido de propagação da corrosão, a amostra deve passar pelo processo de decapagem (limpeza química) antes da última pesagem da massa.

O ensaio de perda de massa deve ser realizado em amostras na ausência e na presença do inibidor. Através da diferença de perda de massa de uma amostra, é possível calcular a taxa de corrosão, bem como a eficiência de inibição em amostras com de inibidor (DE SÁ; LAGO; SENNA, 2016).

3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica utilizada para medir a passagem de corrente alternada do eletrodo de trabalho para o eletrólito e o eletrodo auxiliar durante o processo eletroquímico (GENTIL, 2011).

A EIE é a técnica de maior precisão para analisar o processo de corrosão em imersão à longo prazo, afim de se obter uma maior precisão. A mesma é realizada após a medida de potencial de circuito aberto, partindo do potencial obtido na medida de OCP, fornecendo assim, informações sobre a interface metal/ eletrólito (MORENO, 2019).

Segundo Moreno (2019), os dados podem ser demonstrados sob dois diagramas diferentes Nyquist e Bode, que são típicos para sistemas que podem se comportar como um circuito elétrico. O diagrama de Nyquist leva em consideração a resistividade do material (Z), constituindo esta uma composição de sua capacitância (C) e resistência à polarização (R_p), somadas à resistência do eletrólito (R_s). Essas zonas resistivas e capacitivas do diagrama são representadas em um semicírculo, sendo o ponto mais alto da curva o valor máximo de resistividade da amostra. Já o diagrama de bode é representado por dois gráficos, sendo um log |Z| versus log frequência (f) e o outro ângulo fase (θ)

versus log frequência (f). Sendo assim, quanto mais próximo de 90o, e quanto maior os valores de log |Z|, melhor a resistência do material a processos eletroquímicos.

Essa técnica de impedância eletroquímica é uma das técnicas utilizadas para avaliar o comportamento de inibidores de corrosão. A figura 5 representa diagramas de Nyquist e bode característico para o comportamento de inibidores (SCHOLANT, 2014).

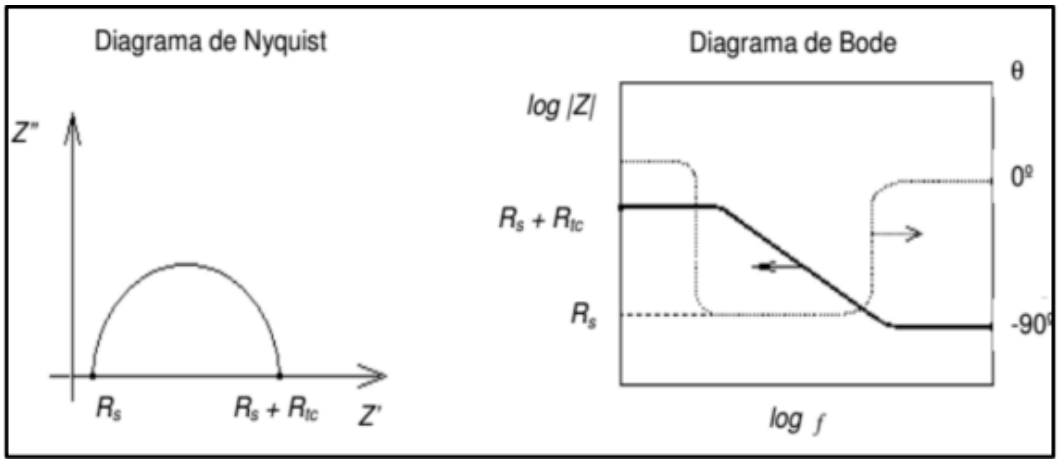

Figura 2- Diagramas de *Nyquist* e Bode para o sistema metal/eletrólito.
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Nos diagramas de Nyquist da imagem, podemos observar que à medida em que aumenta a quantidade de inibidor na amostra, o diâmetro do arco capacitivo aumenta e, consequentemente a intersecção do arco com o eixo Z' torna-se maior, indicando uma maior R_{tc} na interface metal/solução (SCHOLANT, 2014).

3.7.4 Polarização Potenciodinâmica

Os parâmetros de densidade de corrente (I_{corr}) foram obtidos por meio da técnica de Tafel, que se baseia na extrapolação das regiões lineares das curvas de polarização até que se cruzem, resultando em um ponto que define um valor aproximado da densidade de corrosão e do potencial de corrosão correspondente (BALBINO, 2021).

A maneira mais conveniente de apresentar as curvas de polarização é em um diagrama E x log |i|, como mostrado nas curvas de polarização da Figura 3. A vantagem desse tipo de diagrama é a linearidade da parte das curvas onde a

equação de Tafel é aplicável. Além disso, todos os coeficientes da equação aparecem no diagrama: as inclinações de Tafel anódica e catódica (βa e βc, respectivamente) correspondem às inclinações das retas, enquanto a densidade de corrente no equilíbrio, i_o, é o ponto de intercepto das retas com o eixo log |i|, passando pelo potencial de equilíbrio E_{corr} (BALBINO, 2021; WOLYNEC, 2003).

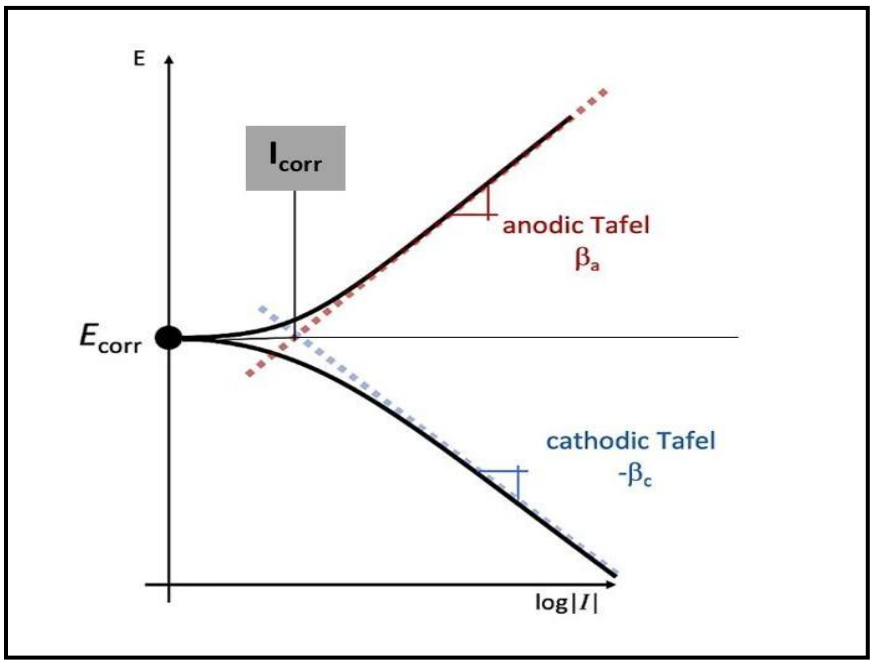

Figura 3- Método de Extrapolação de Tafel.
Fonte: Wolynec, 2013 (Adaptado).

Se o potencial inicial de um eletrodo for diferente do potencial de equilíbrio, haverá o caso mais comum de corrosão, sendo esse valor conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}), e a densidade de corrente de equilíbrio corresponderá à densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). O potencial de corrosão também varia quando uma corrente é aplicada ao eletrodo. Tanto no equilíbrio quanto na corrosão, a circulação de corrente associada a variações de potencial é denominada polarização. Quando um eletrodo é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas, ou seja, a densidade de corrente da reação catódica deixa de ser igual à densidade de corrente da reação anódica (GENTIL, 2011).

3.7.5 Medição do Número de Transferência

Nesta técnica, um potencial elétrico constante é aplicado a um eletrodo de trabalho (geralmente um metal suscetível à corrosão), e a corrente resultante é monitorada ao longo do tempo. Essa corrente reflete os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do metal, como a dissolução do material (corrosão) ou a formação de uma camada protetora. A cronoamperometria permite avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, observando a redução da corrente ao longo do tempo, o que indica uma menor taxa de corrosão devido à ação do inibidor. Além disso, a técnica pode fornecer informações sobre o comportamento do filme protetor formado na superfície metálica, bem como sobre as reações de passivação e regeneração da superfície (GROSSER, 2015)(MAZUKI et al., 2020).

3.7.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho baseia-se na absorção de radiação por átomos ou grupos de átomos ligados, resultando em vibrações moleculares que ocorrem quando o momento dipolar da molécula muda durante o processo. Cada tipo de ligação ou grupo funcional possui uma frequência vibracional característica que pode ser observada no espectro de infravermelho, permitindo a identificação de compostos. Os modos vibracionais, como alongamento e deformação, geram picos no espectro, representando as frequências em que a molécula absorveu radiação. A técnica, especialmente na forma de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), é amplamente utilizada para identificar grupos funcionais e analisar a composição química de materiais (DE SÁ, 2011).

3.7.7 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante, no contexto de inibidores de corrosão, refere-se à capacidade de certos compostos de retardar ou prevenir a oxidação de metais ao neutralizar espécies reativas de oxigênio e radicais livres, que aceleram os processos corrosivos. Esses compostos, frequentemente de origem natural,

como flavonoides, taninos e fenólicos presentes em extratos vegetais, atuam formando uma camada protetora sobre a superfície metálica, inibindo a formação de óxidos e reduzindo o impacto da corrosão em ambientes agressivos (FARIAS et al., 2020).

4 ARTIGOS

4.1 Artigo 1

Eficácia dos Compostos Bioativos Extraídos com Água e Metanol do líquido Pirolenhoso como Inibidores de Corrosão para Aço Carbono 1045 em HCl

Erika V. Schneider[a]; Raphael D. C. Balboni[a]; Simone Pieniz[b]; Lincoln Cordeiro[a]; Tiago Volkmer[a]; Bruno N. da Rosa[c]; Darci Gatto[a]; Neftali L. V. Carreno[a]; César O. Avellaneda[a]; Camila M. Cholant[a*]

[a] Federal University of Pelotas, Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technological Development Center - CDTec, Rua Gomes Carneiro 1, CEP 96010-610 Pelotas-RS, Brazil.

[b] Federal University of Pelotas, Graduate Program in Food and Nutrition, Faculty of Nutrition, Rua Gomes Carneiro 1, CEP 96010-610 Pelotas-RS, Brazil.

[c] Federal University of Pelotas, Forensic Chemistry, Center of Chemical, Food and Pharmaceutical Sciences, Capão do Leão, CEP 96010-610, Pelotas, RS, Brazil.

*Corresponding Author: camila.cholant@ufpel.edu.br

ABSTRACT

A corrosão do aço carbono é um desafio significativo em vários setores, particularmente na construção e infraestrutura, onde a degradação do material impacta a integridade estrutural e aumenta os custos de manutenção. Este estudo investigou a eficácia do líquido pirolenhoso como um inibidor de corrosão para aço carbono 1045 em ácido clorídrico (HCl). O liquido pirolenhoso, é um subproduto da pirólise do eucalipto, contém compostos antioxidantes como fenóis, ácidos e álcoois, que podem formar camadas protetoras em superfícies metálicas. Foram utilizados métodos de extração líquido-líquido para isolar as substâncias bioativas. As análises realizadas foram análise química, perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica para avaliar a eficiência da inibição da corrosão em diferentes temperaturas e concentrações de inibidores. Os resultados mostraram que os compostos bioativos extraído com metanol ($I.LP_M$) atingiu 95,32% de eficiência de inibição a 400 ppm, superando a variante extraída com água ($I.LP_w$) na formação de uma camada protetora estável e resistente. A análise de superfície confirmou a capacidade de adsorção superior e a estabilidade do $I.LP_M$ em todas as temperaturas, sugerindo seu potencial para reduzir a degradação de metais em ambientes ácidos típicos de aplicações industriais e de construção.

Palavras-chave: líquido pirolenhoso, inibidores de corrosão, aço carbono, extração com água, extração com metanol

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo de deterioração dos metais causado por uma ação química ou eletroquímica de agentes externos, como água, ácidos, bases, sais, umidade, dentre outros. Os processos corrosivos representam uma ameaça que pode acarretar diversos prejuízos, como a redução da resistência dos materiais, a contaminação de produtos e o bloqueio de tubulações e equipamentos[1]. Esses impactos afetam tanto a economia quanto o meio ambiente de maneira significativa, custos estes que incluem desde a substituição ou reparo de equipamentos danificados até perdas indiretas, como a diminuição da produtividade, aumento do consumo de energia e emissão de poluentes[1][2].

O aço carbono é amplamente empregado na indústria devido às suas propriedades mecânicas e custo acessível. O aço 1045 apresenta resistência relativamente alta, boa conformabilidade e baixo custo, sendo considerado um material estrutural importante empregado em diversos campos da engenharia. Entretanto, sua resistência à corrosão em ambientes úmidos é limitada, o que reduz sua vida útil e restringe suas aplicações[3].

Uma das maneiras de mitigar esse problema e estender a vida útil do aço carbono é o uso de inibidores de corrosão. Essas substâncias são aplicadas nos ambientes agressivos, interagindo com a superfície metálica para formar uma película protetora[4].

Nos últimos anos, houve um interesse crescente em estudar alternativas viáveis, como o uso de extratos provenientes de resíduos ou subprodutos agroindustriais, como inibidores de corrosão. Esses extratos possuem compostos antioxidantes que agem como sequestradores de radicais e, em certos casos, como quelantes de metais, demonstrando eficácia na inibição da corrosão [5].

O presente estudo explora o líquido pirolenhoso, também conhecido por extrato pirolenhoso, vinagre de madeira ou licor pirolenhoso, que é um subproduto obtido por meio da condensação de vapores liberados durante a pirólise[6]. A pirólise é um processo termoquímico no qual madeira ou resíduos agroindustriais são submetidos a altas temperaturas na ausência de oxigênio, levando à decomposição térmica dos materiais. Durante esse processo, a fumaça gerada é resfriada, o que promove a condensação de seus componentes voláteis e a consequente formação do líquido pirolenhoso [5][7]. Esse líquido possui uma mistura complexa que pode conter mais de 200 compostos orgânicos, dependendo tipo de matéria-prima, temperatura, método de extração, dentre outros[8].

Seus principais constituintes incluem ácido acético, fenóis, álcoois, cetonas, aldeídos, furanos, piranos e derivados de guaiacóis e siringóis [8][6]. Tal composição confere ao líquido propriedades físico-químicas que o tornam promissor para diversas aplicações industriais e agrícolas. Entre essas propriedades, destacam-se suas atividades antioxidantes, antissépticas e inseticidas, que podem ser aplicadas na preservação de materiais metálicos [7], no controle de pragas e doenças [9], além de potenciais usos como bioestimulantes no setor agrícola [10].

Na literatura pode-se verificar que existem diversas biomassas que são utilizadas para pirólise, por exemplo, bagaço de cana [11], casca e grãos de café[12] [13], resíduos florestais [14][15][16], entre outros. O eucalipto é uma das árvores mais cultivadas em diversas regiões do mundo, especialmente no Brasil, onde desempenha um papel importante no setor florestal e energético. Suas características favoráveis, como alta disponibilidade, rápido crescimento e grande versatilidade, fazem com que o eucalipto seja amplamente utilizado em processos industriais [17]. Os principais subprodutos da pirólise são: gases combustíveis, carvão vegetal, líquido pirolenhoso.

No entanto, o liquido pirolenhoso, ainda é pouco valorizado no que diz respeito ao seu potencial de aplicação, principalmente como inibidor de corrosão. Sua composição, rica em fenóis, álcoois, ácidos e compostos aromáticos, confere-lhe a capacidade de formação de camadas protetoras sobre superfícies metálicas, atuando na redução das taxas de corrosão e prolongando a vida útil dos materiais [18].

Essa camada têm a capacidade de reduzir a taxa de corrosão, retardando os processos de degradação dos materiais metálicos. Isso é particularmente relevante em ambientes agressivos, onde a corrosão acelerada é um problema crítico para a durabilidade e a eficiência de equipamentos e estruturas [19]. Assim, a valorização do líquido pirolenhoso como inibidor de corrosão, representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, contribuindo para a preservação de materiais metálicos e a mitigação de impactos ambientais causados por esses materiais.

Estudos demonstraram que o líquido pirolenhoso pode ser utilizado como agente inibidor de corrosão em diversos metais, especialmente devido à sua composição rica em compostos fenólicos e ácidos orgânicos. Fernandes et al. (2022)[7], um dos pioneiros nessa área, observaram que a aplicação do pirolenhoso em aço carbono prejudica significativamente a taxa de corrosão, atuando como uma barreira protetora que impede o contato direto do metal com o ambiente corrosivo. Esse efeito é atribuído à adsorção de

compostos ativos do líquido pirolenhoso sobre a superfície metálica, criando uma camada passiva que dificulta a oxidação e a escassez do material.

A proteção por solvente líquido-líquido é uma técnica essencial para separar e concentrar compostos específicos de uma mistura complexa, permitindo o isolamento de substâncias de interesse com maior eficiência e pureza, o que é fundamental em processos industriais e de pesquisa. A utilização dessa extração de eucalipto com água e metanol é fundamentada em sua eficácia para isolar compostos polares, que possuem potencial para atuar como inibidores de corrosão. A água é escolhida por já fazer parte da composição do líquido pirolenhoso, o que facilita o processo de separação, eliminando a necessidade de adicionar outros solventes aquosos. O metanol, por sua vez, tem a vantagem de possuir um ponto de ebulição baixo, o que contribui para a redução dos custos energéticos e preservar compostos termossensíveis que poderiam se degradar em condições de extração mais prejudiciais. Além disso, o metanol preserva compostos de baixo ponto de ebulição, como fenóis e ácidos orgânicos derivados de hidrocarbonetos, que formam camadas protetoras sobre superfícies metálicas, inibindo o processo de oxidação. Essa abordagem é essencial para a criação de inibidores de corrosão de origem natural, com aplicações promissoras em diversos setores industriais[20][21].

Portanto, o objetivo deste estudo visa investigar o efeito inibidor do líquido pirolenhoso extraído por água e metanol, contra a corrosão do aço carbono 1045 em meio 1M HCl por medição espectroscopia de transformada de Fourier de infravermelho de refletância difusa, perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e microscopia óptica. Além disso, o presente trabalho busca não apenas promover o aproveitamento desse subproduto, mas também criar oportunidades adicionais de valorização na área da corrosão.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: barra cilíndrica de Aço carbono 1045, fio de cobre rígido 6mm, resina poliéster (*Fiberglass*), ácido clorídrico (HCl, 37% PA ACS, *Qhemis*), Metanol (99.8% PA ACS, Êxodo Científica), líquido pirolenhoso bruto proveniente da carbonização da madeira de eucalipto doada pela empresa Aviária, situada em Evangelista, Casca/RS.

2.2 Preparação do Aço Carbono

Aço carbono 1045 foi usado como eletrodo de trabalho, tendo a composição química mostrada na Tabela 1. A composição química do aço carbono foi determinada usando a técnica de espectometria de emissão óptica [22].

Tabela 1. Composição do aço carbono utilizado neste trabalho.

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Fe
Quantidade (% em peso)	0,455	0,695	0,182	0,028	0,010	0,012	0,005	0,005	0,001	98,59

As peças metálicas foram embutidas em resina poliéster e conectadas a um fio de cobre de diâmetro de 6 mm, visando delimitar a área de exposição para os testes de estudo. A área superficial exposta foi de 1,2 cm² de diâmetro. Após o processo de embutimento, as peças metálicas foram submetidas a um lixamento cuidadoso utilizando lixas d'água de diversas granulometrias, variando de #100 a #1200. Esse procedimento de preparação das superfícies seguiu as diretrizes estabelecidas pela norma ISO 8504[69].

2.3 Preparação do Inibidor de Corrosão

De acordo com Fernandes et al. (2022)[7] com o intuito de maximizar a extração dos compostos presentes no líquido pirolenhoso de eucalipto, adotou-se a técnica de extração por solvente. Inicialmente, foi realizada as extrações líquido-líquido utilizando-se água na proporção 1:1 (v/v). As extrações ocorreu sob temperatura controlada de 353 K. Após a extração líquido- líquido, a solução composta 50% de líquido pirolenhoso e 50% de solvente foi submetida à evaporação parcial por meio de um rotaevaporador. Em seguida, o material resultante foi filtrado à vácuo. A fração líquida obtida após o processo, foi então avaliada quanto ao seu potencial como inibidor de corrosão. O mesmo método foi utilizado para a extração com metanol, porém na temperatura de 337 K. As amostras de líquido pirolenhoso extraído com água ($I.PL_W$) e líquido pirolenhoso extraído com metanol ($I.PL_M$), foram preparadas em concentrações de 100 a 600 ppm, dissolvidas em 30 mL de HCl 1M. O esquema da preparação do inibidor pode ser conferido na Fig. 1.

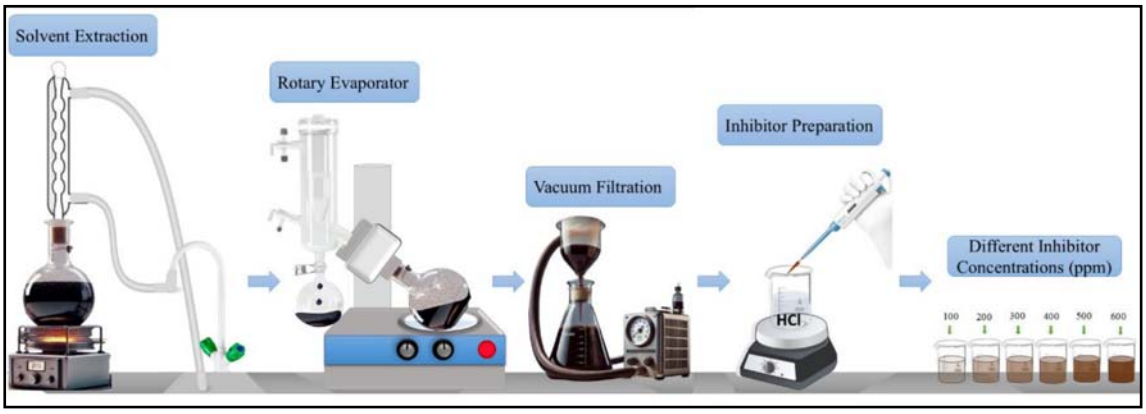

Fig. 1. Diagrama do processo de extração e preparação do inibidor.

2.4 Análise Química

Após a obtenção dos líquidos pirolenhosos (LPw e LP_M), esses foram submetidos a análises de antioxidante e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

A avaliação da atividade antioxidante foi conduzida por meio do método DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil). Esse método utilizado foi o descrito por Brand-Williams et al (1995)[23], envolve a doação de um elétron ou hidrogênio ao radical livre, neutralizando-o, e a absorção ocorre a 515 nm. A quantificação da absorbância foi realizada por meio do espectrofotômetro UV-Vis (Femto Cirrus 80MB).

A análise FT-IR foi realizada na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} utilizando um espectrômetro de infravermelho por reflexão total atenuada com transformada de Fourier (Shimadzu Prestige-21). Este procedimento possibilitou a identificação e caracterização dos grupos funcionais presentes nos líquidos pirolenhosos, além de permitir a avaliação de suas propriedades químicas.

2.5 Ensaios Gravimétricos

Neste estudo, a determinação da perda de massa foi realizada por meio da pesagem das peças antes e após 1,5 horas de exposição a solução contendo 1M HCl, na ausência e presença dos líquidos pirolenhosos como inibidor de corrosão ($I.LP_W$ e $I.LP_M$).

Após o tempo decorrido, as peças passaram pelo processo de limpeza em solução Clark (ASTM G1-90) [24] para remoção dos produtos de corrosão, antes da pesagem final da massa. Posteriormente, a taxa de corrosão foi calculada utilizando a Equação 1 [25].

$$W(mm/year) = \frac{\Delta m \times 87.6}{S \times \rho \times t} \quad (1)$$

Onde Δ_m trata-se da variação de massa, em g; S é a área superficial da amostra, em cm^2 ; ρ é a densidade do aço carbono, em 7,86 g/cm^3 ; t é o tempo total de imersão da amostra, em horas (h) e, 87.6 é a constante de conversão para mm/ano.

A partir do cálculo da taxa de corrosão, é possível calcular a eficiência a inibição (IE%), conforme a Equação 2 [25].

$$IE(\%) = (\frac{W_0 - W_i}{W_0}) \times 100 \quad (2)$$

onde W_0 é a taxa de corrosão na ausência de inibidor e W_i é a taxa de corrosão na presença de inibidor.

2.6 Medições Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram investigadas através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curvas de Tafel e Medida de transferência de carga. Essas técnicas forneceram uma abordagem abrangente para avaliar as propriedades eletroquímicas do sistema em estudo, permitindo uma compreensão mais profunda dos efeitos inibitórios dos extratos e das condições específicas de exposição.

As análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho (aço carbono 1045), um eletrodo de referência (fio de prata) e um contra-eletrodo (placa de platina), todos conectados a um potenciostato (SOLARTRON ANALYTICAL).

2.6.1 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

Antes das medições eletroquímicas de EIS, foi implementado um período de estabilização de 1,5 horas, onde as amostras tanto na ausência quanto na presença de diferentes concentrações de inibidor ($I.LP_W$ e $I.LP_M$) ficaram imersas em HCl, tempo este, considerado adequado para alcançar um potencial estável. As medições de EIS foram realizadas em uma faixa de frequência de 0,1 MHz a 0,01 Hz, com uma amplitude de 0,1 V, para as temperaturas de 298 K, 318 K e 338 K.

Os parâmetros de impedância foram extraídos e analisados usando o software Nova 2.1 para um modelo de circuito elétrico simples, que é uma combinação de

resistência da solução (R_s), resistência de polarização (R_p) e capacitância de dupla camada (C_{dl}). Considerando o estado não ideal da superfície do eletrodo, um CPE, em vez de um capacitor puro, caracterizando o efeito de dispersão para melhorar a precisão do ajuste na análise de impedância. A admissão de um CPE é estabelecida conforme a Equação 3:

$$Y_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

onde Y_0 representa a constante de proporcionalidade, n é o expoente CPE que varia de -1 a +1 e j é um número imaginário ($j = (-1)^{1/2}$, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência) [26].

A eficiência de inibição percentual (IE) foi calculada usando a equação (4), com base no R_p dos dados de impedância obtidos por meio de gráficos de Nyquist.

$$\mathrm{IE}(\%) = \left(\frac{R_p^{(i)} - R_p^{(0)}}{R_p^{(i)}}\right) \times 100 \quad (4)$$

onde $R_p^{(i)}$ e $R_p^{(0)}$ simboliza a resistência à polarização com e sem inibidor, respectivamente.

2.6.2 *Polarização Potenciodinâmica*

As análises de polarização poteciodinâmica foram obtidas varrendo o potencial de -0,3000 V a 0,3000 V em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), na temperatura de 338 K, tanto na ausência quanto na presença de diferentes concentrações de inibidor.

2.6.3 *Medição do Número de Transferência*

Para complementar essas análises, a medição do número de transferência foi feita com o objetivo de monitorar a variação da corrente em função do tempo sob um potencial constante. Essa técnica permite avaliar a estabilidade do filme passivo formado pelo inibidor na superfície do aço carbono 1045 e a eficácia do inibidor de corrosão ao longo do tempo[27]. A medição do número de transferência de íons (t_{ion}) e elétrons (t_{ele}) foi realizada usando a técnica de polarização DC em relação ao OCP das amostras por 900 s.

2.7 Análises de Superfícies

As análises metalográficas foram realizadas em microscópio óptico (MO) (marca Olympus, modelo BX41M-LED). As peças metálicas sem inibidor foram lixadas e

polidas, sendo posteriormente submetidas ao ataque químico com Nital 3% por 3 segundos e enxaguadas com água destilada para facilitar a visualização dos contornos e fases dos grãos [28]. Para as amostras com inibidor Fig. 2, a análise foi realizada apenas para a melhor amostra, com 900 segundos de imersão ao meio, sem a aplicação de ataque químico, visando preservar suas superfícies para uma comparação mais precisa.

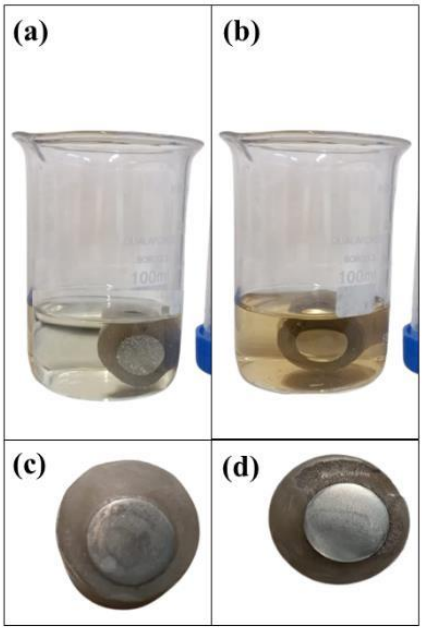

Fig.2. Amostras com (a)I.PL$_W$ e (b)I.PL$_M$ imersos e (c) I.PL$_W$ e (d)I.PL$_M$ após 900 segundos de imersão ao meio.

2.8 Análise Estatística

As análises estatísticas foram conduzidas usando Python 3.10 (versão de código aberto usando Google *Colaboratory*). O ANOVA bidirecional sem replicação foi usada para determinar o efeito do solvente de extração e da concentração do inibidor na eficiência da inibição. A estatística F foi calculada como a razão entre a variância explicada pelo fator e a variância residual (não explicada). Um alto valor F indica que a variação entre grupos (ou níveis do fator) é maior do que a variação dentro dos grupos, sugerindo que o fator pode ter um efeito significativo na variável dependente [29]. Os testes foram realizados no nível de significância $\alpha = 0,05$. Um valor p menor do que o nível de significância escolhido indica que há evidências estatísticas suficientes para rejeitar a hipótese nula, concluindo que o fator tem um efeito significativo na variável dependente[30].

O coeficiente de correlação de Spearman quantifica a correlação entre duas variáveis classificando seus valores amostrais. Ele avalia até que ponto a relação entre as duas variáveis pode ser representada com precisão por uma função monotônica[31].

Dados dois conjuntos de dados X_i e Y_i, onde x_i e y_i são as classificações dos respectivos valores, o método de cálculo é o seguinte:

$$d_i = (x_i - y_i)^2 \quad (5)$$

$$R = 1 - 6\sum_{i-1}^{n} \frac{d_i}{n^3 - n} \quad (6)$$

Onde d_i representa a diferença quadrada entre as classificações, n é o número total de amostras e R é o coeficiente de correlação. Quanto mais próximo o valor de R estiver de 1, mais forte será a correlação entre os conjuntos de dados. Uma correlação negativa indica que, à medida que uma variável aumenta, a outra tende a diminuir[32].

O coeficiente de correlação de Spearman classifica a força das relações entre variáveis: um coeficiente maior que 0,7 indica uma correlação forte, significando previsibilidade significativa em como as mudanças em uma variável afetam a outra. Um coeficiente entre 0,4 e 0,69 indica uma correlação moderada, onde há alguma relação, mas com mais variabilidade e menos previsibilidade. Por outro lado, um coeficiente menor que 0,39 significa uma correlação fraca, sugerindo pouca ou nenhuma relação discernível entre as variáveis, com impacto mínimo das mudanças em uma variável sobre a outra[33].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Químicas

As condições usadas nessas análises possibilitam conhecer preliminarmente como os compostos extraídos dos líquidos pirolenhosos obtidos com água e metanol podem contribuir em um provável potencial como agente anticorrosivo, por meio da maximização de extração de compostos bioativos. Entre esses compostos, os antioxidantes se destacam pelo seu potencial de atuarem como inibidores de corrosão, protegendo diferentes ligas metálicas, conforme sugerido em estudos anteriores [34][35][36]. Neste contexto, a Tabela 2 apresenta valores de EC50 obtidos no ensaio de DPPH, que se referem à concentração da substância necessária para reduzir 50% da atividade do radical DPPH, indicando a eficácia antioxidante das amostras testadas [37].

Tabela 2. DPPH dos prováveis compostos antioxidantes.

Extraction	EC50 (µg/mL)
Controle	13,3900 ± 0,4051*
$I.PL_W$	0,3187 ± 0,0540*
Controle	13,3900 ± 0,4051*
$I.PL_M$	9,6090 ± 0,6117*
$I.PL_W$	0,3187 ± 0,0540*
$I.PL_M$	9,6090 ± 0,6117*

*Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t ($p<0,05$).

O material controle apresentou 13,3900 ± 0,4051 µg/mL, o $I.PL_W$ resultou em 0,3187 ± 0,0540 µg/mL, e o $I.PL_M$ obteve 9,6090 ± 0,6117 µg/mL, valores de EC50 inferiores ao achado para o extrato metanolico de Ruta graveolens L, de 200,5 µg/mL[38] e do extrato polifenólico isolado de diclorometano do ácido pirolenhoso de Rhizophora apiculata de 1045000 µg/mL[39].

Com base nas tais informações obtidas no DPPH, para reforçar a hipótese da provável antioxidante dos extratos pirolenhosos, foi realizado o FT-IR, que fornecem os grupos funcionais presentes nesses extratos (Fig. 3).

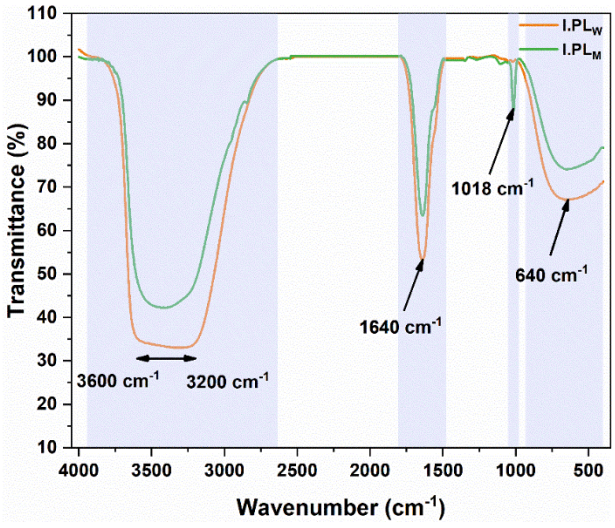

Fig. 3. FT-IR dos prováveis compostos antioxidantes.

De modo geral, destacam-se as bandas associadas à OH (álcoois, fenóis) entre 3200-3600 cm^{-1}, C=O (compostos carbonílicos) em 1640 cm^{-1}, compostos aromáticos em 640 cm^{-1}. Nota-se para a fração extraída com metanol ($I.PL_M$) uma banda em 1018 cm^{-1}, referente a C-O- (ésteres, álcoois)[40], [41], [42]. A presença de Álcoois, Fenóis, Ésteres

combinados e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) tem se mostrado como alternativas como de agente anticorrosivo [43], [44], [45], [46]. Esses compostos têm sido identificados em estudos que analisam a composição química de líquidos pirolenhosos de eucalipto por CG-MS [47][48][49], tais como 2,4,6 – Trimetilfenol; Guaiacol; 2,6-Dimetóxifenol; 4-Metilguaiacol; 4-Etilguaiacol; Eugenol; Vanilina; 1,4-Metóxi-fenol; 1,2-Metóxi-4-propilfenol, 4-Metil-2-metóxi-fenol, destacando sua complexidade. Esses compostos pertencem a classe de grupos funcionais pertencentes a álcoois e fenóis, além possuírem estruturas aromáticas, o que os torna uma possibilidade de serem potenciais inibidores de corrosão. Partindo desse pressuposto, a Tabela 3 mostra estes elementos químicos podem representar as bandas de 3200 a 3600 cm^{-1} e 640 cm^{-1}, respectivamente. Adicionalmente, a presença de hidroximetilfurfural, relatado nas literaturas, sugere que a banda de 1640 cm^{-1} (C=O) pode ser atrelada a esse composto químico.

Tabela 3. Estrutura teórica para análises de FT-IR e GC-MS de prováveis compostos antioxidantes.

Suggested Compound	Functional Group	Band (cm^{-1})	Reference
Fenol, 2,4,6-Trimetilfenol, Guaiacol, 2,6-Dimetoxifenol, 4-Metilguaiacol, 4-Etilguaiacol, Eugenol, Vanilina, 1,4-Metóxi-fenol, Butanodiol, 2-Metóxi-4-propilfenol, 4-Metil-2-metóxi-fenol	O-H (álcoois, fenóis)	3200-3600	[47][48][49]
5-Hidroximetilfurfural	C=O (carbonilas)	1640	[47][49]
Compostos aromáticos (Fenol, 2,4,6-Trimetilfenol, Guaiacol, 2,6- Dimetóxifenol, 4-Metilguaiacol, 4-Etilguaiacol, Eugenol, Vanilina, 1,4-Metóxi-fenol, l,2-Metóxi-4-propilfenol, 4-Metil-2-metóxi-fenol)	C-H fora do plano (aromáticos)	640	[47], [48], [49]
Butanodiol	C-OH (álcoois)	1018	[47]
Metil oleato, Metil estearato	C-O (ésteres)	1018	[49]

A banda observada em 1018 cm^{-1} para o $I.PL_M$, sugere que compostos como o butanodiol podem estar contribuindo para a formação desta banda, possivelmente associados à presença de grupos OH (álcoois), que podem ser essenciais para sua ação inibidora de corrosão. Além disso, a região sugere que os ésteres, como metil oleato e metil estearato, também podem desempenhar um papel importante, embora com um potencial antioxidante geralmente menor que o dos fenóis, onde sua ação combinada pode ter efeitos aprimorados[47][48][49].

Os resultados indicam que a água removeu prováveis compostos antioxidantes que comitantemente pode revelar uma maior extração de compostos bioativos de ação inibitória de corrosão, evidenciadas por bandas mais pronunciadas nas análises FT-IR e a menor concentração de substância necessária para eliminação do radical do DPPH.

Portanto, a escolha do solvente para o líquido pirolenhoso, o conhecimento químico dos compostos envolvidos e o meio de extração são cruciais na recuperação de compostos de inibidores de interesse.

3.2 Medida de Perda de Massa

A taxa de corrosão (mm/y) e a eficiência de inibição (EI%) para todas as amostras testadas foram calculadas usando as Equações 1 e 2, respectivamente, e os resultados são apresentados na Tabela 4.

No geral, nota-se que as taxas de corrosão diminuíram significativamente, enquanto o IE% aumentou conforme as concentrações dos inibidores ($I.LP_W$ e $I.LP_M$) aumentaram, até chegar à uma eficiência máxima em 400 ppm, conforme ilustrado na Fig. 4. Notavelmente, a eficiência de inibição do $I.PL_M$ foi superior em comparação com a amostra $I.PL_W$. Os resultados indicaram uma eficiência de inibição de 95,32% (400 ppm) para o $I.PL_M$ e 72,97% (400 ppm) para o $I.PL_W$, em meio 1M HCl.

Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção de heteroátomos presentes no líquido pirolenhoso na superfície do metal, resultando em menor contato entre o metal e o ambiente corrosivo, levando a uma diminuição na taxa de corrosão [50]. Para ambos os casos, a concentração de 500 ppm de inibidor apresentou uma eficiência de 94,41% ($I.PL_M$) e 71,05% ($I.PL_W$), que pode ser atribuído à um limite máximo da quantidade de inibidor, onde não há mais ganhos expressivos na eficiência de inibição, possivelmente atribuída à formação de uma camada passivadora. Em uma mistura complexa, como a do líquido pirolenhoso, é difícil apontar qual substância está agindo e inibindo a corrosão. Provavelmente, uma combinação de diferentes moléculas trabalhando em sinergia promove os resultados observados em nossos estudos [51].

Tabela 4. Perda de massa e valores de IE para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a 298K.

Extraction	Inhibitor Concentration	*ΔW (g)*	CR (mm/y)	θ	*IE* (%)
***	0 ppm	0,1306	970,36	***	***
I.PL$_W$	100 ppm	0,0741	550,56	0,43	43,26
	200 ppm	0,0470	349,21	0,64	64,01
	300 ppm	0,0441	327,66	0,66	66,23
	400 ppm	0,0353	262,27	0,72	72,97
	500 ppm	0,0378	280,85	0,71	71,05
	600 ppm	0,0509	378,18	0,61	61,02
I.PL$_M$	100 ppm	0,0225	167,17	0,82	82,77
	200 ppm	0,0132	98,07	0,89	89,89
	300 ppm	0,0124	92,13	0,90	90,50
	400 ppm	0,0061	45,32	0,95	95,32
	500 ppm	0,0073	54,23	0,94	94,41
	600 ppm	0,0076	56,46	0,94	94,18

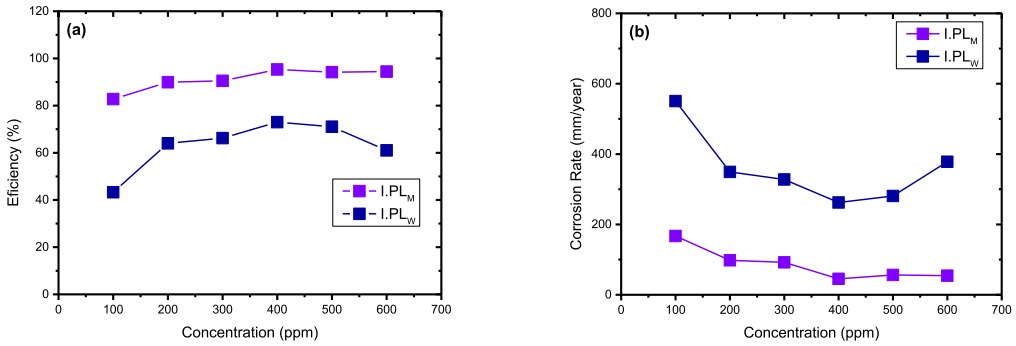

Fig. 4. (a) Eficiência de inibição e (b) taxa de corrosão de I.PL$_M$ e I.PL$_W$ após 1,5 horas de imersão.

3.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são amplamente reconhecidas como uma ferramenta altamente eficaz para quantificar a formação de camadas adsorvidas por inibidores de corrosão. Eles fornecem informações cruciais sobre a eficácia dos inibidores, especificando a extensão da camada protetora que impede a penetração de agentes corrosivos na superfície do metal [25][52]. O parâmetro de cobertura de superfície (θ),

obtido a partir de experimentos gravimétricos, foi utilizado para ajustar diferentes modelos de isoterma, como os de Langmuir, Temkin e Freundlich.

Isoterma de adsorção de Langmuir representada pela Equação 7:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

Isoterma de adsorção de Temkin representada pela Equação 8:

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C \quad (8)$$

Isoterma de adsorção de Freundlich representada pela Equação 9:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad (9)$$

onde K_{ads} simboliza a constante de equilíbrio de adsorção e C , a concentração do inibidor. O gráfico de todos os modelos de adsorção estudados é mostrado na Fig. 5.

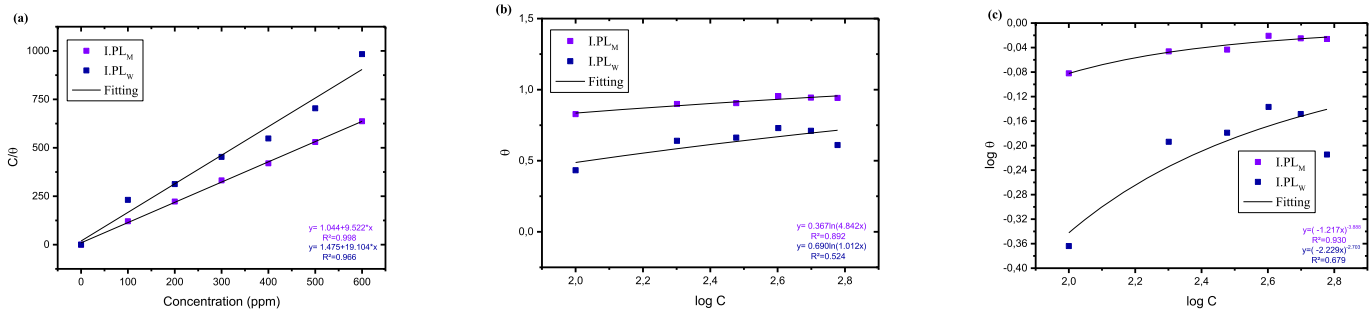

Fig. 5. Isotermas de adsorção de (a) Langmuir; (b) Temkin e (c) Freundlich para $I.PL_M$ e $I.PL_W$ em 298 K.

O melhor ajuste foi observado no modelo de Langmuir (Fig. 3a), conforme indicado pelos valores do coeficiente de regressão (R^2), que se aproximaram de 1 [53]. As regressões lineares entre C/θ e C para as diferentes extrações ($I.PL_M$ e $I.PL_W$) foram obtidas, e seus valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de isoterma de Langmuir para o aço 1045 na presença de $I.PL_M$ e $I.PL_W$ em 298 K.

Model of Adsorption Isotherm	Extraction	R^2	Slope	K_{ads}	ΔG^o_{ads} (kJ.mol^{-1})
Langmuir	$I.PL_M$	0,9988	1,0449	0,1097	-4,47
	$I.PL_W$	0,9667	1,4752	0,0772	-3,60

O modelo de Langmuir, conforme mostra os altos valores de R^2, particularmente para o $I.PL_M$, onde o coeficiente de regressão foi R^2=0,9988, indicou uma excelente correlação linear. O fato de o modelo de Langmuir ter apresentado o melhor ajuste sugere que a adsorção dos extratos na superfície do aço 1045 ocorre de maneira uniforme e em monocamada, ou seja, sem interações significativas entre as moléculas adsorvidas. A

maior constante de adsorção (K_{ads}) observada para o $I.PL_M$ em comparação com o $I.PL_W$ indica que o $I.PL_M$ proporciona uma maior eficiência de adsorção, o que pode estar relacionado à solubilidade e ao comportamento molecular dos inibidores presentes nos extratos.

Para o $I.PL_M$, o valor de ΔG^{o}_{ads} de $-4{,}47$kJ/mol indica que o processo de adsorção é espontâneo, mas com uma natureza predominantemente física, visto que valores de ΔG^{o}_{ads} entre -20 e 0 kJ/mol estão associados à adsorção física [53].

3.4 Mecanismo de Inibição de Corrosão

Na Fig. 6, é ilustrado o mecanismo de inibição do líquido pirolenhoso na superfície do aço 1045, quando o aço é exposto a um ambiente corrosivo contendo Cl^- e H_3O^+ na presença de inibidor, os heteroátomos presentes em sua estrutura química movem-se rapidamente para as regiões defeituosas para formar fortes ligações de coordenação com os átomos de Fe, formando uma barreira protetora na superfície do metal, evitando assim a corrosão[54].

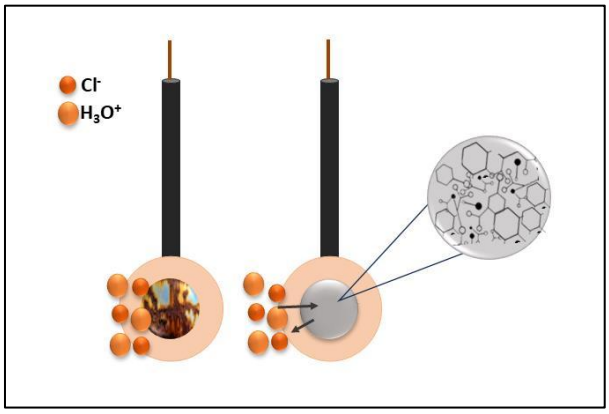

Fig. 6. Mecanismo de inibição do líquido pirolenhoso no aço carbono.

Quando o inibidor de corrosão é introduzido no meio corrosivo, ele se adere à superfície do metal, promovendo interações físicas ou químicas. A adsorção do inibidor na superfície metálica pode gerar uma camada protetora que atua como uma barreira entre o metal e o ambiente corrosivo, diminuindo a taxa de corrosão [55]. O mecanismo de inibição de corrosão é baseado na adsorção de moléculas orgânicas na superfície do metal, formando uma camada protetora que reduz a interação entre o metal e o meio corrosivo. Esse processo de adsorção foi confirmado pelas análises de FT-IR, onde a banda em 1018 cm^{-1} indicou a presença de compostos como butanodiol, cujos grupos OH desempanham um papel essencial na formação da barreira protetora. Além disso, a presença de ésteres,

também observada no FT-IR, sugere uma contribuição sinérgica desses compostos para a eficiência do inibidor. As isotermas de adsorção, particularmente o modelo de Langmuir, reforçam esse comportamento ao mostrar que a adsorção dos compostos ocorre de maneira uniforme, formando uma monocamada na superfície metálica, o que maximiza a proteção contra a corrosão. O parâmetro de adsorção $\Delta G^{o}ads$ indica que esse processo de adsorção é espontâneo e eficiente, confirmando o papel protetor das moléculas orgânicas na redução da taxa de corrosão, como também evidenciado pela análise de perda de massa.

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Fig. 7 mostra os diagramas de Nyquist referentes ao aço carbono submerso em HCl 1M, tanto sem quanto com a adição de inibidor em várias concentrações: (a-c) $I.LP_W$ e (d-f) $I.LP_M$. As análises de EIS foram realizadas a 298 K, 318 K e 338 K. Os gráficos de Nyquist (Fig. 7) foram ajustados utilizando o modelo de circuito elétrico equivalente, e os respectivos resultados estão apresentados na Tabela 6. Para garantir a consistência dos dados de EIS, aplicou-se as relações de Kramers-Kronig (K-K), conforme mostra a Fig. 8. As relações K-K transformam o componente real da impedância em componente imaginário e vice-versa, permitindo comparar diretamente os valores transformados com os dados experimentais sob as mesmas condições. As curvas experimentais demonstraram excelente concordância com as curvas simuladas, com um desvio padrão (χ^2) da ordem de 10^{-4}.

De modo geral, para ambos inibidores ($I.LP_W$ e $I.LP_M$), observou-se que o aumento da concentração levou a um aumento significativo na resistência de polarização (R_p), especialmente para a concentração de 400 ppm, o que sugere um efeito inibitório mais pronunciado. O R_p reflete a capacidade do inibidor de impedir a corrosão, aumentando a resistência à transferência de carga no sistema. Esse comportamento, aliado ao aumento contínuo de R_p, indica que o inibidor é eficaz em retardar o processo corrosivo [56]. Além disso, a capacitância da dupla camada (C_{dl}), que está associada à área ativa de superfície disponível para a corrosão, diminuiu à medida que a concentração dos inibidores aumentou. Em sistemas com melhor inibição, espera-se essa diminuição de C_{dl}, o que reflete uma menor exposição da superfície metálica ao eletrólito corrosivo e, consequentemente, uma adsorção mais efetiva dos compostos inibidores na superfície do aço [57].

O aumento gradual na concentração dos I.LP em uma faixa de concentração específica (100–400 ppm) melhora a eficiência da inibição. No entanto, o aumento adicional na concentração dos I.LP (500–600 ppm) causou a diminuição da eficiência da inibição e do R_p e consequentemente o aumento dos valores de C_{dl}. Embora concentrações mais altas geralmente aumentem a inibição, pode haver um limite além do qual os benefícios se estabilizam ou diminuem devido a potenciais efeitos de aglomeração ou adsorção competitiva. Esse mesmo comportamento foi observado para Aslam et al. (2023) [25], no estudo de desempenho de inibição de corrosão de multifitoconstituintes do extrato de casca de eucalipto na corrosão de aço macio em solução de HCl a 5%.

Para o $I.LP_W$ (Fig. 7 a-c), os valores de R_p e C_{dl} variaram de 7.334 Ωcm² e 573,43 μFcm⁻² (100 ppm) até 14.575 Ωcm² e 167,40 μFcm⁻² (400 ppm) a 298 K; de 3.942 Ωcm² e 542,99 μFcm⁻² (100 ppm) até 8.071 Ωcm² e 240,62 μFcm⁻² (400 ppm) a 318 K; e de 3.123 Ωcm² e 448,75 μFcm⁻² (100 ppm) até 5.551 Ωcm² e 180,95 μFcm⁻² (400 ppm) a 338 K, demonstrando uma inibição eficaz, especialmente a 298 K.

No caso do $I.LP_M$ (Fig. 7 d-f), os valores de R_p a 298 K foram ainda mais elevados, atingindo 42.932 Ωcm² na concentração de 400 ppm, sugerindo uma eficácia inibitória superior ao $I.LP_W$. Esse comportamento se repetiu em todas as temperaturas testadas, com valores de R_p de 17.515 Ωcm² (400 ppm) a 318 K e 12.141 Ωcm² (400 ppm) a 338 K, indicando que a destilação em metanol produz compostos mais ativos no bloqueio dos sítios corrosivos. De acordo com Aslam et al. (2023)[25], a atividade inibitória é influenciada pela concentração, temperatura e solvente de extração.

Outro aspecto relevante observado diz respeito as eficiências de inibição (*EI*%). Embora o aumento da temperatura geralmente reduza o efeito inibitório devido à aceleração das reações corrosivas, ambos os I.PL demonstraram eficácia significativa mesmo em temperaturas elevadas. Para o $I.LP_W$, os valores de *EI%* em 400 ppm foram de 66,21% a 298 K, 76,84% a 318 K e 80,39% a 338 K, enquanto o $I.LP_M$ apresentou valores ainda mais elevados: 88,53% a 298 K, 89,32% a 318 K e 91,03% a 338 K.

Estudos mostram que inibidores orgânicos, como aqueles derivados de casca de manga e compostos sintetizados, apresentam desempenho aprimorado em temperaturas elevadas. Por exemplo, os inibidores sintetizados demonstraram quase 100% de eficiência em temperaturas de até 60 °C, mantendo ainda alta eficácia a 90 °C em ambientes ácidos específicos [58]. Da mesma forma, o extrato de casca de manga mostrou maior eficiência de inibição em temperaturas mais baixas, mas sua eficácia diminuiu em temperaturas mais altas devido à adsorção mais fraca [59]. Além disso, o desempenho do inibidor de

tetrahidropirimidínio foi avaliado em uma faixa de temperatura, revelando uma correlação entre temperatura e eficiência de adsorção[60]. No geral, o comportamento dependente da temperatura desses inibidores destaca a interação complexa entre a dinâmica de adsorção e a formação de filme protetor, o que é crucial para sua eficácia na prevenção da corrosão.

Entretanto, é importante observar que, embora alguns inibidores tenham melhor desempenho em temperaturas mais altas, outros podem apresentar eficiência reduzida, indicando que a relação entre temperatura e inibição não é universalmente positiva e pode variar significativamente com base na estrutura química do inibidor e no ambiente corrosivo. A eficiência de um inibidor orgânico depende do tamanho da molécula orgânica, aromaticidade, tipo e número de átomos ou grupos de ligação na molécula (π ou σ), natureza e carga de superfície, distribuição de carga na molécula e tipo de meio agressivo. A presença de grupos funcionais polares com átomos S, O ou N na molécula, compostos heterocíclicos e elétrons π presentes na molécula também aumenta a eficiência desses inibidores de corrosão orgânicos [61].

Estudos apontam que inibidores orgânicos podem se adsorver fisicamente na superfície do metal, criando barreiras que previnem a difusão de íons corrosivos, com eficiência que aumenta à medida que a temperatura favorece a formação de filmes mais densos e aderentes [61].

Nesse estudo, o $I.LP_W$ contém uma maior proporção de compostos polares, como ésteres e álcoois, que são conhecidos por suas capacidades de adsorção na superfície metálica devido à presença de grupos funcionais como O-H, C=O, e C-O. Esses grupos podem interagir com a superfície metálica através de ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals, formando uma camada fina adsorvida na superfície do metal. No entanto, essa adsorção é relativamente fraca, a estabilidade da camada protetora pode ser reduzida em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, o $I.LP_M$, extrai compostos como metil ésteres (metil oleato, metil estearato), que possuem propriedades de adsorção mais fracas que os fenóis, mas que, em ambiente ácido, podem interagir sinergicamente com compostos oxidativos e formar uma camada mista de proteção. Esse efeito combinado pode ajudar a aumentar a estabilidade do filme protetor, impedindo o contato direto do ácido com o metal. Além da presença de antioxidantes como 5-hidroximetilfurfural e derivados de guaiacol reforça a capacidade dos inibidores de reduzir a taxa de corrosão ao estabilizar reações oxidativas na superfície metálica, que desempenham um papel

importante na formação dessa camada protetora, interagindo diretamente com a superfície metálica [7].

Contudo, ambos os inibidores sem dúvida mostraram eficazes na inibição da corrosão em todas as condições testadas, superando significativamente as amostras sem inibidor (linha preta), tanto em termos de temperatura quanto de concentração.

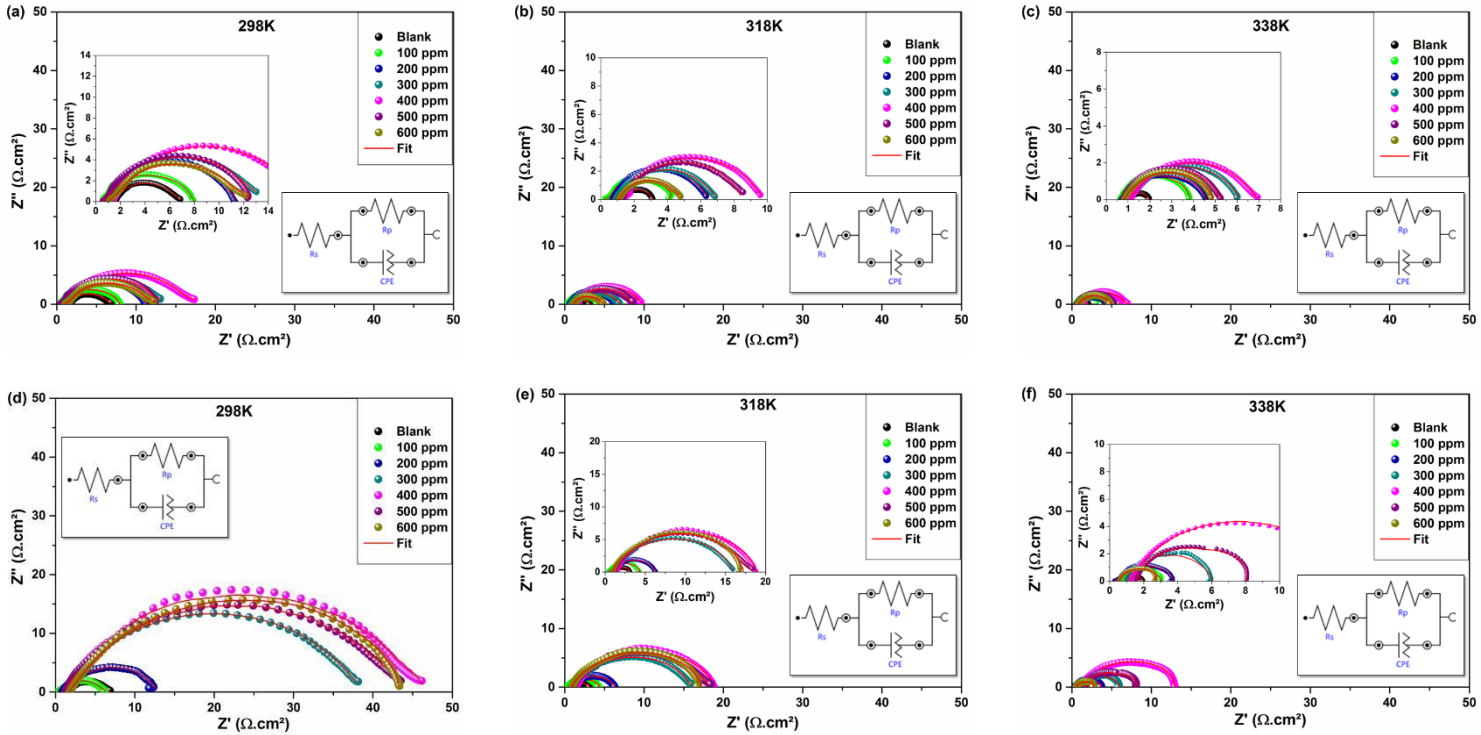

Fig. 7. Diagramas de Nyquist do aço carbono em solução de 1 M HCl, sem e com diferentes concentrações de I.LP. (a-c) $I.LP_W$ e (d-f) $I.LP_M$, em 298 K, 318 K e 338 K, respectivamente.

Tabela 6. Parâmetros de ajuste obtidos a partir de diagramas EIS de aço carbono em solução de HCl 1M, sem e com diferentes concentrações de $I.LP_W$ e $I.LP_M$.

Extraction	Temperature	Concentration (ppm)	R_s (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	f_{max}	*IE* (%)	n_1	X^2
***	298 K	0	1.574	4.924	412.38	78.368	***	0,811	1.77×10^{-4}
	318 K	0	1.232	1.869	319.32	266.605	***	0,847	1.38×10^{-4}
	338 K	0	0.885	1.088	302.79	482.740	***	0,838	0.13×10^{-4}
$I.PL_W$	298 K	100	0.586	7.334	573.43	37.842	32.86	0.789	60.3×10^{-4}
		200	0.986	10.174	172.42	90.727	51.60	0.822	5.51×10^{-4}
		300	0.885	11.850	380.00	35.344	58.44	0.806	6.58×10^{-4}
		400	1.515	14.575	167.40	65.231	66.21	0.802	2.46×10^{-4}
		500	0.774	11.749	209.74	64.585	58.09	0.823	52.9×10^{-4}
		600	1.420	9.999	241.92	65.790	50.75	0.806	2.26×10^{-4}
	318 K	100	0.428	3.942	542.99	74.357	52.58	0.824	39.3×10^{-4}
		200	0.775	5.476	416.49	69.782	65.86	0.848	10.4×10^{-4}
		300	0.919	5.836	342.99	79.503	67.97	0.804	3.59×10^{-4}
		400	1.448	8.071	240.62	81.954	76.84	0.813	37.6×10^{-4}
		500	1.250	7.238	1392.6	15.789	74.17	0.802	5.77×10^{-4}
		600	1.138	3.621	935.73	46.971	48.38	0.810	42.9×10^{-4}
	338 K	100	0.707	3.123	448.75	113.564	72.39	0.882	15.4×10^{-4}
		200	0.867	3.989	350.95	113.687	72.72	0.835	20.1×10^{-4}
		300	1.199	4.808	267.27	123.845	77.37	0.835	4.54×10^{-4}
		400	1.148	5.551	180.95	158.432	80.39	0.811	2.80×10^{-4}
		500	0.764	4.425	220.38	163.190	75.41	0.834	4.36×10^{-4}
		600	0.856	4.008	348.88	113.813	72.85	0.829	4.46×10^{-4}
$I.PL_M$	298 K	100	0.639	5.499	399.83	72.387	10.45	0.812	51.7×10^{-4}
		200	0.966	11.814	320.22	42.070	58.32	0.794	9.74×10^{-4}
		300	1.450	36.560	96.46	45.130	86.53	0.811	3.03×10^{-4}
		400	1.731	42.932	45.65	81.207	88.53	0.772	5.19×10^{-4}
		500	1.274	41.919	68.55	55.386	88.25	0.869	4.98×10^{-4}
		600	2.208	41.783	94.32	40.384	88.21	0.822	3.14×10^{-4}
	318 K	100	0.526	3.705	369.60	116.225	49.55	0.944	55.0×10^{-4}
		200	0.988	5.323	198.41	150.695	64.88	0.792	3.26×10^{-4}
		300	1.299	14.578	159.25	68.555	87.17	0.796	3.88×10^{-4}

	400	1.289	17.515	58.28	155.915	89.32	0.796	3.43×10^{-4}
	500	1.003	16.921	102.55	91.718	88.95	0.782	3.57×10^{-4}
	600	1.023	16.179	76.70	128.254	88.44	0.823	6.22×10^{-4}
338 K	100	0.853	2.176	219.14	333.656	50.00	0.876	3.26×10^{-4}
	200	0.578	2.254	173.82	406.261	51.73	0.895	10.9×10^{-4}
	300	0.531	3.167	458.75	109.549	65.64	0.841	50.3×10^{-4}
	400	1.303	12.141	170.86	76.723	91.03	0.811	2.68×10^{-4}
	500	1.563	6.231	63.670	401.143	82.53	0.868	4.70×10^{-4}
	600	0.985	5.036	95.290	331.652	78.39	0.851	8.30×10^{-4}

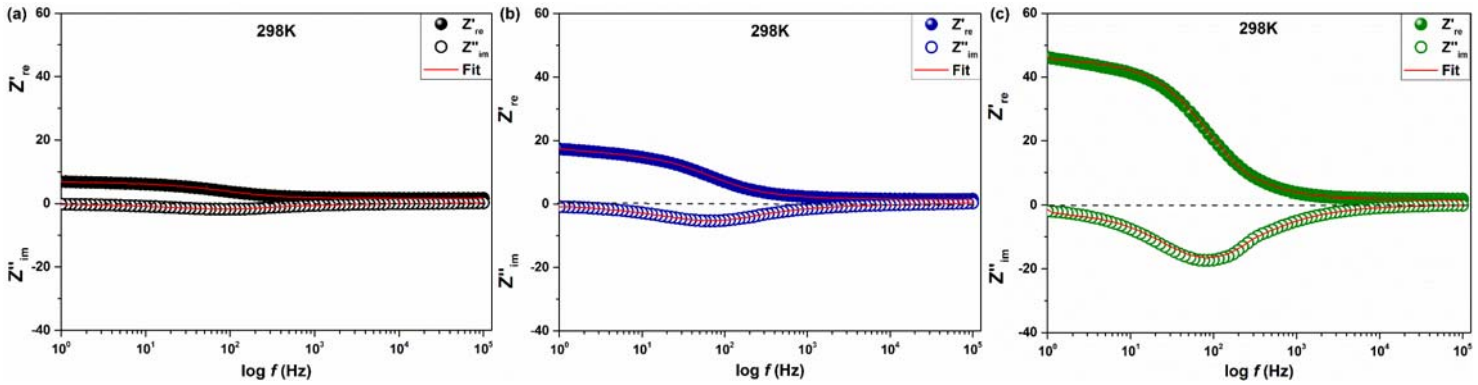

Fig.8 Transformadas K–K dos componentes real (Z_{re} em $\Omega.cm^2$) e imaginário (Z_{im} em $\Omega.cm^2$) dos dados de EIS do aço carbono imerso em HCl (a) sem inibidor, (b) com 400 ppm $I.LP_w$ e (c) com 400 ppm $I.LP_{M,}$ em 298 K.

A Fig. 9 apresenta os diagramas de Bode, onde se observa a relação log |Z| versus log *f* e θ versus log *f*, fornecendo informações relevantes sobre o comportamento do sistema em resposta à formação de barreiras protetoras na superfície metálica. Três regiões distintas são identificadas com base no comportamento em diferentes faixas de frequência: alta, intermediária e baixa. A região de alta frequência (> 10^5 Hz) está relacionada aos processos de transferência de carga da solução para o aço carbono; a região intermediária reflete a resistência da matriz do aço e da interface entre aço e o meio corrosivo; e a região de baixa frequência (< 10^1 Hz) corresponde ao processo de transferência de massa.

De modo geral, os inibidores promoveram um aumento significativo nas magnitudes da impedância absoluta |Z| na faixa de frequência mais baixa, em comparação aos sistemas sem inibidores, proporcionando uma maior resistência ao fluxo de corrente elétrica. Esse comportamento destaca a eficácia do inibidor investigado na prevenção da corrosão por meio de sua adsorção na superfície do aço, reforçando suas propriedades protetivas.

Os resultados para o inibidor $I.LP_W$ em diferentes concentrações e temperaturas estão ilustrados nas Fig. 9(a-f). Observa-se que, à medida que a concentração do inibidor aumenta, o valor de |Z| também se eleva, especialmente a 298 K, onde a elevação é mais acentuada na concentração de 400 ppm em baixas frequências, indicando uma inibição mais eficaz sob essas condições. As Fig. 9(g-l) mostram o comportamento do módulo da impedância para o inibidor $I.LP_M$, que apresenta uma resposta ainda mais expressiva do que o I.LPw. Notavelmente, o $I.LP_M$, particularmente na concentração de 400 ppm, resulta em um aumento significativo de |Z| nas faixas de baixa e média frequência, tanto a 298 K quanto a 318 K e 338 K. Esses resultados indicam que o filme protetor formado pelos compostos polares do $I.LP_M$ é mais eficiente e estável, conferindo uma proteção aprimorada ao aço carbono, mesmo em condições de temperatura elevada.

Em contraste, as curvas de |Z| para as amostras sem inibidor (linha preta) revelam uma diminuição de |Z| com o aumento da temperatura na região de baixas frequências. Esse comportamento é característico de sistemas corrosivos com baixa resistência de polarização (R_p), refletindo a exposição direta da superfície metálica ao eletrólito corrosivo, sem a presença de uma barreira protetora eficaz.

De modo geral, os diagramas apresentam comportamentos semelhantes no que diz respeito aos ângulos de fase. Observa-se que os ângulos de fase aumentam com o incremento da concentração do inibidor, particularmente no domínio de frequências

intermediárias, o que sugere a formação de uma camada protetora. Essa camada proporciona uma resposta capacitiva superior na presença do inibidor[7]. O ângulo de fase ideal do sistema capacitivo (θ) deve ser 90◦, enquanto para um sistema resistivo ele se aproxima de zero [62]. Ao comparar os inibidores na concentração de 400 ppm, verifica-se que para o inibidor $I.LP_W$ os ângulos de fase são de 43° (298 K), 37° (318 K) e 33° (338 K). Já para o inibidor $I.LP_M$, os valores são ainda mais elevados, com 54° (298 K), 45° (318 K) e 42° (338 K). Em contrapartida, as amostras sem inibidor apresentam valores de 30° (298 K), 20° (318 K) e 13° (338 K), apresentando uma resposta típica de um comportamento puramente resistivo. Outro aspecto relevante observado diz respeito às diferentes temperaturas, nota-se uma leve diminuição nos ângulos de fase com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído aceleração dos processos corrosivos e mudanças nas características de adsorção do inibidor [63][64][65].

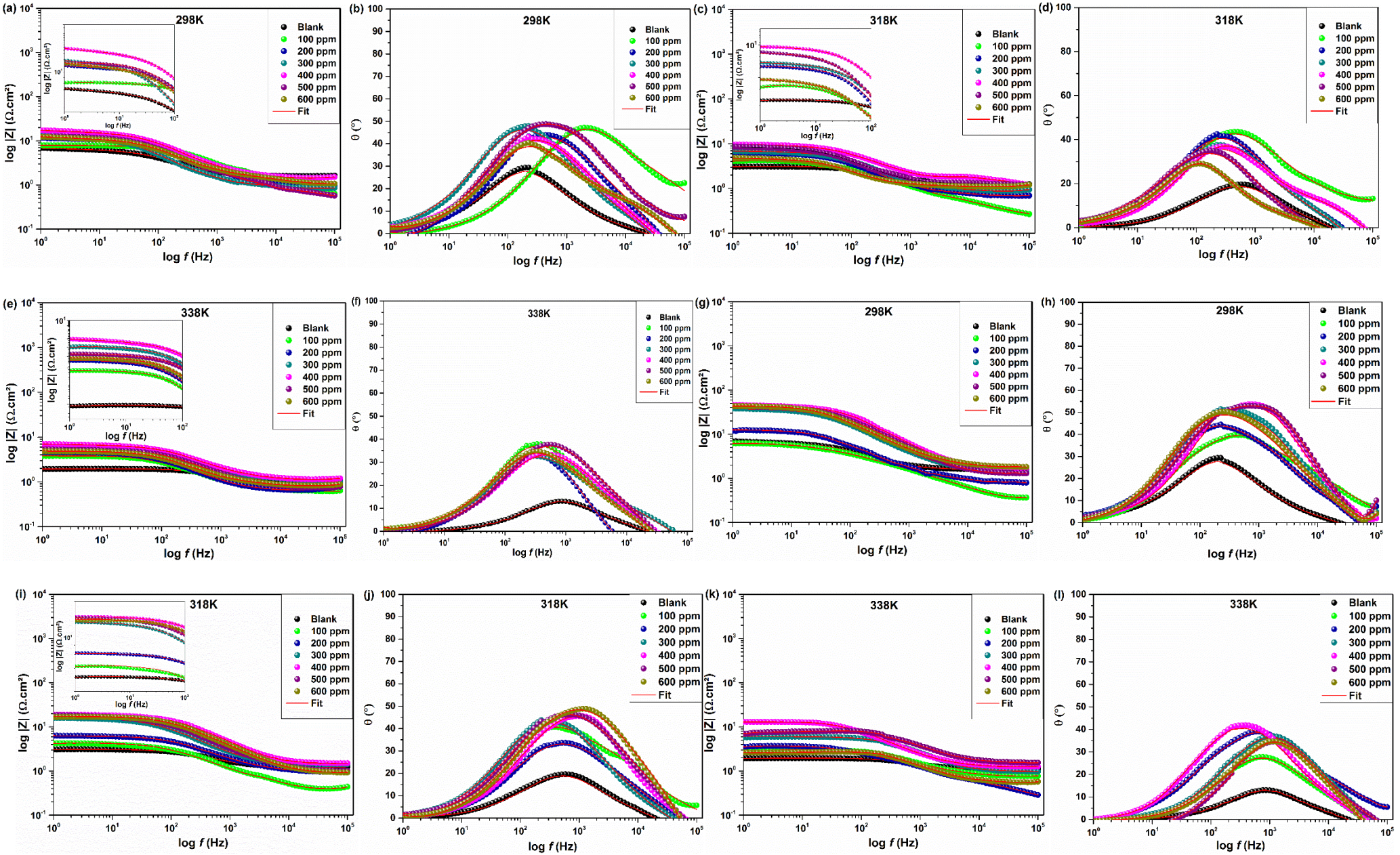

Fig. 9. Diagrama Bode representado por log |Z| versus log *f* e θ versus log *f* para o aço carbono em solução de 1M HCl, e com diferentes concentrações de I.LP. (a-f) $I.LP_W$ e (g-l) $I.LP_M$, em 298 K, 318 K e 338 K, respectivamente.

3.6 Medição do Número de Transferência

A Fig. 10 mostra os resultados das medições, onde podemos observar que a corrente de pico cai com o tempo por causa da polarização dos íons móveis na interface metal/eletrólito. O número de transferência de íons e elétrons varia entre 0 e 1 e indica a contribuição relativa dos elétrons no processo de transporte de carga, em comparação com os íons. A corrente inicial (I_i) é devida apenas aos íons ou um resultado da condução iônica e eletrônica combinada, enquanto a corrente residual constante é devida apenas à condução eletrônica.

Os números de transferência para íons (t_{ion}) e elétrons (t_{ele}) foram calculados a partir do gráfico de corrente de polarização versus tempo usando as Equações (10) e (11) [27].

$$t_{ion} = \frac{(I_i - I_f)}{I_i} \tag{10}$$

$$t_{ele} = \frac{I_f}{I_i} \tag{11}$$

onde I_i e I_f são as correntes inicial e final em t_i e t_f, respectivamente.

A amostra sem inibidor apresenta o maior t_{ion} (0,69), o que sugere que, na ausência de inibidores, os íons têm maior mobilidade na interface eletrodo/eletrólito. Isso é esperado, pois a ausência de uma barreira protetora permite uma maior interação direta entre os íons e a superfície do metal. A adição de inibidores, os valores de t_{ion} diminuem: 0,62 para I.LP$_W$ e 0,54 para I.LP$_M$. Isso indica que ambos os inibidores reduzem a mobilidade dos íons, formando uma camada que restringe a difusão iônica. O I.LP$_M$, com tion mais baixo (0,54), sugere que ele forma uma camada mais eficaz na barreira para íons, corroborando com os resultados anteriores de EIS, onde o I.LP$_M$ mostrou maior R_p. O t_{ele} aumenta na presença dos inibidores, de 0,30 (branco) para 0,37 (I.LP$_W$) e 0,45 (I.LP$_M$). Isso implica que, à medida que os inibidores são adsorvidos na superfície metálica, a transferência eletrônica é facilitada, especialmente no caso do I.LP$_M$. Isso pode ser atribuído à formação de uma camada protetora que permite o bloqueio seletivo dos íons, mas mantém uma certa condutividade eletrônica, o que é consistente com a presença de compostos como fenóis e aldeídos no I.LP$_M$.

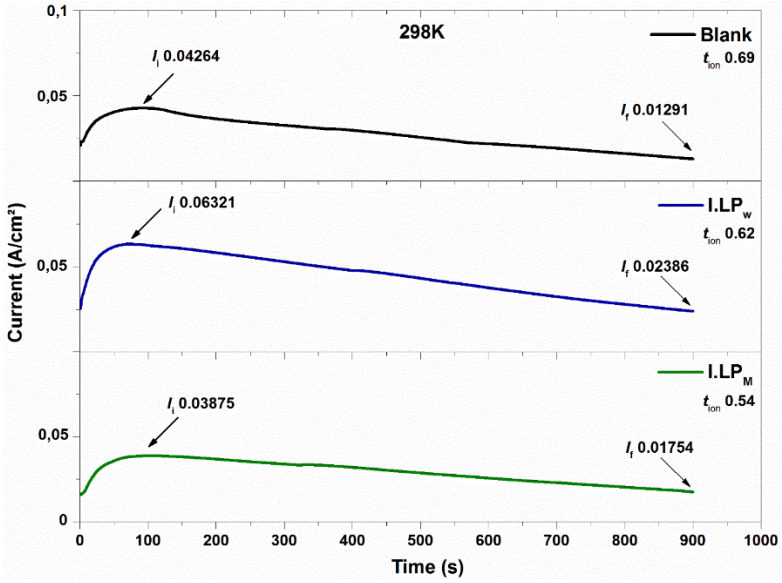

Fig.10. Gráfico de corrente versus tempo para aço carbono em solução de HCl 1M, sem e com diferentes concentrações de I.LP$_W$ e I.LP$_M$ em 298 K.

3.7 Polarização Potenciodinâmica

Neste estudo, utilizou-se uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} para demonstrar qualitativamente a influência do inibidor de corrosão na densidade de corrente e avaliar o mecanismo de proteção contra a corrosão. Na Tabela 7, são apresentados os parâmetros extraídos das curvas de polarização, incluindo a densidade de corrente de corrosão (icorr), as inclinações de Tafel catódicas (βc) e anódicas (βa), valores esses obtidos por meio da extrapolação das regiões de Tafel das curvas de polarização, e a eficiência de inibição (η_p) que foi obtida através da Equação 12 [7].

$$\eta_p(\%) = \frac{icorr_{blank} - icorr_{inhibitor}}{icorr_{blank}} \; x \; 100 \qquad (12)$$

Os dados apresentados na Tabela 7 demonstram que as amostras com I.PL$_W$ e I.PL$_M$, reduzem significativamente a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) do aço 1045 em meio HCl. A eficiência de inibição aumenta progressivamente com a concentração do inibidor, atingindo um máximo em 400 ppm para ambos os casos, com 67,58% e 72,17% respectivamente. Acima dessa concentração, a partir 500 ppm, um efeito de saturação é observado, acompanhado por uma ligeira diminuição na eficiência, 66,49% para I.PL$_W$ e 69,96% para I.PL$_M$. Esses resultados são consistentes com os dados de perda de massa apresentados na Tabela 4, onde a eficiência de inibição também mostrou um comportamento crescente até atingir a saturação em 500 ppm. Esse comportamento é

atribuído à adsorção de heteroátomos presentes no líquido pirolenhoso, formando uma camada protetora sobre a superfície do metal e reduzindo a taxa de corrosão[50].

O gráfico de curvas de Tafel ilustra o efeito de diferentes concentrações de uma substância sobre o comportamento eletroquímico misto (anódico e catódico) de um eletrodo, refletindo tanto a oxidação (componente anódico) quanto a redução (componente catódico). Observa-se que o aumento da concentração da substância de 100 até 600 ppm impacta principalmente a densidade de corrente nas regiões catódica e anódica, indicando que essa substância interfere nas reações de transferência de carga de ambos os processos. No lado catódico (à esquerda do gráfico), o aumento da concentração reduz a densidade de corrente, o que pode estar associado à inibição da reação de redução, como a de oxigênio ou de íons no eletrólito, sugerindo um efeito inibidor sobre o processo de corrosão catódica. De acordo com Fekry and Ameer (2010)[66], o deslocamento em direção a valores de potencial de corrosão mais positivos com a adição do inibidor indica uma influência predominante no processo catódico, inibindo particularmente a reação de redução de hidrogênio no meio ácido.

Já na região anódica (à direita), a diminuição da densidade de corrente em concentrações mais altas indica uma redução na velocidade de oxidação, possivelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos no eletrodo pela substância, que atua como um inibidor anódico. O comportamento misto observado demonstra que a substância tem uma ação inibidora tanto sobre as reações catódicas quanto anódicas, reduzindo a taxa de corrosão geral do sistema eletroquímico e estabilizando em altas concentrações (500-600 ppm), onde a eficiência adicional se torna limitada.

Tabela 7. Dados de polarização potenciodinâmica para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 338 K.

Extraction	Concentration	I_{corr} (µA cm^{-2})	βa (V dec^{-1})	βc (V dec^{-1})	η_p (%)
***	0 ppm	27,870	0,2082	0,2269	***
I.PL$_W$	100 ppm	14,886	0,1944	0,2156	46,58
	200 ppm	14,429	0,2466	0,2671	48,22
	300 ppm	14,322	0,2506	0,2690	48,61
	400 ppm	9,033	0,2640	0,2795	67,58
	500 ppm	9,339	0,2598	0,2708	66,49
	600 ppm	10,481	0,2057	0,2147	62,39
I.PL$_M$	100 ppm	12,171	0,1975	0,2134	56,32
	200 ppm	11,842	0,2134	0,2354	57,50
	300 ppm	9,487	0,2213	0,2703	65,95
	400 ppm	7,755	0,2769	0,3273	72,17
	500 ppm	8,369	0,2544	0,2782	69,96
	600 ppm	9,880	0,2314	0,2597	64,54

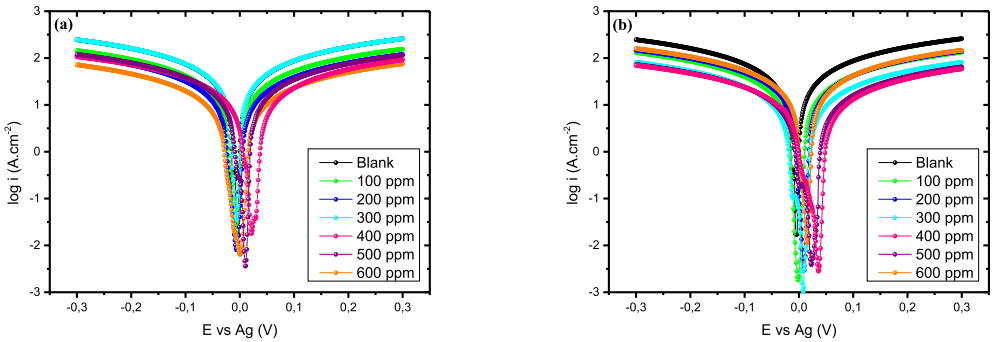

Fig. 11. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de (a) I.PL$_W$ e (b) I.PL$_M$ a uma temperatura de 338 K.

3.8 Analise Morfológica de Superfície do Aço 1045

A Fig. 12 apresenta as imagens das micrografias do aço 1045 realizada através de um microscópio óptico após ataque químico com Nital 3% em ampliações de 200x (Fig. 12a) e 400x (Fig. 12b), respectivamente. Essas imagens foram obtidas para caracterizar o metal, examinar suas fases e analisar sua superfície.

A análise metalográfica do aço 1045 revelou uma microestrutura característica composta predominantemente por grãos de ferrita e perlita. As regiões claras observadas

referem-se à ferrita, fase alfa de ferro com baixo teor de carbono, enquanto as regiões escuras indicam a presença de perlita, uma mistura eutetoide de ferrita e cementita (Fe_3C)[67]. A diferença de ampliação entre as imagens da Fig. 12(a) e (b) permite uma visão mais detalhada da distribuição e do tamanho dos grãos, indicando uma microestrutura relativamente uniforme. Essa uniformidade pode indicar que o material passou por um processo de resfriamento, favorecendo uma proporção equilibrada entre as fases, o que é crucial para garantir boas propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao desgaste. O tamanho e a distribuição dos grãos de ferrita e perlita indicam um equilíbrio típico de um aço médio-carbono, com uma proporção significativa de perlita devido ao teor de carbono em torno de 0,45%[3].

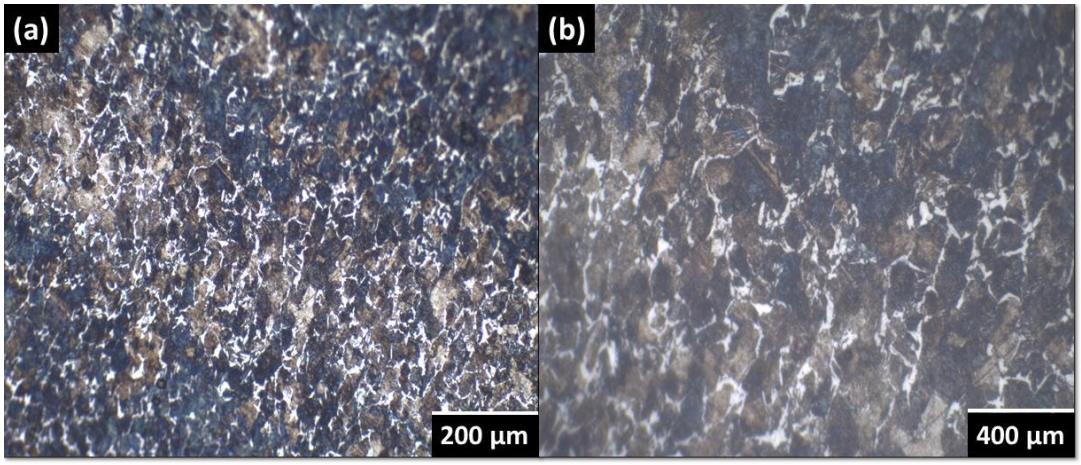

Fig. 12. Micrografias da amostra de aço 1045 sob ampliação de (a) 200x e (b) 400x após ataque químico.

No estudo apresentado, a análise das imagens sugere que os pontos pretos e azuis observados podem ser atribuídos à presença de pontos de corrosão. Há evidências de diferentes morfologias de camadas protetoras formadas sobre a superfície metálica. Na Fig. 13a, observa-se uma camada relativamente fina do inibidor, permitindo a visualização das ranhuras resultantes do processo de lixamento, o que indica uma camada menos densa e compacta. Em contraste, na Fig. 13b, a camada depositada aparenta ser mais compacta, uma vez que as ranhuras da lixa não são mais visíveis, sugerindo a formação de um filme mais denso e homogêneo do inibidor sobre o metal. Embora ainda haja pequenas áreas escurecidas, uma menor quantidade de pontos de corrosão indica uma melhor interação do contato com a superfície, formando uma camada protetora mais eficiente. Essas observações podem indicar uma evolução na estrutura da camada protetora, à medida que o inibidor interage com a superfície metálica, promovendo uma maior cobertura e, possivelmente, uma melhor proteção contra processos corrosivos.

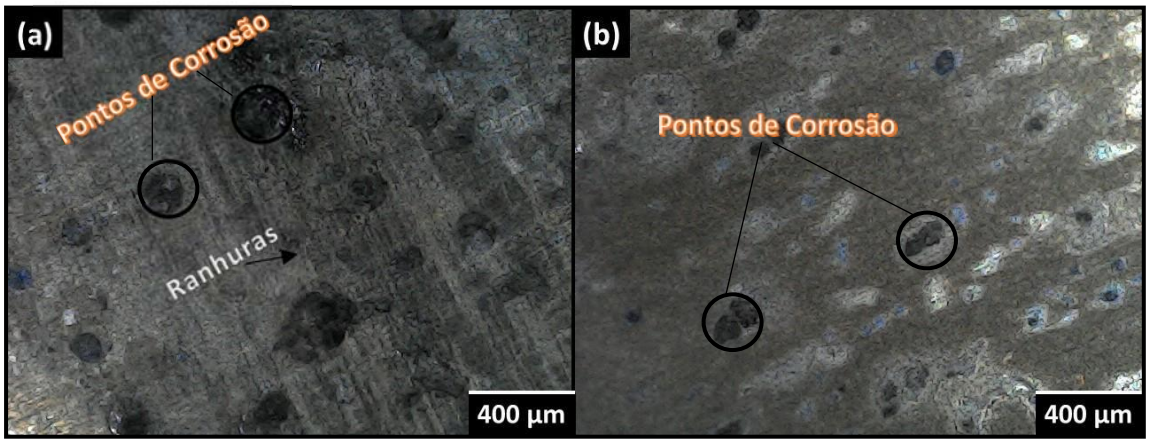

Fig. 13. Micrografias de amostra de aço 1045 imersa em HCl 1M com 400 ppm de (a) $I.PL_W$ e (b) $I.PL_M$.

3.9 Análise Estatística

Os resultados indicam que o solvente de extração tem um impacto estatisticamente significativo em todas as variáveis analisadas, como evidenciado por valores de p bem abaixo do nível de significância escolhido de 0,05. Em contraste, a concentração do inibidor demonstra apenas um efeito estatisticamente significativo em Theta, pois seu valor de p está abaixo do limite alfa de 0,05, enquanto para as outras variáveis, os valores de p excedem esse limite, indicando nenhuma influência significativa dentro das concentrações testadas.

Tabela 8. ANOVA bidirecional para perda de massa e valores de IE para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 298 K.

Variable	Factor	F	p-value	Significant
CR	C(Extraction)	102.546479	0.000161	**Yes**
CR	C(Inhibitor_Concentration)	4.881209	0.053365	**No**
Theta	C(Extraction)	105.241509	0.000151	**Yes**
Theta	C(Inhibitor_Concentration)	5.141887	0.048301	**Yes**
IE	C(Extraction)	102.497878	0.000161	**Yes**
IE	C(Inhibitor_Concentration)	4.877602	0.053440	**No**

Tanto o solvente de extração quanto a concentração do inibidor influenciaram positivamente a eficiência da inibição e o teta, enquanto impactaram negativamente a taxa de corrosão. Isso sugere que concentrações mais baixas de líquido pirolenhoso levam a

maiores taxas de corrosão e o uso de água como solvente de extração também resultou em maiores taxas de corrosão [68]. Em geral, valores de R > 0,7 indicam uma forte correlação linear [31]. Conforme observado na Fig. 14, há uma forte correlação entre o solvente de extração e as variáveis de saída (R = 0,87), enquanto a influência da concentração do inibidor não foi tão relevante (R = 0,44). Os valores de R obtidos usando a correlação de Spearman foram iguais em magnitude para as variáveis de saída porque são variáveis dependentes. Isso significa que variações em uma variável estão diretamente associadas a variações nas outras, pois todas compartilham uma relação de dependência com as mesmas variáveis independentes. Como resultado, a correlação reflete a mesma magnitude para cada variável de saída, independentemente do sinal.

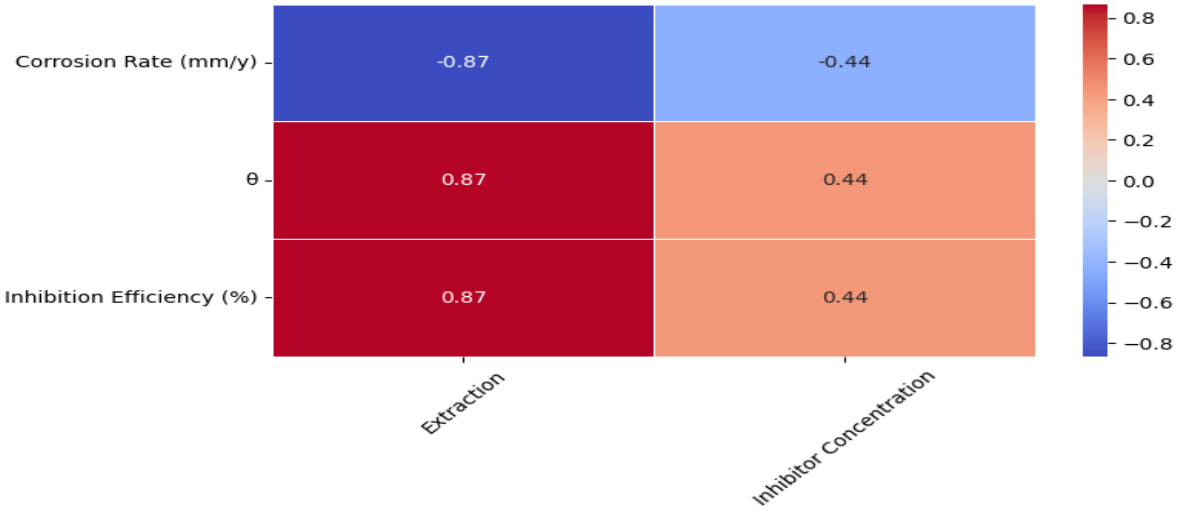

Fig. 14. Coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor na taxa de corrosão, teta e eficiência de inibição.

A análise mostra que o solvente de extração afeta significativamente Icorr e ηp, com valores de p de 0,019584 e 0,019614, respectivamente, que estão abaixo do nível de significância de 0,05. Isso indica que o solvente de extração desempenha um papel crítico na influência dessas variáveis. No entanto, para βa e βc, os valores de p (0,665318 e 0,405301, respectivamente) excedem o limite de 0,05, sugerindo nenhum impacto significativo do solvente de extração nesses parâmetros. Em relação à concentração do inibidor, efeitos significativos são observados para I_{corr}, βa e η_p, com valores de p de 0,020994, 0,046235 e 0,020972, respectivamente, todos abaixo do nível alfa de 0,05. Isso indica que variações na concentração do inibidor influenciam essas variáveis. Entretanto, para βc, o valor de p (0,070823) está acima de 0,05, sugerindo nenhum efeito estatisticamente significativo dentro do intervalo testado.

Tabela 9. ANOVA para dados de polarização potenciodinâmica para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 338 K.

Variable	Factor	F	p-value	Significant
Icorr	C(Extraction)	11.452804	0.019584	**Yes**
	C(Inhibitor Concentration)	7.771541	0.020994	**Yes**
βa	C(Extraction)	0.210927	0.665318	**No**
	C(Inhibitor_Concentration)	5.259384	0.046235	**Yes**
βc	C(Extraction)	0.825273	0.405301	**No**
	C(Inhibitor_Concentration)	4.194305	0.070823	**No**
ηp	C(Extraction)	11.443538	0.019614	**Yes**
	C(Inhibitor_Concentration)	7.775332	0.020972	**Yes**

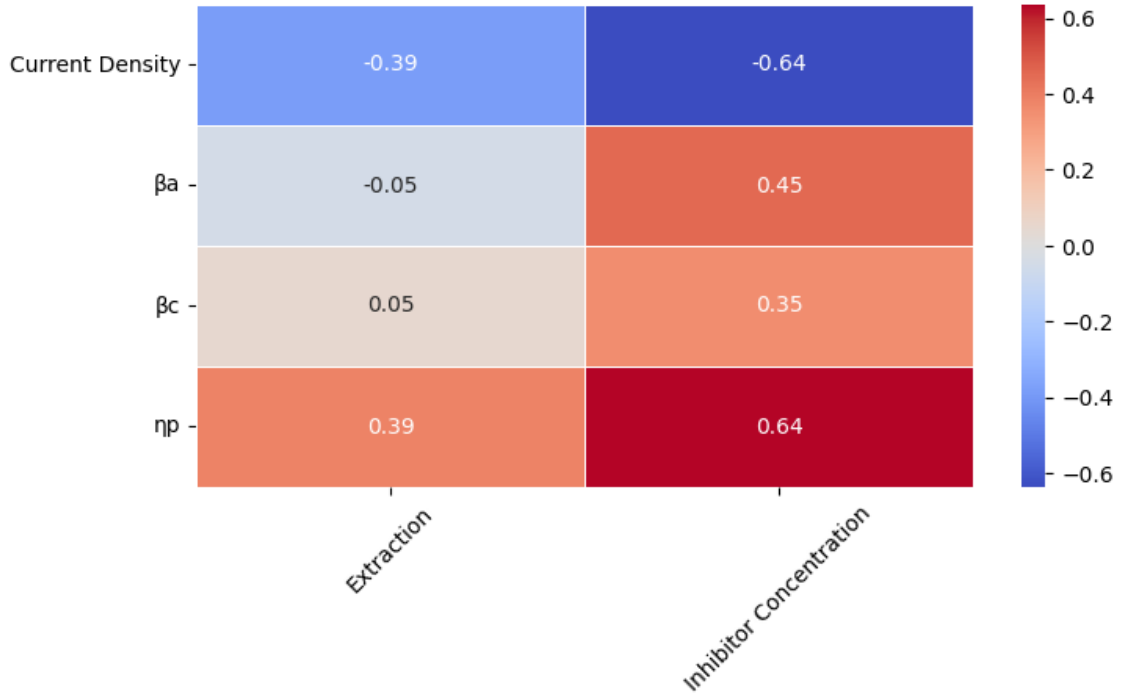

Fig.15. Coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor na eficiência de inibição, inclinações de Tafel e densidade de corrente.

Para I_{corr}, há uma correlação negativa moderada com o solvente de extração (R= -0,39) e a concentração do inibidor (R= -0,64), sugerindo que, à medida que a concentração do inibidor aumenta ou o solvente de extração varia em uma determinada

direção, a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) tende a diminuir. Para βa e βc, as correlações com o solvente de extração são mínimas (R= -0,05 e R= 0,05, respectivamente), indicando nenhuma relação monotônica substancial. No entanto, βa mostra uma correlação positiva moderada (R= 0,45) com a concentração do inibidor, sugerindo que aumentar a concentração do inibidor pode afetar o comportamento anódico. A η_p (eficiência de inibição) exibe uma correlação positiva moderada com o solvente de extração (R = 0,39) e uma forte correlação positiva com a concentração do inibidor (R = 0,64), implicando que concentrações mais altas de inibidor e o uso de metanol em vez de água como solvente de extração estão associados ao aumento da eficiência de inibição.

4 CONCLUSÃO

Este estudo explorou o potencial dos compostos bioativos extraídos do líquido pirolenhoso com água e metanol, como inibidor de corrosão para aço carbono 1045 em meio ácido, Os resultados demonstraram que ambos os extratos ($I.PL_W$ e $I.PL_M$) apresentaram significativa eficácia inibitória, com destaque para o extrato metanólico, que alcançou uma eficiência de inibição de até 95,32% na concentração de 400 ppm. Essa eficiência superior pode ser atribuída à maior concentração de compostos antioxidantes e fenólicos, conforme confirmado pelas análises de FT-IR, EIS e perda de massa.

Além disso, as isotermas de adsorção indicaram que o modelo de Langmuir melhor descreve o mecanismo de adsorção dos inibidores, sugerindo uma adsorção em monocamada e interação física dos compostos com a superfície metálica. A análise de microscopia óptica e os diagramas de Nyquist e Bode corroboraram a formação de uma camada protetora eficaz, principalmente nas temperaturas mais baixas, onde a eficiência de inibição foi otimizada. Portanto, esses achados indicam que o líquido pirolenhoso extraído com metanol possui grande potencial como alternativa sustentável e economicamente viável para proteção de materiais metálicos em ambientes agressivos.

CRediT authorship contribution statement

Erika V. Schneider: Conceptualization, validation, formal analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration; **Raphael D. C. Balboni:** methodology, formal analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing; **Simone Pieniz:** formal analysis; **Lincoln Cordeiro:** methodology, formal

analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing; **Tiago Volkmer:** formal analysis; **Bruno N. da Rosa:** formal analysis; **Darci Gatto:** formal analysis, visualization; **Neftali L. V. Carreno:** validation, resources; **César O. Avellaneda:** validation, resources, writing—original draft preparation; **Camila M. Cholant:** Conceptualization, validation, resources, writing—original draft preparation, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Declaration of Competing Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are indebted to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES – Finance Code 001) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – Brazil (FAPERGS, grant 21/2551-0002237-0) for the financial support given to this research.

References:

[1] K. LAGES, M. S.; MATOS, C. A. T.; RODRIGUES, C. B.; SAIGG, E. P.; SILVA, "Utilização de Fármacos Vencidos no Estado Sólido e Líquido como Inibidores de Corrosão em Materiais Metálicos," *Revista Tecnologia*, vol. 40, no. 2, pp. 1–10, 2019, doi: 10.5020/23180730.2019.9670.

[2] N. Keshmiri, P. Najmi, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, "Designing an Eco-Friendly Lanthanide-Based Metal Organic Framework (MOF) Assembled Graphene-Oxide With Superior Active Anti-Corrosion Performance in Epoxy Composite," *J Clean Prod*, vol. 319, no. August, p. 128732, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128732.

[3] A. de O. Silva, "Influência de Diversos Tratamentos Térmicos na Microsestrutura e Dureza do Aço 1045," 2021.

[4] M. A. Santos, A. A. Simão, T. R. Marques, A. A. Sackz, and A. D. Corrêa, "Effect of Different Extraction Methods on the Antioxidant Activity and Phenolic Compounds

Profile of Cassava Leaf," *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 19, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.6715.

[5] F. G. da Silva Porto, Â. D. Campos, and I. T. S. Garcia, "Distilled Pyroligneous Liquor Obtained From Eucalyptus Grandis and Chitosan: Physicochemical Properties of the Solution and Films," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 1, pp. 672–683, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3590-x.

[6] H. A. A. Ouattara, F. B. Niamké, J. C. Yao, N. Amusant, and B. Garnier, "Wood Vinegars: Production Processes, Properties, and Valorization," *For Prod J*, vol. 73, no. 3, pp. 239–249, 2023, doi: 10.13073/FPJ-D-23-00021.

[7] C. M. Fernandes *et al.*, "Pyrolysis of Syagrus coronata: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor," *Sustain Chem Pharm*, vol. 29, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.scp.2022.100751.

[8] Â. D. Campos, "Circular técnica 177: Informação Técnica Sobre Extrato Pirolenhoso," *Embrapa Clima Temperado*, p. 9, 2018, [Online]. Available: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/178670/1/Circular-177-final.pdf

[9] K. Jindo *et al.*, "Sustainable Plant Growth Promotion and Chemical Composition of Pyroligneous Acid When Applied with Biochar as a Soil Amendment," *Molecules*, vol. 27, no. 11, 2022, doi: 10.3390/molecules27113397.

[10] A. Grewal, Lord Abbey, and L. R. Gunupuru, "Production, Prospects and Potential Application of Pyroligneous Acid in Agriculture," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 135, pp. 152–159, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.09.008.

[11] F. L. Brandão, G. L. Verissimo, M. A. H. Leite, A. J. K. Leiroz, and M. E. Cruz, "Computational Study of Sugarcane Bagasse Pyrolysis Modeling in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 2, pp. 1711–1723, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01603.

[12] C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420.

[13] G. F. David, O. R. Justo, V. H. Perez, and M. Garcia-Perez, “Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of levoglucosan production,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 133, pp. 246–253, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.03.004.

[14] F. Chireshe, F. X. Collard, and J. F. Görgens, “Production of low oxygen bio-oil via catalytic pyrolysis of forest residues in a kilogram-scale rotary kiln reactor,” *J Clean Prod*, vol. 260, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120987.

[15] A. F. Dias Junior *et al.*, “Investigating the pyrolysis temperature to define the use of charcoal,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 78, no. 1, pp. 193–204, 2020, doi: 10.1007/s00107-019-01489-6.

[16] C. R. de O. Félix *et al.*, “Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41,” *Revista Materia*, vol. 22, 2017, doi: 10.1590/s1517-707620170005.0251.

[17] M. M. Morales, H. Tonini, M. Behling, and A. K. Hoshide, “Eucalyptus Carbon Stock Research in an Integrated Livestock-Forestry System in Brazil,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 10, 2023, doi: 10.3390/su15107750.

[18] C. R. Marcelo, “Determinação da Relação Siringila/Guaiacila em Ligninas de Eucalipto por Pirólise Associada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas,” Universidade Federal de Viçosa, 2007.

[19] R. B. Figueira, “Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, pp. 9–12, 2020, doi: 10.3390/polym12030689.

[20] S. C. D. L. Arêdes, “Simulação, Avaliação Técnico-Econômica e Análise de Risco da Purificação de Diferentes Bio-Óleos Obtidos Pelo Processo de Pirólise Rápida,” 2023.

[21] L. M. J. Sprakel and B. Schuur, “Solvent Developments for Liquid-Liquid Extraction of Carboxylic Acids in Perspective,” *Sep Purif Technol*, vol. 211, no. June 2018, pp. 935–957, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.10.023.

[22] E. Pardo L., S. E. Rodil, B. Campillo, I. Dominguez, J. G. González-Rodriguez, and H. Martinez, “Wear Behavior of a Ni/Co Bilayer Coating by Physical Vapor Deposition on AISI 1045 Steel,” *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, vol. 8, no. 2, pp. 203–209, 2021, doi: 10.15415/jnp.2021.82027.

[23] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, and C. Berset, “Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 25–30, 1995, doi: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5.

[24] F. L. C. Lopes, M. D. S. Monteiro, H. C. S. Melo, L. M. Siqueira, and F. L. G. Lopes, “Análise quantitativa da perda de massa por oxidação em barras de aço carbono CA-50: uma proposta metodológica para a contextualização do estudo da corrosão em cursos de engenharia civil/IFS,” *Brazilian Journal of Development*, vol. 6, no. 5, pp. 28561–28575, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n5-341.

[25] J. Aslam, M. Mobin, Huda, A. Aslam, and R. Aslam, “Corrosion Inhibition Performance of Multi-Phytoconstituents From Eucalyptus Bark Extract on Mild Steel Corrosion in 5% HCl Solution,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 2441–2454, 2023, doi: 10.1007/s13762-022-04152-5.

[26] L. Huang, W. Liu, J. Shen, and Q. Liao, “Study of antiviral drug Famciclovir as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium,” *Thin Solid Films*, vol. 782, p. 140005, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.TSF.2023.140005.

[27] N. F. Mazuki, A. P. P. Abdul Majeed, Y. Nagao, and A. S. Samsudin, “Studies on Ionics Conduction Properties of Modification CMC-PVA Based Polymer Blend Electrolytes via Impedance Approach,” *Polym Test*, vol. 81, no. October 2019, p. 106234, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106234.

[28] V. L. de A. Freitas, V. H. C. de Albuquerque, E. de M. Silva, A. A. Silva, and J. M. R. S. Tavares, “Nondestructive Characterization of Microstructures and Determination of Elastic Properties in Plain Carbon Steel Using Ultrasonic Measurements,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4431–4437, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.090.

[29] A. Guzanová *et al.*, “The effect of position of materials on a build platform on the hardness, roughness, and corrosion resistance of Ti6Al4V produced by DMLS technology,” *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/met9101055.

[30] S. Elhady, H. Inan, M. Shaaban, and I. S. Fahim, “Investigation of olive leaf extract as a potential environmentally-friendly corrosion inhibitor for carbon steel,” *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, pp. 1–12, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-43701-x.

[31] Y. Zhi *et al.*, “Improving atmospheric corrosion prediction through key environmental factor identification by random forest-based model,” *Corros Sci*, vol. 178, no. May 2020, p. 109084, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109084.

[32] Y. Li, H. Xu, Y. He, Q. Xu, X. Fan, and C. Liu, “Study on the correlation between indoor accelerated corrosion testing of concrete epoxy polysiloxane coating and real-sea environmental testing in the East China Sea,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 20, no. January, p. e02905, 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e02905.

[33] P. Schober and L. A. Schwarte, “Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation,” *Anesth Analg*, vol. 126, no. 5, pp. 1763–1768, 2018, doi: 10.1213/ANE.0000000000002864.

[34] V. I. Vorobyova, M. I. Skiba, A. S. Shakun, and S. V. Nahirniak, “Relationship Between the Inhibition and Antioxidant Properties of the Plant and Biomass Wastes Extracts - A Review,” *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 8, no. 2, pp. 150–178, 2019, doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-2-1.

[35] N. M’hiri, D. Veys-Renaux, E. Rocca, I. Ioannou, N. M. Boudhrioua, and M. Ghoul, “Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Medium By Orange Peel Extract and Its Main Antioxidant Compounds,” *Corros Sci*, vol. 102, no. 2016, pp. 55–62, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.09.017.

[36] S. Haida *et al.*, “Cistus Monspeliensis Extract as Antioxidant and Corrosion Inhibitor of Ordinary Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium,” *Mediterranean Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 185–196, 2020, doi: 10.13171/mjc10202002211186sh.

[37] Z. Chen, R. Bertin, and G. Froldi, “EC50 Estimation of Antioxidant Activity in DPPH*Assay Using Several Statistical Programs,” *Food Chem*, vol. 138, no. 1, pp. 414–420, 2013, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.11.001.

[38] S. Mohammadi-Motamed, S. Shahidi-Motlagh, H. Bagherzadeh, S. Azad Forouz, and H. Tafazoli, “Evaluation of antioxidant activity of Ruta graveolens L. extract on inhibition of lipid peroxidation and DPPH radicals and the effects of some external factors on plant extract’s potency.,” *Research Journal of Pharmacognosy*, vol. 1, no. 1, pp. 45–50, 2014, [Online]. Available: http://www.rjpharmacognosy.ir/article_3912.html

[39] A. Y. Loo, K. Jain, and I. Darah, “Antioxidant activity of compounds isolated from the pyroligneous acid, Rhizophora apiculata,” *Food Chem*, vol. 107, no. 3, pp. 1151–1160, 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.09.044.

[40] G. Kumar, A. K. Panda, and R. K. Singh, “Optimization of Process for the Production of Bio-Oil From Eucalyptus Wood,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 38, no. 2, pp. 162–167, 2010, doi: 10.1016/s1872-5813(10)60028-x.

[41] E. Smidt, K. U. Eckhardt, P. Lechner, H. R. Schulten, and P. Leinweber, “Characterization of Different Decomposition Stages of Biowaste Using FT-IR Spectroscopy and Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry,” *Biodegradation*, vol. 16, no. 1, pp. 67–79, 2005, doi: 10.1007/s10531-004-0430-8.

[42] X. F. Wu, J. J. Zhang, M. F. Li, J. Bian, and F. Peng, “Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus to Prepare Bio-Oils and Product Properties,” *Energy Convers Manag*, vol. 199, no. June, p. 111955, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111955.

[43] S. Vishwanatham and N. Haldar, “Corrosion Inhibition of N80 Steel in Hydrochloric Acid By Phenol Derivatives,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 14, no. 5, pp. 501–506, 2007.

[44] J. Rúa, D. de Arriaga, M. R. García-Armesto, F. Busto, and P. del Valle, “Binary Combinations of Natural Phenolic Compounds With Gallic Acid or With Its Alkyl Esters: An Approach to Understand the Antioxidant Interactions,” *European Food Research and Technology*, vol. 243, no. 7, pp. 1211–1217, 2017, doi: 10.1007/s00217-016-2838-2.

[45] E. Barmatov, F. La Terra, and T. Hughes, “Mechanism of Degradation of Propargyl Alcohol By Acid-Catalysed Hydrolysis and Corrosion Inhibition Efficiency of Propargyl Alcohol Intermediates for Carbon Steel in Hydrochloric Acid,” *Mater Chem Phys*, vol. 272, no. February, p. 125048, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125048.

[46] B. Chugh *et al.*, “Investigation of Phenol-Formaldehyde Resins as Corrosion Impeding Agent in Acid Solution,” *J Mol Liq*, vol. 330, p. 115649, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115649.

[47] R. S. R. Almeida, M. M. Taccini, L. F. de Moura, U. L. Ceribelli, J. O. Brito, and E. M. Gloria, “Potential of Pyroligneous Extract of Eucalyptus Wood as a Preservative of

Cosmetic and Sanitizing Products," *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, no. 5, pp. 1111–1118, 2019, doi: 10.1007/s12649-017-0125-5.

[48] X. F. Wu, J. J. Zhang, Y. H. Huang, M. F. Li, J. Bian, and F. Peng, "Comparative Investigation on Bio-Oil Production From eEucalyptus Via Liquefaction in Subcritical Water and Supercritical Ethanol," *Ind Crops Prod*, vol. 140, no. August, p. 111695, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111695.

[49] A. F. Martins, J. Diniz, J. A. Stahl, and A. D. L. Cardoso, "Characterization of Liquid Products and Char From the Pyrolysis of Eucalyptus Sawdust," *Quim Nova*, vol. 30, no. 4, pp. 873–878, 2007, doi: 10.1590/s0100-40422007000400021.

[50] S. Chitra, B. Anand, and V. Balasubramanian, "Influence of tetracycline on gram-negative strain klebsiella oxytoca in mild steel corrosion," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 5, pp. 1061–1064, 2018, doi: 10.14233/ajchem.2018.21163.

[51] Y. Zhu, Q. Sun, Y. Wang, J. Tang, Y. Wang, and H. Wang, "Molecular Dynamic Simulation and Experimental Investigation on the Synergistic Mechanism and Synergistic Effect of Oleic Acid Imidazoline and L-Cysteine Corrosion Inhibitors," *Corros Sci*, vol. 185, no. May 2020, p. 109414, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109414.

[52] M. Lasri *et al.*, "Studies of Genistein as Green Corrosion Inhibitor Isolated From R. Monosperma Flowers," *Chemical Papers*, vol. 78, no. 3, pp. 1915–1930, 2024, doi: 10.1007/s11696-023-03215-2.

[53] R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, H. Lgaz, I. M. Chung, and S. Zehra, "Synergistic inhibition behavior between rhodamine blue and cationic gemini surfactant on mild steel corrosion in 1 M HCl medium," *J Mol Struct*, vol. 1228, p. 129751, 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129751.

[54] L. Guo *et al.*, "Theoretical Insight Into an Empirical Rule About Organic Corrosion Inhibitors Containing Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Atoms," *Appl Surf Sci*, vol. 406, pp. 301–306, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.134.

[55] M. Goyal, S. Kumar, L. Guo, S. Hamed Alrefaee, and C. Verma, "Influence of Ring Size on Corrosion Inhibition Potential of Environmental Sustainable Cycloalkyltriphenylphosphonium Based Ionic Liquids: Computational and Experimental Demonstrations," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 123, no. May, pp. 21–33, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.05.026.

[56] Y. P. Asmara, F. Herlina, and A. G. E. Sutjipto, “Selection of Inhibitor and Recent Advances in Enhancing Corrosion Prevention,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 431, pp. 69–76, Feb. 2024, doi: 10.4028/p-iVXj7u.

[57] W. Zhao *et al.*, “Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Protection,” *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 9, 2023, doi: 10.3390/cryst13091329.

[58] B. Alharbi *et al.*, “Synthesis and Investigation of Two New Compounds (2-(Methoxymethyl)−1- Phenyl-2-Propen-1-One and 2-(Methoxymethyl)−1-(4-Methoxyphenyl) - 2-Propen-1-One) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Solutions at Elevated Temperature.,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 19, no. 3, p. 100508, 2024, doi: 10.1016/j.ijoes.2024.100508.

[59] S. Yahya, “Corrosion Inhibition Efficiency of Steel by Mango Peel Extract in Hydrochloric Acid at Different Temperature,” *Scientific Research Journal*, vol. 20, pp. 75–96, 2023, doi: 10.24191/srj.v20is.23289.

[60] Y. He *et al.*, “Temperature Dependence of Adsorption and Effectiveness for a Pyrimidinium-Type Corrosion Inhibitor on Mild Steel,” *Corrosion*, vol. 80, no. 2, pp. 177–186, 2024, doi: 10.5006/4346.

[61] D. V. Barrowclough, “Organic Corrosion Inhibitors,” in *Introduction to Corrosion - Basics and Advances*, IntechOpen, 2023. doi: 10.5772/intechopen.109523.

[62] C. B. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E. E. Ebenso, and M. A. Quraishi, “Electrochemical, Thermodynamic, Surface and Theoretical Investigation of 2-Aminobenzene-1,3-Dicarbonitriles as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in 0.5 M NaOH,” *J Mol Liq*, vol. 209, pp. 767–778, 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.06.039.

[63] Y. Wang *et al.*, “Corrosion Inhibition Effect of Zeolitic Imidazolate Framework in Chloride-Contaminated Cement Pore Solution Under Elevated Temperatures,” *Constr Build Mater*, vol. 342, no. PA, p. 128024, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128024.

[64] N. Bahramipanah, I. Danaee, and M. Sayyadpisheh, “Electrochemical and Anticorrosive Behavior of Synthesized Diimine-Based Compound on X80 Steel in Acidic Oil and Gas Well Treatment Fluids at Different Temperatures,” *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 457–468, 2020, doi: 10.3103/S1068375520040031.

[65] A. D. Assi and R. M. J. Al-Alawy, “Chemical Inhibition for Steel Corrosion in Succinic acid at Different Temperature,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1094, no. 1, p. 012127, 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1094/1/012127.

[66] A. M. Fekry and M. A. Ameer, “Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7641–7651, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.111.

[67] V. K. Euser *et al.*, “The Influence of Pearlite Fraction on the Shock Properties of Ferrite-Pearlite Steel Microstructures: Insight Into the Effect of Second-Phase Particles,” *J Appl Phys*, vol. 131, no. 11, 2022, doi: 10.1063/5.0085674.

[68] L. R. Oviedo, V. R. Oviedo, L. D. Dalla Nora, and W. L. da Silva, “Adsorption of organic dyes onto nanozeolites: A machine learning study,” *Sep Purif Technol*, vol. 315, no. March, p. 123712, 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123712.

[69] ISO 8504: Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Surface preparation methods. Geneva: International Organization for Standardization, 2019.

4.2 Artigo 2

Eficácia dos Compostos Bioativos Extraídos com Clorofórmio e Hexano do Líquido Pirolenhoso como Inibidores de Corrosão para Aço Carbono 1045 em HCl

Erika V. Schneider[a]; Raphael D.C. Balboni[a]; Simone Pieniz[b]; Lincoln A. Cordeiro[a]; Tiago Volkmer[a]; Bruno N. da Rosa[c]; Daniela Bianchini[c]; Darci Gatto[a]; Neftali L.V. Carreno[a]; César O. Avellaneda[a]; Camila M. Cholant[a*]

[a] Federal University of Pelotas, Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technological Development Center - CDTec, Rua Gomes Carneiro 1, CEP 96010-610 Pelotas-RS, Brazil.

[b] Federal University of Pelotas, Graduate Program in Food and Nutrition, Faculty of Nutrition, Rua Gomes Carneiro 1, CEP 96010-610 Pelotas-RS, Brazil.

[c] Federal University of Pelotas, Forensic Chemistry, Center of Chemical, Food and Pharmaceutical Sciences, Capão do Leão, CEP 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

*Corresponding Author: camila.cholant@ufpel.edu.br

ABSTRACT

Este estudo investigou a eficácia dos compostos bioativos extraídos com clorofórmio e hexano do líquido pirolenhoso (LP) como inibidores de corrosão para aço carbono 1045 em meio ácido. Foram utilizados métodos de extração líquido-líquido para isolar substâncias bioativas capazes de formar uma camada protetora sobre a superfície metálica. Foram realizadas análise química, perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. O extrato com clorofórmio ($I.PL_C$) apresentou maior eficiência inibitória, alcançando 96,32% a 400 ppm, enquanto o extrato com hexano ($I.PL_H$) atingiu 87,74%. O desempenho superior do $I.PL_C$ deve-se à presença de compostos polares e apolares que formam uma monocamada adsorvida de maneira uniforme no aço. A adsorção dos compostos seguiu o modelo de Langmuir, destacando o potencial do LP extraído com clorofórmio como um inibidor de corrosão sustentável e eficiente para aplicações industriais.

Palavras-chave: líquido pirolenhoso, inibidores de corrosão, aço carbono, extração com clorofórmio, extração com hexano.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo natural de degradação dos metais causado pela interação química ou eletroquímica devido a agentes externos, como água, sais, ácidos, bases e umidade [1]. Esse fenômeno pode gerar sérios prejuízos em diversas áreas, afetando a resistência estrutural dos materiais, resultando na contaminação de produtos e no bloqueio de sistemas de tubulação e equipamentos. Os danos provocados pela corrosão têm um impacto econômico significativo, abrangendo tanto despesas diretas, como a substituição ou reparo de equipamentos, quanto perdas indiretas, incluindo a redução da produtividade, aumento no consumo de energia e maior emissão de poluentes [1][2].

O aço carbono, em particular o tipo 1045, é amplamente utilizado na indústria devido às suas boas propriedades mecânicas e baixo custo. Este material é conhecido por sua alta resistência e conformabilidade, sendo amplamente empregado em aplicações estruturais na engenharia [3]. Esse tipo de aço é composto predominantemente por ferro e carbono, com teores de carbono variando entre 0,43% e 0,50%, o que lhe confere uma alta resistência à tração e boa conformabilidade. Além disso, o baixo custo de produção e a facilidade de obtenção desse material são fatores que o tornam ainda mais atraente para setores como o automotivo, a construção civil e a fabricação de máquinas e componentes industriais[4]. Entretanto, o alto teor de carbono também o torna suscetível a processos corrosivos, especialmente em ambientes agressivos, o que exige estudos e métodos para aprimorar sua resistência à corrosão e prolongar sua vida útil em condições adversas.

Para contornar essa limitação, uma das soluções mais eficazes é o uso de inibidores de corrosão, que atuam protegendo a superfície metálica ao formar uma camada protetora que reduz a interação entre o metal e o ambiente corrosivo [5].

Os inibidores de corrosão atuam por diferentes mecanismos, entre eles o mecanismo de adsorção, onde moléculas do inibidor se aderem à superfície do aço carbono por meio de interações químicas e físicas, formando uma barreira protetora contra o ambiente corrosivo. No caso de inibidores contendo elétrons π e heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre), esses componentes facilitam a adsorção ao interagir com os orbitais vazios do ferro, reforçando a estabilidade da camada protetora. Já os inibidores de passivação promovem a formação de um filme passivo sobre a superfície, aumentando sua estabilidade e resistência à corrosão. A eficácia de cada tipo de inibidor depende de fatores como a escolha da substância e sua concentração, além de

uma análise aprofundada das propriedades físico-químicas do inibidor em relação ao ambiente corrosivo, garantindo uma proteção mais eficaz ao aço carbono[6] [7].

Nos últimos anos, tem-se buscado alternativas ambientais sustentáveis para a proteção contra a corrosão impulsionada pelo interesse no uso de extratos naturais e resíduos agroindustriais como fontes de inibidores de corrosão. Esses extratos são fontes ricas de compostos bioativos, entre eles antioxidantes que podem neutralizar radicais livres e, em alguns casos, formam complexos com íons metálicos, o que contribui significativamente para a prevenção do processo corrosivo [8].

Dentre os materiais promissores nessa abordagem, destaca-se o líquido pirolenhoso, um subproduto do processo de pirólise da biomassa de madeira ou de resíduos agroindustriais, realizado em condições de baixa ou sem presença de oxigênio. O líquido pirolenhoso, também chamado de extrato pirolenhoso, licor ou vinagre de madeira, é uma mistura complexa contendo mais de 200 compostos, como ácidos orgânicos, fenóis, álcool e aldeídos, apresentando uma alta concentração de compostos fenólicos. Esses compostos fenólicos exercem atividades antioxidantes e antissépticas, que facilitam a formação de uma camada protetora sobre superfícies metálicas [8][9].

Importante mencionar que dependendo o tipo de biomassa pode alterar sua composição. Neste estudo, utilizou o extrato de pirolenhoso proveniente da pirolise do eucalipto, pois o mesmo é uma espécie amplamente cultivada no Brasil e em várias partes do mundo devido ao seu rápido crescimento e múltiplas aplicações industriais[10].

Apesar de seu potencial, o líquido pirolenhoso ainda é relativamente pouco explorado em área de corrosão. A complexidade de sua composição e a variabilidade nas concentrações dos compostos ativos, que podem depender da origem da madeira e das condições de pirólise, representam desafios na padronização e aplicação prática desse produto. Além disso, faltam estudos aprofundados sobre os mecanismos de interação de seus compostos com diferentes superfícies metálicas e em variados ambientes corrosivos. Fernandes et al. (2022)[9] foi um dos primeiros pesquisadores a explorar o assunto, demonstrando 91% de eficiência de inibição para o líquido pirolenhoso derivado da *Syagrus coronata*. Essa lacuna na pesquisa evidencia a necessidade de investigações aprofundadas sobre as propriedades anticorrosivas do líquido pirolenhoso e o desenvolvimento de métodos para melhorar sua eficiência.

No entanto, a reutilização desse líquido apresenta uma oportunidade promissora tanto para a gestão sustentável de resíduos quanto para o desenvolvimento de inibidores de corrosão ecologicamente corretos[10].

É comum empregar técnicas de remoção com solventes, selecionando solventes polares ou apolares conforme a polaridade dos compostos de interesse. Esse processo visa maximizar a concentração de antioxidantes no extrato, uma vez que a camada entre o solvente e os compostos bioativos desempenha um papel crucial na eficiência da remoção. Neste trabalho, foram utilizados os solventes clorofórmio e hexano como agentes extratores, para isolar compostos apolares como terpenos, hidrocarbonetos e certas classes de fenóis apolares presentes no líquido pirolenhoso, que podem contribuir para a proteção anticorrosiva. Além disso o ponto de ebulição de ambos os solventes é baixo, o que não só diminui os custos energéticos, mas também evita a degradação de compostos termossensíveis presentes no líquido pirolenhoso. O uso desses solventes possibilita a ativação de compostos de baixo ponto de ebulição, que poderiam ser perdidos em condições mais severas de temperatura. Dessa forma, ambos os solventes permitem a obtenção de compostos que desempenham um papel crucial no desenvolvimento de inibidores de corrosão de base natural, com aplicações em indústrias como a petroquímica, automotiva e de infraestrutura [11][12][13].

Diante dessa perspectiva, este estudo visou investigar a eficácia dos compostos bioativos extraídos com clorofórmio e hexano do líquido pirolenhoso (LP) como inibidores de corrosão para aço carbono 1045 em meio ácido. Os métodos de avaliação, foram espectroscopia de transformada de Fourier de infravermelho de refletância difusa (FT-IR), perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), polarização potenciodinâmica e microscopia óptica. Essa abordagem buscou não apenas valorizar o líquido pirolenhoso como inibidor de corrosão, mas também promover a sustentabilidade e o reaproveitamento desse subproduto, abrindo novas possibilidades para o setor de proteção anticorrosiva.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: barra cilíndrica de Aço carbono 1045, fio de cobre rígido 6mm, resina poliéster (*Fiberglass*), ácido clorídrico (HCL, 37% PA ACS, *Qhemis*), clorofórmio (99.8% PA ACS, Êxodo Científica), hexano (99% PA

ACS, Neon), líquido pirolenhoso bruto proveniente da carbonização da madeira de eucalipto doada pela empresa Aviária, situada em Evangelista, Casca/RS.

2.2 Preparação do Aço Carbono

A composição química do aço carbono 1045 foi determinada usando a técnica de espectometria de emissão óptica [14], conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Composição do elemento de aço carbono utilizado neste trabalho.

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Fe
Quantidade (% em peso)	0,457	0,695	0,182	0,026	0,012	0,010	0,005	0,005	0,001	98,59

Para a realização do estudo eletroquímico, a preparação adequada das amostras de aço-carbono foi crucial para garantir resultados confiáveis e reprodutíveis. Inicialmente, foi realizada a soldagem de um fio de cobre com diâmetro de 6 mm à superfície do aço, estabelecendo uma conexão elétrica eficaz. Posteriormente, o aço foi embutido em resina poliéster, garantido a proteção do contato elétrico e a delimitação da área de estudo. Área superficial exposta foi de 1,2 cm^2 de diâmetro. Após o embutimento, a superfície do aço carbono foi submetida a um lixamento utilizando lixas d'água de diferentes granulometrias, variando de #100 a #1200, em conforme com a norma ISO 8504 [42]. Este procedimento visa a obtenção de uma superfície e livre de impurezas, oxidações ou outras irregularidades que possam comprometer as implicações eletroquímicas.

2.3 Preparação do Inibidor de Corrosão

O líquido pirolenhoso bruto proveniente da carbonização da madeira de eucalipto foi fornecido pela empresa Aviária, situada em Evangelista, Casca/RS. Segundo Fernandes et al. (2022)[9], com o objetivo de identificar os compostos presentes no líquido pirolenhoso, adotou-se a técnica de extração por solvente.

Inicialmente, foi realizada as extrações líquido-líquido utilizando-se clorofórmio na proporção 1:1 (v/v) e hexano na mesma proporção. As extrações ocorreram sob temperaturas controladas de 334 K para o clorofórmio e 335 K para o hexano. Após a extração líquido- líquido, a solução composta 50% de líquido pirolenhoso e 50% de solvente foi submetida à evaporação parcial dos solventes por meio de um rotaevaporador. Em seguida, o material resultante foi filtrado à vácuo. A fração líquida obtida após o processo, foi então avaliada quanto ao seu potencial como inibidor de corrosão. As amostras de inibidor de líquido pirolenhoso extraído com cloroformio

($I.PL_C$) e líquido pirolenhoso extraído com hexano ($I.PL_H$), foram preparadas em concentrações de 100 a 600 ppm, dissolvidas em 30 mL de HCl 1M.

2.4 Técnicas de caracterizações

2.4.1 Análises Químicas

Os extratos oriundos da extração do líquido pirolenhoso foram analisados utilizando um espectrômetro infravermelho de reflexão total atenuada por transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu Prestige-21). A análise FT-IR foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1}.

2.4.2 Ensaios Gravimétricos

Neste estudo, a determinação da perda de massa foi conduzida através da pesagem das peças metalicas antes e após 1,5 horas de exposição a solução contendo 1 M HCl na ausência e presença dos inibidores ($I.LP_C$ e $I.LP_H$). Após o tempo decorrido, as peças passaram pelo processo de limpeza em solução Clark (ASTM G1-03) [15] para remoção dos produtos de corrosão, antes da pesagem final da massa. Posteriormente, a taxa de corrosão foi calculada utilizando a Equação 1 [15].

$$W(mm/year) = \frac{\Delta m \times 87.6}{S \times \rho \times t} \quad (1)$$

Onde Δ_m trata-se da variação de massa, em g; S é a área superficial da amostra, em cm^2; ρ é a densidade do aço carbono, em 7,86 g/cm^3; t é o tempo total de imersão da amostra, em horas (h) e, 87.6 é a constante de conversão para mm/ano.

A partir do cálculo da taxa de corrosão, foi possível calcular a eficiência a inibição (IE%), conforme a Equação 2 [16].

$$IE(\%) = \left(\frac{W_0 - W_i}{W_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

onde W_0 é a taxa de corrosão na ausência de inibidor e W_i é a taxa de corrosão na presença de inibidor.

2.4.3 *Análises Eletroquímicas*

As análises eletroquímicas foram investigadas através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de Tafel. Essas técnicas forneceram uma abordagem abrangente às propriedades eletroquímicas do sistema em

estudo (metal/solução), permitindo uma compreensão mais profunda dos efeitos inibitórios dos extratos e das condições específicas de exposição.

As análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho (aço carbono 1045), um eletrodo de referência (fio de prata) e um contra eletrodo (placa de platina), todos conectados a um potenciostato (SOLARTRON ANALYTICAL).

Antes das medições eletroquímicas de EIS, foi implementado um período de estabilização de 1,5 horas, considerado adequado para alcançar um potencial estável. As medições de EIS foram realizadas em uma faixa de frequência de 0,1 MHz a 0,01 Hz, com uma amplitude de 0,1 V. As análises eletroquímicas foram realizadas de exposição, nas temperaturas de 298 K, 318 K e 338 K, tanto na ausência (Branco) quanto na presença de diferentes concentrações de inibidores ($I.LP_C$ e $I.LP_H$).

Os parâmetros de impedância foram extraídos e analisados usando o software Nova 2.1 para um modelo de circuito elétrico simples, que é uma combinação de resistência da solução (R_s), resistência de polarização (R_p) e capacitância de dupla camada (C_{dl}). Considerando o estado não ideal da superfície do eletrodo, um CPE, em vez de um capacitor puro, caracterizando o efeito de dispersão para melhorar a precisão do ajuste na análise de impedância. A admissão de um CPE é estabelecida conforme a Equação 3:

$$Y_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \tag{3}$$

onde Y_0 representa a constante de proporcionalidade, n é o expoente CPE que varia de -1 a +1 e j é um número imaginário ($j = (-1)^{1/2}$, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência) [26].

A eficiência de inibição percentual (IE) foi calculada usando a equação (4), com base no R_p dos dados de impedância obtidos por meio de gráficos de Nyquist.

$$\mathrm{IE}(\%) = \left(\frac{R_p^{(i)} - R_p^{(0)}}{R_p^{(i)}}\right) \times 100 \tag{4}$$

onde $R_p^{(i)}$ e $R_p^{(0)}$ simboliza a resistência à polarização com e sem inibidor, respectivamente.

As análises de polarização poteciodinâmica foram obtidas varrendo o potencial de -0,3000 V a 0,3000 V em relação ao potencial de circuito aberto. As análises

eletroquímicas foram realizadas após 1,5 horas de exposição na temperatura de 338 K, também para a ausência (branco) quanto na presença de diferentes concentrações de inibidor.

2.4.4 Análises de Superfície

As análises metalográficas foram realizadas em microscópio óptico (MO) (marca Olympus, modelo BX41M-LED). A peça metálica sem inibidor, foi lixada e polida, sendo posteriormente submetida ao ataque químico com Nital 3% por 5 segundos e enxaguada com água destilada para facilitar a visualização dos contornos e fases dos grãos [18].

2.4.5 Análise Estatística

As análises estatísticas foram conduzidas usando Python 3.10 (versão de código aberto usando o Google Colaboratory) usando as bibliotecas pandas, numpy, scipy, seaborn, matplotlib e stats models. O teste de Shapiro-Wilk foi usado para avaliar a normalidade dos dados, e as suposições desses testes foram avaliadas usando o teste U de Mann-Whitney, um teste não paramétrico para grupos independentes. O coeficiente de correlação de Spearman mede a relação entre duas variáveis classificando os valores da amostra, avaliando o quão bem essa relação pode ser descrita por uma função monotônica [19]. Para dois conjuntos de dados Xi e Yi, com xi e yi representando as classificações de cada valor correspondente (Equações 5 e 6).

$$d_i = (x_i - y_i)^2 \tag{5}$$

$$R = 1 - 6\sum_{i-1}^{n} \frac{d_i}{n^3 - n} \tag{6}$$

Aqui, d_i denota a diferença quadrada entre as classificações, n é o número de amostras e R é o coeficiente de correlação. Quando R está próximo de 1, indica uma forte correlação entre os conjuntos de dados. Um valor negativo para R sugere que, à medida que uma variável aumenta, a outra geralmente diminui [20].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Química

A Fig. 1 apresenta os espectros de FT-IR dos extratos com hexano ($I.PL_H$) e clorofórmio ($I.PL_C$) do liquido pirolenhoso de eucalipto. A análise permitiu identificar

grupos químicos presentes, fornecendo informações para as duas formas de extrações aplicados.

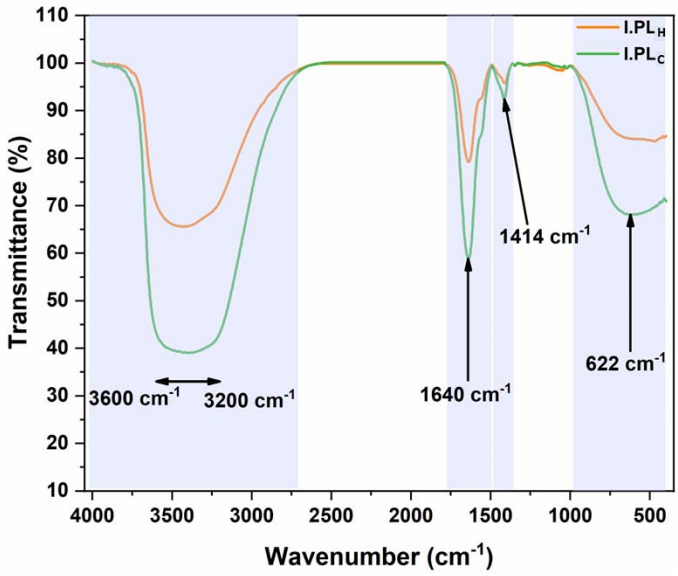

Fig. 1. FT-IR dos prováveis compostos antioxidantes.

Destacam-se bandas associadas à -OH (álcoois, fenóis) entre 3200-3600 cm^{-1}, C=O (compostos carbonílicos) em 1640 cm^{-1}, deformação CH2 ou CH3 (compostos alifáticos ou cadeias metílicas) em 1414 cm-1, compostos aromáticos em 622 cm^{-1} (dobramento fora do plano C-H)[21][22][23].

Sendo assim, a presença de Álcoois, Fenóis, Ésteres combinados e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) tem se mostrado como alternativas como de agente anticorrosivo[24][25][26][27]. Esses compostos têm sido identificados em estudos que analisam a composição química de líquidos pirolenhosos de eucalipto, destacando sua complexidade, e a possibilidade de serem potenciais inibidores de corrosão em metais, conforme identificados na Tabela 2 [28][29][30]. As literaturas foram identificadas alguns compostos químicos por CG-MS p-Cresol, Guaiacol, 4-Metilguaiacol, Sigingol, 4-Metoxifenol, 4 Etilguaiacol, Fenol, 2,6-Dimetoxifenol, 5-Tert-ButilPyrogalol. Esses compostos químicos pertencem a classe de álcoois e fenóis, que podem estar alocados na banda de 3200 a 3600 cm^{-1}. Por outro lado, podem também contribuir para formação da banda de 1414 e 622 cm^{-1}, resultados esses atribuídos em função aos grupos funcionais apresentados anteriormente que estão presentes nas suas estruturas químicas.

Tabela 2. DPPH dos prováveis compostos antioxidantes

Band (cm^{-1})	Functional Group	Suggested Compound	Reference
3200-3600	Estiramento O-H	• p-Cresol, • Guaiacol, • Siringol, • 4-Metoxifenol, • 3-Metilguiacol, • 4-Etilguaiacol, • Fenol, • p-Cresol, • 2,6-Dimetoxifenol, • 5-Tert-ButilPirogalol	[28][29][30]
1640	Estiramento C=O ou C=C	• Siringaldeído; • 5-Hidroximetilfurfural; • Furfural; • 2 Acetilfurano; • 3 Furaldeído; • 3,5-Dimetil-2(5*H*)-furanona; • Ciclopentanona; • 2-Metilciclopentanona	[28][29][30]
1414	Deformação CH_2 e CH_3	• p-Cresol, • Guaiacol, • Siringol, • Siringaldeído, • 4-Metóxifenol; • Furfural; • 2 Acetilfurano; • 3 Furaldeído; • 3,5-Dimetil-2(5*H*)-furanona; • Ciclopentanona; • 2-Metilciclopentanona	[28][29][30]
622	Dobramento fora do plano C-H	• p-Cresol, • Guaiacol, • Siringol, • Siringaldeído, • 4-Metóxifenol; • Furfural; • 2 Acetilfurano; • 3 Furaldeído; • 3,5-Dimetil-2(5*H*)-Furanona; • Ciclopentanona; • 2-Metilciclopentanona	[28][29][30]

No referencial teórico também foram identificados compostos químicos tais como, 5-hidroximetilfurfural, 2-acetilfurano, 3-furaldeído, 3,5-Dimetil-2(5*H*)-furanona, furfural, ciclopentanona e 2-metilciclopentanona. Esses compostos possuem grupos carbonila C=O em sua estrutura química o que podem resultar na formação da banda de 1640 cm^{-1} como também na deformação de CH_2 ou CH_3 (1414 cm^{-1}) e nos dobramentos C-H de compostos aromáticos (622 cm^{-1}). Esses compostos químicos podem contribuir

com a natureza antioxidante e inibidora de corrosão, principalmente em virtude da presença de carbonilas em sua estrutura química, como mencionado anteriormente.

Embora o clorofórmio possui natureza semipolar comparado ao hexano, o mesmo extraiu mais compostos químicos do líquido pirolenhoso de provável natureza anticorrosiva e antioxidante em virtude da presença de bandas mais pronunciadas no FT-IR. Por outro lado, o hexano, de natureza mais apolar pode ter extraído compostos de natureza apolar. Essa versatilidade pode ter resultado em uma baixa seletividade o que é refletido na baixa intensidade das bandas de FT-IR. Assim, a dualidade de polaridade presente na estrutura química desses prováveis compostos encontrados no licor por meio do referencial da literatura, ficou mais favorável ao lado do hexano.

Portanto, a escolha do solvente adequado é importante, pois ele determinará quais compostos serão extraídos, já que diferentes solventes apresentam interações específicas, tornando o processo mais eficaz na obtenção de componentes de interesse.

3.2 Análise Gravimétrica

A taxa de corrosão (mm/year) e a eficiência de inibição (EI%) foram determinadas a partir das Equações 1 e 2, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3. Conforme observado nos dados da tabela, houve uma redução substancial nas taxas de corrosão com o aumento das concentrações dos inibidores, acompanhada por um incremento na eficiência de inibição, até um ponto de estabilização em 500 ppm, conforme mostrado na Fig. 2. Destaca-se que o $I.PL_C$ apresentou uma eficiência de inibição consideravelmente superior em comparação ao $I.PL_H$. Em meio de HCl 1M, o $I.PL_C$ atingiu uma eficiência de inibição de 96,32% (a 400 ppm), enquanto o $I.PL_H$ obteve uma eficiência de 87,74% (a 400 ppm). Esse desempenho pode ser atribuído à adsorção de heteroátomos, presentes no líquido pirolenhoso, sobre a superfície metálica, o que impede o contato direto do metal com o ambiente corrosivo, reduzindo assim a taxa de corrosão [28]. Em ambos os casos, quando a concentração do inibidor atingiu 500 ppm, a eficiência de inibição foi de 94,64% para o $I.PL_C$ e de 86,83% para o $I.PL_H$, indicando uma saturação da superfície pelo inibidor, o que limita ganhos adicionais de eficiência, possivelmente devido à formação de uma camada passivante. Dado o caráter complexo do líquido pirolenhoso, composto por uma mistura de substâncias, torna-se difícil isolar o componente responsável pela ação inibidora. No entanto, é provável que o efeito

observado seja resultado de uma interação sinérgica entre diferentes moléculas presentes na mistura [29].

Tabela 3. Perda de massa e valores de IE para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 298K.

Extraction	Inhibitor Concentration	*ΔW (g)*	CR (mm/y)	θ	*IE* (%)
***	0 ppm	0,1306	970,36	***	***
I.PL$_C$	100 ppm	0,0321	238,50	0,75	75,42
	200 ppm	0,0091	67,61	0,93	93,03
	300 ppm	0,0069	51,26	0,94	94,71
	400 ppm	0,0048	35,66	0,96	96,32
	500 ppm	0,0070	52,01	0,94	94,64
	600 ppm	0,0084	62,41	0,93	93,56
I.PL$_H$	100 ppm	0,0636	472,54	0,51	51,30
	200 ppm	0,0275	204,32	0,78	78,94
	300 ppm	0,0263	195,40	0,79	79,86
	400 ppm	0,0160	118,88	0,87	87,74
	500 ppm	0,0172	127,79	0,86	86,83
	600 ppm	0,0248	184,26	0,81	81,01

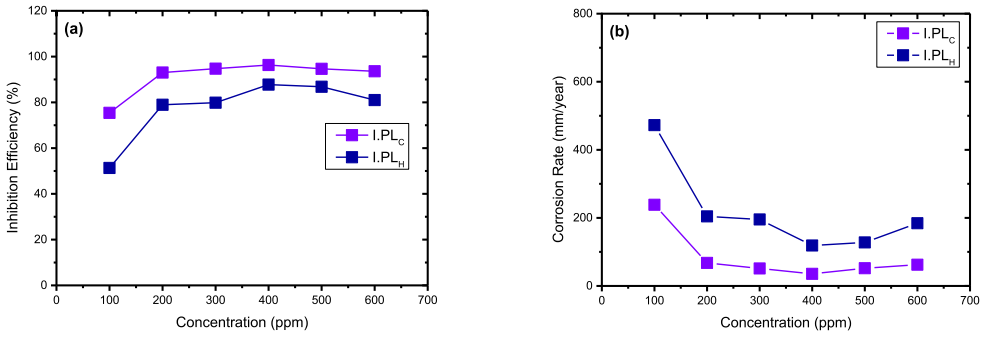

Fig. 2. (a) Eficiência de Inibição e (b) taxa de corrosão do I.PL$_C$ e I.PL$_H$ após 1.5 horas de imersão.

Quando o teste de Shapiro-Wilk indicou rejeição da suposição de normalidade dos dados, foi aplicada uma alternativa não paramétrica, o teste U de Mann-Whitney (Tabela 4), por não exigir dados distribuídos normalmente, o que o torna adequado para comparar diferenças entre grupos independentes quando a normalidade não pode ser assumida.

Tabela 4. Teste U de Mann-Whitney para perda de massa e valores de IE para aço 1045 após 1,5 horas imerso em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 298 K.

Variable	U statistic	p-value	Significant?
Corrosion Rate	5	0.041	Yes
θ	31	0.045	Yes
Inhibition Efficiency	31	0.041	Yes

Os resultados do teste U de Mann-Whitney indicam que há diferenças estatisticamente significativas entre os grupos de extração usando os solventes Clorofórmio e Hexano para Taxa de Corrosão, θ e Eficiência de Inibição ($p < 0,05$). Esses resultados sugerem que o tipo de solvente usado na extração impacta significativamente todas as propriedades medidas, tornando-o um fator importante ao selecionar solventes para otimizar a eficácia dos inibidores de corrosão. Os coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor em variáveis-chave são exibidos como um mapa de calor (Fig. 3).

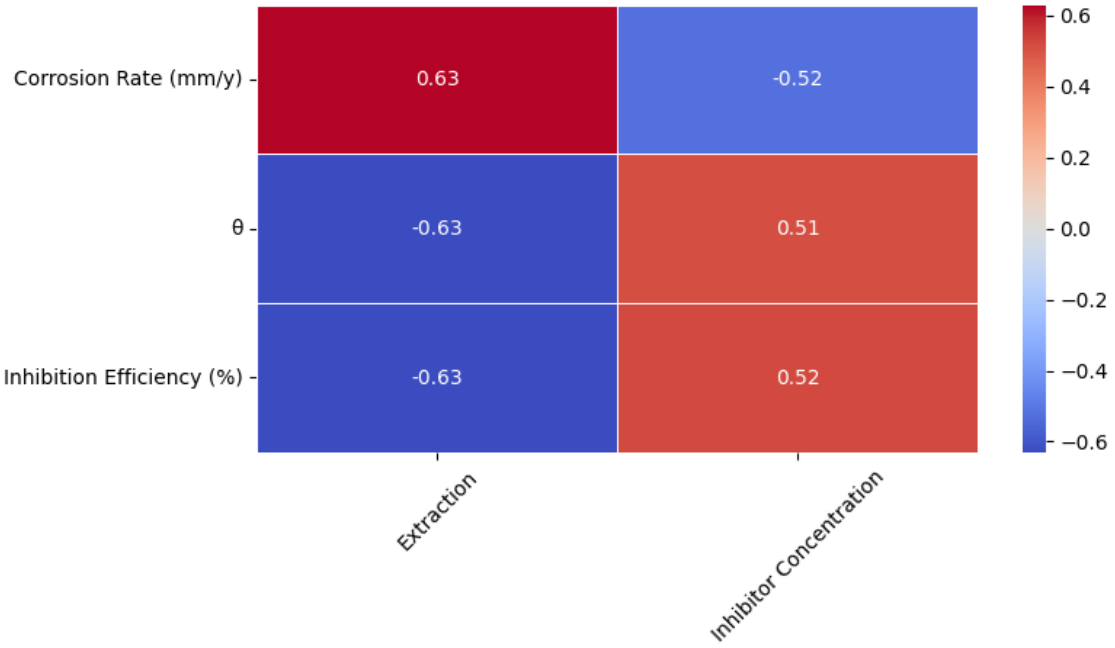

Fig. 3. Coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor na taxa de corrosão, θ e eficiência de inibição.

A correlação negativa (-0,63) entre θ e Eficiência de Inibição sugere uma relação inversa quando o solvente muda de clorofórmio para hexano, indicando que o clorofórmio atinge melhores resultados de inibição. Em contraste, a correlação positiva (0,63) com a taxa de corrosão implica que a taxa de corrosão aumenta ao mudar de clorofórmio para hexano. Os coeficientes de correlação observados para a taxa de corrosão (0,63) e para θ e Eficiência de Inibição (-0,63) caem dentro da faixa de 0,4 a 0,69, o que indica uma correlação moderada. O coeficiente de correlação de Spearman mede a força do relacionamento: valores acima de 0,7 indicam forte correlação, 0,4 a 0,69 indicam correlação moderada com alguma variabilidade e abaixo de 0,39 indicam correlação fraca, sugerindo relacionamento mínimo. Este intervalo sugere uma relação significativa, embora não extremamente forte, entre o solvente usado e os resultados medidos [30]. Por outro lado, para a concentração do inibidor, as correlações positivas (0,52 para eficiência de inibição e 0,51 para θ) sugerem que concentrações mais altas de líquido pirolenhoso estão associadas à eficiência de inibição melhorada, enquanto uma correlação negativa (-0,52) indica uma diminuição na taxa de corrosão.

3.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção desempenham um papel crucial na avaliação da formação de camadas protetoras geradas por inibidores de corrosão. Por meio dessas isotermas, é possível quantificar de maneira eficaz a quantidade de inibidor adsorvido na superfície metálica, fornecendo *insights* valiosos sobre sua capacidade de formar barreiras protetoras. Essas barreiras são fundamentais para evitar ou reduzir a penetração de agentes corrosivos, garantindo assim uma maior proteção da superfície metálica contra processos corrosivos [16] [31] O parâmetro de cobertura de superfície (θ), obtido a partir de experimentos gravimétricos, foi utilizado para ajustar diferentes modelos de isoterma, como os de Langmuir, Temkin e Freundlich.

Isoterma de adsorção de Langmuir representada pela Equação 7:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

Isoterma de adsorção de Temkin representada pela Equação 8:

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C \quad (8)$$

Isoterma de adsorção de Freundlich representada pela Equação 9:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad (9)$$

onde K_{ads} simboliza a constante de equilíbrio de adsorção e C , a concentração do inibidor. O gráfico de todos os modelos de adsorção estudados é mostrado na Fig. 3.

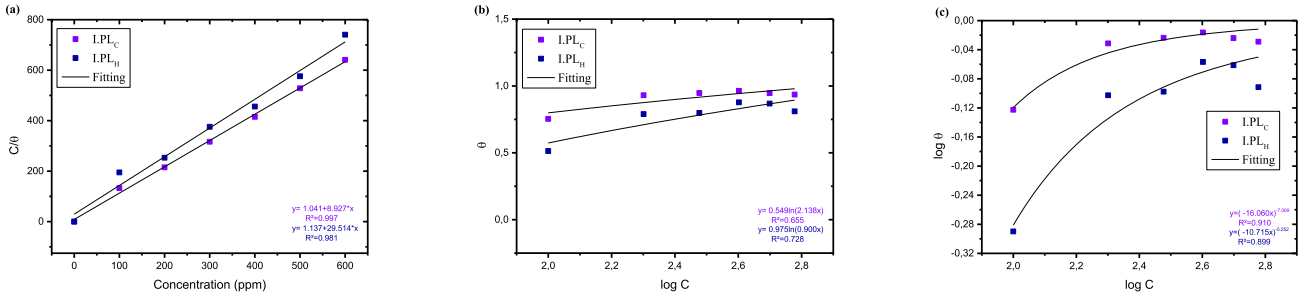

Fig. 4. Isotermas de adsorção de (a) Langmuir; (b) Temkin e (c) Freundlich para I.PL$_C$ e I.PL$_H$ à uma temperatura de 298 K.

O melhor ajuste foi observado no modelo de Langmuir (Fig. 4a), conforme indicado pelos valores do coeficiente de regressão (R^2), que se aproximaram de 1. As regressões lineares entre C/θ e C para as diferentes extrações (I.PL$_C$ e I.PL$_H$) foram obtidas, e seus valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros da isoterma de Langmuir para aço 1045 na presença de I.PL$_C$ and I.PL$_H$ a uma temperatura de 298 K.

Model of Adsorption Isotherm	Extraction	R^2	Slope	K_{ads}	ΔG^o_{ads} (kJ.mol^{-1})
Langmuir	I.PL$_C$	0,9974	1,0413	0,1166	-4,62
	I.PL$_H$	0,9813	1,1379	0,0385	-1,88

O modelo de Langmuir, evidenciado pelos valores elevados de R^2, especialmente no caso do I.PL$_C$, onde o coeficiente de regressão alcançou R^2=0,9974, demonstrou uma forte correlação linear. Esse excelente ajuste ao modelo de Langmuir sugere que a adsorção dos extratos na superfície do aço 1045 ocorre de maneira uniforme, formando uma monocamada, sem apresentar interações significativas entre as moléculas adsorvidas. A constatação de uma maior constante de adsorção (K_{ads}) para o I.PL$_C$, em comparação com o I.PL$_H$, aponta para uma maior eficiência de adsorção desse inibidor, o que pode estar associada a diferenças em suas propriedades de solubilidade e no comportamento molecular dos compostos presentes nos extratos. Essas características

sugerem que o I.PL$_C$ oferece uma proteção mais eficiente ao impedir a corrosão na superfície do aço.

Para o I.PL$_C$, o valor de ΔG^{o}_{ads}= −4,62 kJ/mol revela que o processo de adsorção é espontâneo, uma vez que o valor negativo de energia livre de Gibbs (ΔG^{o}_{ads}) indica uma tendência natural de adsorção. No entanto, esse valor relativamente baixo sugere que a adsorção possui predominantemente uma natureza física. Isso ocorre porque, em geral, valores de ΔG^{o}_{ads} entre 0 e -20 kJ/mol são característicos de adsorção física, na qual as interações entre a inibição e a superfície do metal envolvem forças de Van der Waals ou outras interações intermoleculares fracas, ao contrário da adsorção química, que possui ligações mais fortes.

3.4 Mecanismo de Inibição de Corrosão

Na Fig. 5, o mecanismo de proteção do líquido pirolenhoso sobre a superfície do aço 1045 é representado de forma detalhada. Quando o aço entra em contato com um ambiente corrosivo contendo íons Cl^- e H_3O^+, na presença do inibidor, os heteroátomos presentes na estrutura química do líquido pirolenhoso, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, são atraídos para as regiões defeituosas da superfície metálica. Esses átomos formam rapidamente conexões de compatibilidade com os átomos de ferro (Fe) na superfície do aço. Essa interação resulta na criação de uma barreira protetora, que impede a penetração de agentes corrosivos e, consequentemente, reduz o processo de corrosão do metal [32].

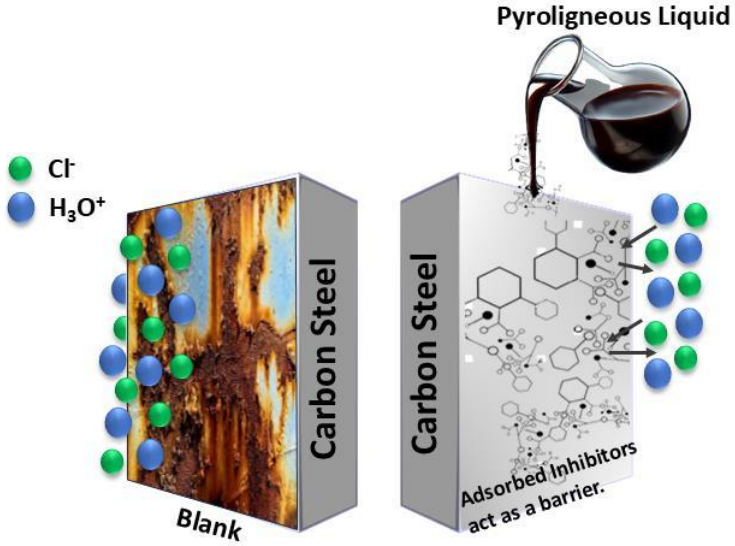

Fig. 5. Mecanismo de inibição do líquido pirolenhoso em aço carbono.

Quando um inibidor de corrosão é adicionado ao meio corrosivo, ele adere à superfície do metal, formando interações que podem ser físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). A adsorção do inibidor cria uma camada protetora que funciona como uma barreira entre o metal e o ambiente agressivo. Essa barreira impede que agentes corrosivos, como íons Cl^- e H_3O^+, interajam diretamente com a superfície do metal, reduzindo significativamente a taxa de corrosão e preservando a integridade do material [33]. O comportamento do inibidor de corrosão ao se aderir à superfície metálica, criando uma camada protetora, foi confirmado na análise de FT-IR, que prevê a presença de grupos funcionais como fenóis, aldeídos e compostos carbonílicos, responsáveis pela adsorção na superfície do aço. Esses compostos atuam diretamente na formação de uma barreira protetora, bloqueando a interação de agentes corrosivos, como íons Cl^- e H_3O^+, como o metal. Esse mecanismo foi reforçado pela perda de massa, onde o $I.PL_C$ demonstrou uma eficiência de proteção superior, atingindo 96,32%, resultado diretamente ligado à adsorção de seus compostos sobre o metal, evitando o contato direto com o ambiente corrosivo. Além disso, a análise das isotermas de Langmuir confirmou o comportamento de adsorção uniforme em monocamada, com altos valores de R^2 (0,9974 para o $I.PL_C$), indicando que a camada formada impede a corrosão, corroborando a formação de uma barreira protetor que mantém a integridade do metal.

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Fig. 6 mostra os gráficos de Nyquist de aço carbono imerso em HCl 1M na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores: (a-c) $I.LP_H$ e (d-f) $I.LP_C$. O EIS foi realizado em três temperaturas: 298 K, 318 K e 338 K.

De modo geral, para ambos os inibidores ($I.LP_H$ e $I.LP_C$), observou-se que o aumento da concentração resultou em um aumento significativo na resistência à polarização, especialmente para uma concentração de 400 ppm, indicando um efeito inibitório mais pronunciado. O aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição da capacitância de dupla camada (C_{dl}) indicam uma menor exposição da superfície metálica ao meio corrosivo e uma adsorção mais eficiente dos inibidores, o que resulta em um retardamento eficaz do processo corrosivo [34].

A concentração de I.LP influenciou significativamente seu desempenho na inibição à corrosão. Na faixa de 100 a 400 ppm, os I.LP aumentaram a R_p e a eficiência inibitória. No entanto, concentrações superiores a 500 a 600 ppm observa-se uma redução dos R_p e o aumento da C_{dl}, indicando um efeito de aglomeração ou adsorção competitiva

[16]. Para o $I.LP_H$ (Fig. 6 a-c), os valores de R_p e C_{dl} apresentaram variações significativas nas diferentes concentrações e temperaturas analisadas. A 298 K, os valores de Rp e C_{dl} variaram de 10.86 Ωcm² e 371.53 μFcm⁻² (100 ppm) até 45.26 Ωcm² e 317.43 μFcm⁻² (400 ppm). Já a 318 K, foi de 2.88 Ωcm² e 298.84 μFcm⁻² (100 ppm) até 17.10 Ωcm² e 119.76 μFcm⁻² (400 ppm). E a 338 K, observou-se uma redução nos valores, variando de 1.33 Ωcm² e 320.44 μFcm⁻² (100 ppm) até 7.25 Ωcm² e 244.11 μFcm⁻² (400 ppm). Esses resultados indicam que o $I.LP_H$ oferece uma proteção eficiente, especialmente a 298 K, onde o comportamento inibitório é mais acentuado.

Em contraste, $I.LP_C$ (Fig. 6 d-f), apresentou valores de R_p ainda mais elevados a 298 K, atingindo 64,88 Ωcm² na concentração de 400 ppm, o que sugere uma eficácia inibitória superior em comparação com o $I.LP_H$. Esse comportamento se repetiu em todas as temperaturas avaliadas, com valores de Rp de 22,44 Ωcm² a 318 K e 7,86 Ωcm² a 338 K (ambos a 400 ppm). Esses dados indicam que o processo de extração com clorofórmio produz compostos mais ativos na proteção contra a corrosão, bloqueando de forma mais eficiente os sítios corrosivos da superfície metálica. A atividade inibitória de corrosão é significativamente influenciada pela concentração, temperatura e solvente de extração [16]. A escolha do solvente de extração afeta o desempenho dos inibidores, como visto com diferentes polaridades produzindo resultados variados [35].

Outro ponto importante a ser destacado refere-se às eficiências de inibição (*EI%*). Observou-se que o aumento da temperatura tende a diminuir o efeito inibitório, resultado da aceleração das reações corrosivas. No entanto, os I.LP demonstraram um desempenho notável mesmo em temperaturas elevadas. Para o $I.LP_H$, os valores de *EI%* na concentração de 400 ppm foram de 89,12% a 298 K, 89,07% a 318 K e 84,99% a 338 K. Por sua vez, o $I.LP_C$ revelou resultados ainda mais impressionantes, apresentando eficiências de inibição de 92,16% a 298 K, 91,67% a 318 K e 86,15% a 338 K. Esses dados ressaltam a capacidade dos inibidores em oferecer proteção significativa contra a corrosão, mesmo diante do aumento das temperaturas, conforme apoiado por vários estudos sobre inibidores de corrosão de alta temperatura [36][37].

Portanto, o $I.LP_C$ apresentou valores de *EI%* mais elevados em todas as temperaturas avaliadas, o que sugere que os compostos apolares extraídos com clorofórmio têm maior capacidade de formar uma camada protetora contínua na superfície metálica, bloqueando os sítios de corrosão de forma mais eficiente. Os compostos apolares extraídos com clorofórmio (como fenóis e aldeídos de cadeias mais

longas) possuem melhor capacidade de adsorção (formação de uma camada protetora) e estabilidade térmica do que os compostos extraídos com hexano.

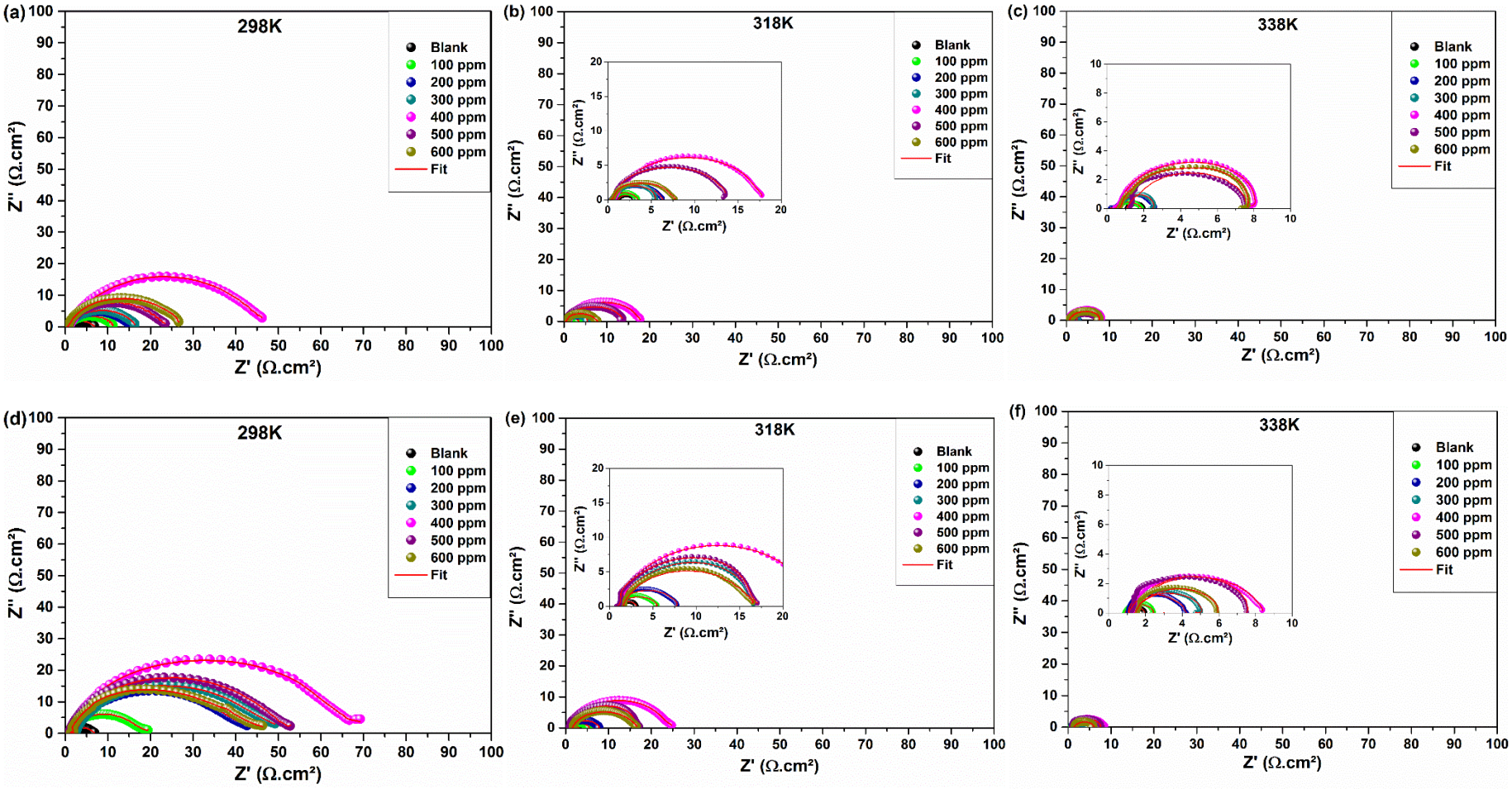

Fig. 6. Diagrama de Nyquist do aço carbono em solução de 1 M HCl, sem e com diferentes concentrações de I.LP. (a-c) $I.LP_H$ e (d-f) $I.LP_C$, em 298 K, 318 K e 338 K, respectivamente.

Parâmetros de ajuste obtidos pelos gráficos de Nyquist foram ajustados a um modelo de circuito elétrico equivalente mostrado na Fig. 7 e detalhados na Tabela 6. E para validar as precisões e a consistência dos dados obtidos pelo EIS, as relações de Kramers-Kronig (K-K) foram aplicadas, conforme ilustrado na Fig. 8. Essas relações permitem converter o componente real da impedância em imaginário e vice-versa, possibilitando uma comparação direta entre os valores transformados e os dados experimentais sob as mesmas condições operacionais. A boa concordância entre as curvas experimentais e as simuladas, evidenciada pelo desvio padrão (χ^2) na ordem de 10^{-3}, indica a robustez dos dados e a adequação do modelo de circuito aplicado.

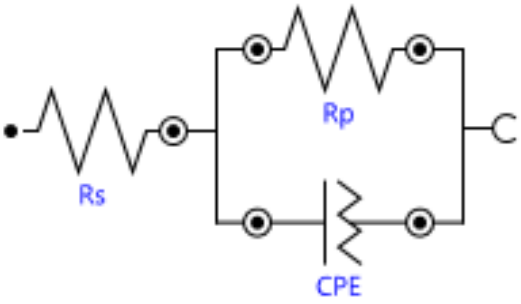

Fig. 7. Modelo de circuito equivalente para aço carbono em solução de HCl 1M, com diferentes concentrações de $I.LP_H$ e $I.LP_C$ [R(RQ)].

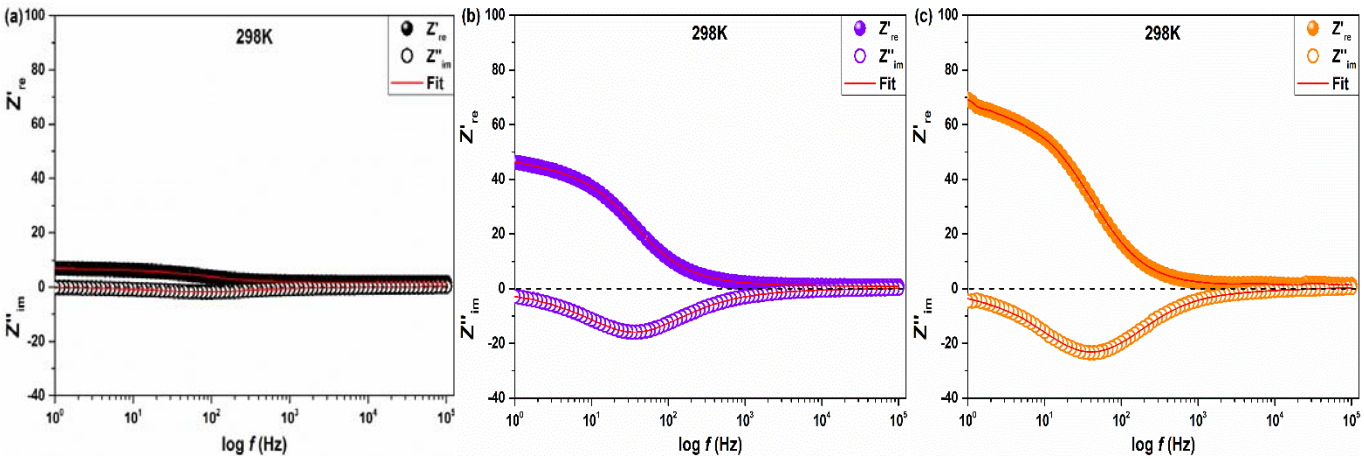

Fig. 8. Transformadas K–K dos componentes real (Zre em Ω.cm2) e imaginário (Zim em Ω.cm2) dos dados EIS para aço carbono imerso em HCl (a) sem inibidor, (b) com 400 ppm $I.LP_H$ e (c) com 400 ppm $I.LP_C$, em 298 K.

Tabela 6. Parâmetros de ajuste obtidos a partir de diagramas EIS de aço carbono em solução de HCl 1M, sem e com diferentes concentrações de $I.LP_H$ e $I.LP_C$.

Inhibitor	Temperature	Concentration (ppm)	R_s (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	C_{dl} (μFcm^{-2})	f_{max} (Hz)	*IE* (%)	n_1	X^2
***	298 K	0	1.574	4.924	412.38	78.368	***	0,811	$1.77x10^{-4}$
	318 K	0	1.232	1.869	319.32	266.605	***	0,847	$1.38\ x10^{-4}$
	338 K	0	0.885	1.088	302.79	593.809	***	0,838	$0.13\ x10^{-4}$
$I.PL_H$	298 K	100	0.406	10.866	371.53	39.42	54.68	0.727	$31.09\ x10^{-4}$
		200	0.257	14.704	276.46	39.15	66.51	0.771	$29.7\ x10^{-4}$
		300	0.428	15.998	214.58	46.36	69.22	0.719	$37.4\ x10^{-4}$
		400	0.901	45.261	317.43	11.08	89.12	0.785	$32.9\ x10^{-4}$
		500	0.574	22.800	610.55	11.43	78.40	0.758	$55.6\ x10^{-4}$
		600	0.555	26.500	680.83	8.82	81.41	0.776	$28.9\ x10^{-4}$
	318 K	100	0.603	2.886	289.84	190.27	35.23	0.728	$42.3\ x10^{-4}$
		200	0.242	6.068	211.11	124.24	69.19	0.885	$62.9\ x10^{-4}$
		300	0.916	16.785	124.83	75.96	88.86	0.793	$48.3\ x10^{-4}$
		400	0.648	17.103	119.76	77.70	89.07	0.797	$4.77\ x10^{-4}$
		500	0.172	13.899	197.54	57.97	86.55	0.749	$48.3\ x10^{-4}$
		600	0.428	7.138	180.19	123.74	73.81	0.738	$64.0\ x10^{-4}$
	338 K	100	0.528	1.328	320.44	374.00	18.07	0.776	$20.6\ x10^{-4}$
		200	0.623	1.952	257.91	316.13	44.26	0.707	$12.4\ x10^{-4}$
		300	0.839	1.706	360.86	258.52	36.22	0.716	$56.1\ x10^{-4}$
		400	0.913	7.252	244.11	89.90	84.99	0.724	$52.3\ x10^{-4}$
		500	1.181	6.388	110.13	226.23	82.96	0.773	$14.3\ x10^{-4}$
		600	0.836	7.097	110.38	203.17	84.66	0.724	$62.3\ x10^{-4}$
$I.PL_C$	298 K	100	0.974	15.898	126.75	78.982	69.02	0.833	$3.11\ x10^{-4}$
		200	0.889	39.579	85.57	46.989	87.55	0.763	$48.4\ x10^{-4}$
		300	2.064	43.594	83.10	43.933	88.70	0.784	$3.48\ x10^{-4}$
		400	0.575	64.885	60.25	40.712	92.16	0.801	$39.8\ x10^{-4}$
		500	0.767	46.566	69.79	48.972	89.42	0.829	$3.15\ x10^{-4}$
		600	1.197	35.502	78.01	57.463	86.13	0.856	$68.3\ x10^{-4}$
	318 K	100	0.799	4.405	211.11	171.129	57.57	0.847	$96.2\ x10^{-4}$
		200	0.803	6.914	309.06	74.475	72.96	0.821	$71.6\ x10^{-4}$
		300	1.410	15.222	85.47	122.333	87.72	0.924	$105.4\ x10^{-4}$

	400	1.008	22.442	78.52	90.316	91.67	0.873	88.1×10^{-4}
	500	0.987	15.496	77.78	132.043	87.93	0.994	169.3×10^{-4}
	600	1.435	14.767	85.72	125.726	87.34	0.812	24.7×10^{-4}
338 K	100	0.924	1.517	24.37	4305.058	28.27	0.898	5.83×10^{-4}
	200	0.987	3.075	99.40	520.701	64.61	0.799	14.3×10^{-4}
	300	0.947	4.108	196.39	197.274	73.51	0.865	68.6×10^{-4}
	400	0.584	7.859	191.71	105.635	86.15	0.816	46.1×10^{-4}
	500	0.578	6.799	93.14	251.326	83.99	0.816	31.09×10^{-4}
	600	1.336	4.629	93.38	368.196	76.49	0.836	33.0×10^{-4}

A Fig. 9 dos diagramas de Bode ilustra a relação entre log |Z| e log f, bem como θ e log *f*, evidenciando três regiões distintas com base nas diferentes faixas de frequência. Na faixa de alta frequência (> 10^5 Hz), predominam os processos de transferência de carga entre a solução corrosiva e o aço carbono. A região de frequência intermediária reflete a resistência tanto da estrutura interna do aço quanto da interface entre o aço e o meio corrosivo. Na faixa de baixa frequência (< 10^1 Hz), os processos de transferência de massa são os mais relevantes. Esses resultados são úteis para entender a formação de camadas protetoras na superfície metálica.

As curvas de |Z| para as amostras sem inibidor (linha preta) mostram uma queda de |Z| à medida que a temperatura aumenta, especialmente nas baixas frequências. Esse comportamento indica a baixa resistência à polarização, característica de sistemas corrosivos, onde a superfície metálica está diretamente exposta ao eletrólito corrosivo, sem uma barreira protetora eficiente.

De modo geral, os inibidores aumentaram significativamente a impedância absoluta |Z| nas frequências mais baixas, comparados aos sistemas sem inibidores, indicando maior resistência ao fluxo de corrente elétrica. Esse resultado evidencia a eficácia dos inibidores na prevenção da corrosão, graças à sua adsorção na superfície do aço, reforçando suas propriedades protetoras.

Os resultados mostram que o $I.LP_H$ aumentou o valor de |Z| conforme sua concentração cresce, especialmente a 298 K, com inibição mais eficaz em 400 ppm em baixas frequências. O inibidor $I.LP_C$ apresenta um desempenho ainda melhor, com aumento significativo de |Z| nas faixas de baixa e média frequência em todas as temperaturas analisadas (298 K, 318 K, e 338 K). Isso sugere que o filme protetor formado pelos compostos polares e apolares do $I.LP_C$ é mais eficiente e estável, proporcionando maior proteção ao aço carbono, mesmo em temperaturas elevadas.

Além disso, os diagramas mostram comportamentos semelhantes em relação aos ângulos de fase, que aumentam com a concentração dos inibidores, especialmente nas frequências intermediárias. Isso indica a formação de uma camada protetora, resultando em uma resposta capacitiva mais pronunciada na presença do inibidor. O sistema idealmente capacitivo tem um ângulo de fase (θ) de 90º, enquanto um sistema resistivo tem um ângulo próximo de zero [38]. O estudo comparou os ângulos de fase de inibidores na concentração de 400 ppm em diferentes temperaturas. Para o inibidor $I.LP_H$, os ângulos de fase foram 57° (298 K), 51° (318 K) e 52° (338 K), enquanto o $I.LP_C$ apresentou valores mais elevados: 62° (298 K), 56° (318 K) e 40° (338 K). As amostras sem inibidor,

por sua vez, exibiram ângulos menores: 30° (298 K), 20° (318 K) e 13° (338 K), indicando um comportamento resistivo. Houve uma leve redução nos ângulos de fase com o aumento da temperatura, sugerindo maior corrosão e alterações na adsorção dos inibidores, comportamento este também observado por [39].

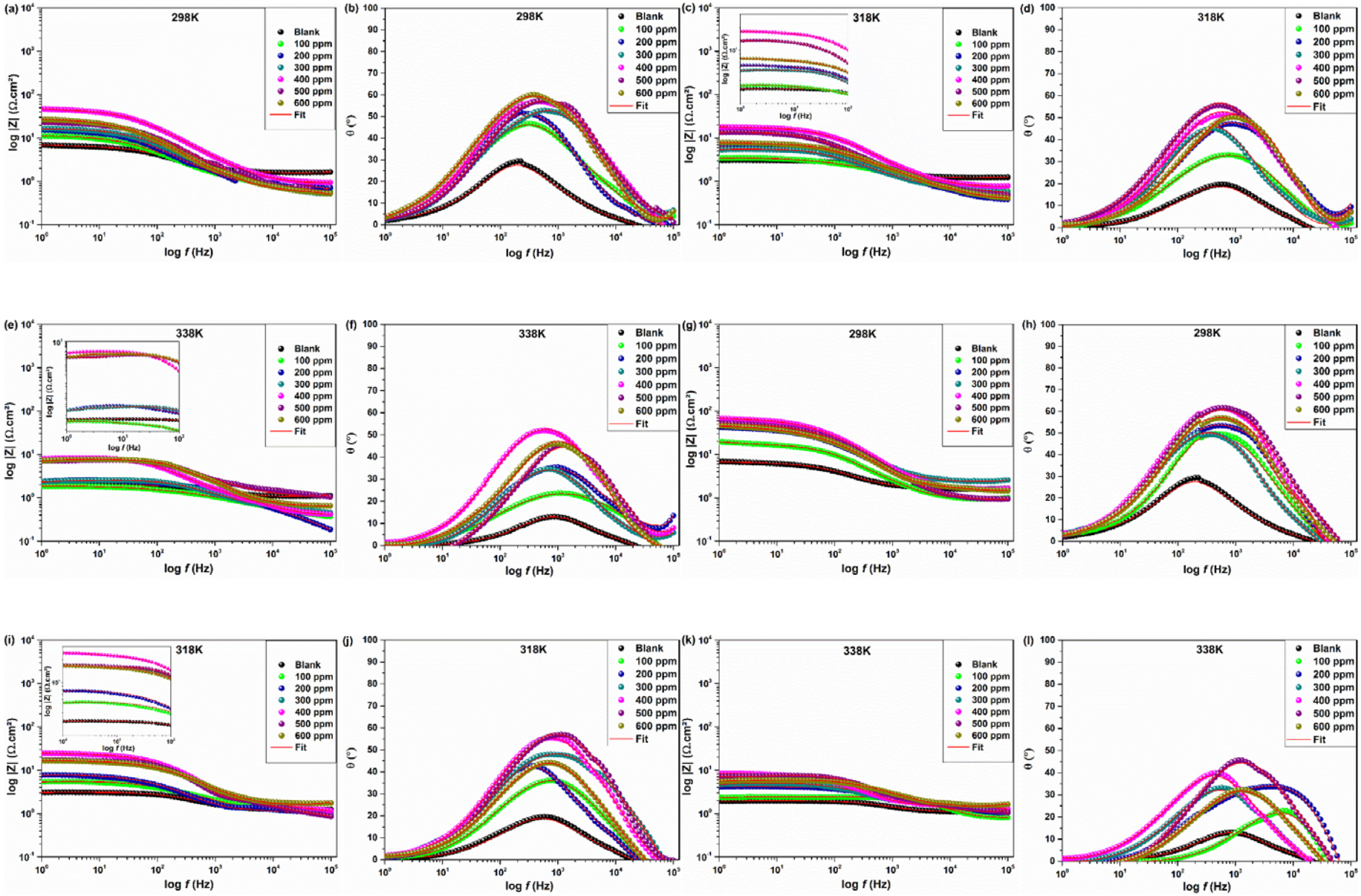

Fig. 9. Diagrama Bode representado por log |Z| versus log f e θ versus log f para o aço carbono em solução de 1M HCl, sem e com diferentes concentrações de I.LP. (a-f) $I.LP_H$ e (g-l) $I.LP_C$, em 298 K, 318 K e 338 K, respectivamente.

3.6 Polarização Potenciodinâmica

Neste estudo, utilizou-se uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} para avaliar a influência do inibidor de corrosão na densidade de corrente e compreender o mecanismo de proteção oferecido. Os parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização, apresentados na Tabela 7, incluem a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), as inclinações de Tafel catódicas (βc) e anódicas (βa), calculadas pela extrapolação das regiões lineares das curvas de Tafel . Além disso, a eficiência de inibição (η_p) foi determinada utilizando a equação (10) [9], permitindo uma análise quantitativa da capacidade do inibidor em reduzir a taxa de corrosão do metal. Esses resultados fornecem uma visão clara do desempenho protetor do inibidor ao diminuir a densidade da corrente de corrosão, reforçando a formação de uma barreira eficaz sobre a superfície metálica.

$$\eta_p(\%) = \frac{icorr_{blank} - icorr_{inhibitor}}{icorr_{blank}} \; x\; 100 \qquad (10)$$

Os dados da Tabela 6 revelam que as amostras contendo $I.PL_C$ e $I.PL_H$ promovem uma redução significativa na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) do aço 1045 em meio de HCl, evidenciando o papel dos inibidores na proteção contra a corrosão. A eficiência de melhoria é correlacionada com a concentração do inibidor, alcançando valores máximos de 75,24% para o $I.PL_C$ e 63,49% para o $I.PL_H$ a 400 ppm. No entanto, um efeito de saturação é aplicado às concentrações superiores, como em 500 ppm, onde ocorre um nível diminuído na eficiência, para 65,94% e 58,67%, respectivamente. Esse comportamento sugere que, além do limite de 400 ppm, uma superfície metálica já está suficientemente coberta por compostos inibidores, resultando em uma adsorção menos eficaz e, consequentemente, em uma ligeira queda na eficiência de prevenção [28].

As curvas de polarização potenciodinâmica na Fig. 10, que ilustram as inclinações de Tafel (βc e βa), indicam que o líquido pirolenhoso funciona como um inibidor de corrosão de tipo misto, impactando tanto as reações anódicas quanto as catódicas. No entanto, a presença do potencial de corrosão para valores mais positivos com a adição do inibidor sugere que sua ação é predominantemente catódica, inibindo principalmente a ocorrência de redução de hidrogênio em meio ácido. Esse comportamento indica que o inibidor não apenas reduz a taxa de dissolução do metal, mas também retarda significativamente a evolução do hidrogênio, contribuindo para a proteção mais eficaz da superfície metálica [40].

Tabela 7. Dados de polarização potenciodinâmica para aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 338 K.

Extraction	Inhibitor Concentration	I_{corr} (µA cm^{-2})	βa (V dec^{-1})	βc (V dec^{-1})	η_p (%)
***	0 ppm	27,870	0,2082	0,2269	***
I.PL$_C$	100 ppm	12,683	0,1879	0,2312	54,49
	200 ppm	10,672	0,2183	0,2476	61,70
	300 ppm	9,524	0,2359	0,2764	65,82
	400 ppm	6,900	0,3769	0,4372	75,24
	500 ppm	9,491	0,2397	0,2789	65,94
	600 ppm	10,608	0,2180	0,2471	61,93
I.PL$_H$	100 ppm	13,045	0,1810	0,2309	53,19
	200 ppm	12,826	0,2026	0,2194	53,97
	300 ppm	12,441	0,2241	0,2255	55,36
	400 ppm	10,175	0,2283	0,2349	63,49
	500 ppm	11,518	0,2259	0,2310	58,67
	600 ppm	11,841	0,2217	0,2289	57,51

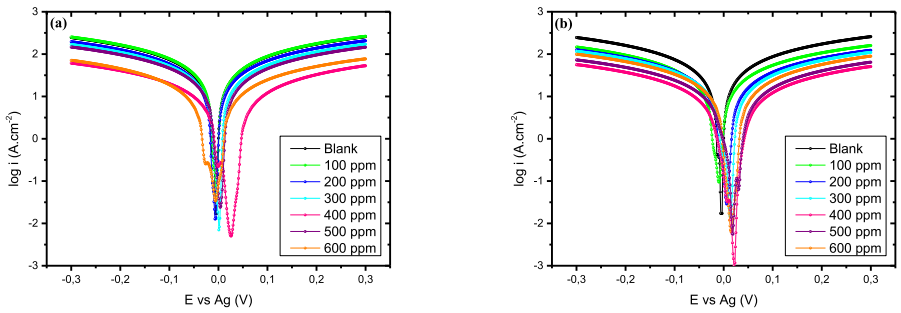

Fig. 10. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 1045 após 1,5 horas de imersão em meio HCl, na ausência e presença de (a) I.PL$_C$ e (b) I.PL$_H$ na temperatura de 338 K.

Após rejeição da normalidade pelo teste Shapiro-Wilk foi aplicado o teste U de Mann-Whitney (Tabela 8).

Tabela 8. Testes de Mann-Whitney para dados de polarização potenciodinâmica para aço 1045 após 1,5 horas imerso em meio HCl, na ausência e presença de líquido pirolenhoso como inibidor a uma temperatura de 338 K.

Variable	U statistic	p-value	Significance
Icorr	6	0.065	No
βa	23	0.485	No
βc	35	0.004	Yes
ηp	30	0.065	No

Os resultados do teste U de Mann-Whitney indicam que não há diferenças estatisticamente significativas entre os grupos de extração usando clorofórmio e hexano para as variáveis Icorr (U = 6,0, p = 0,065), βa (U = 23,0, p = 0,485) e ηp (U = 30,0, p = 0,065), pois seus valores de p estão acima do limite de 0,05. No entanto, para a variável βc, o teste revela uma diferença estatisticamente significativa entre os dois grupos, com uma estatística U de 35,0 e um valor de p de 0,004 (p < 0,05), sugerindo que βc é afetado de forma diferente pelos dois solventes. Os coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor nas principais variáveis são exibidos como um mapa de calor (Fig. 11).

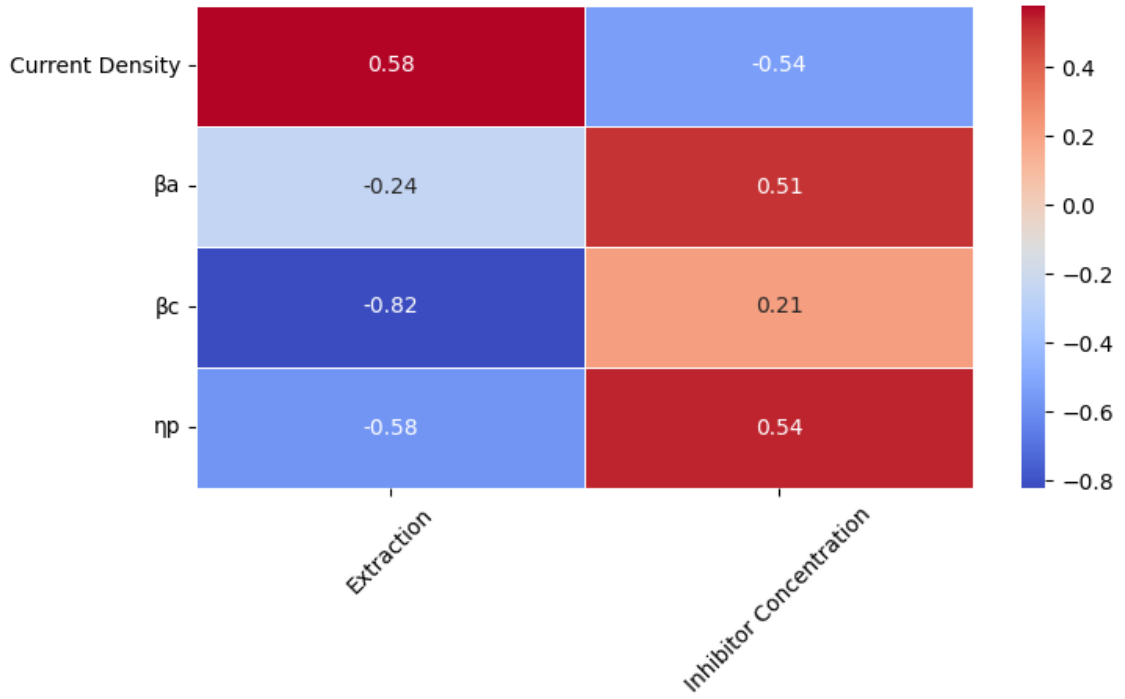

Fig. 11. Coeficientes de correlação de Spearman entre o método de extração e a concentração do inibidor na eficiência de inibição, inclinações de Tafel e densidade de corrente.

Para a densidade de corrente, há uma correlação positiva moderada com o solvente de extração (R = 0,58) e uma correlação negativa moderada com a concentração do inibidor (R = -0,54), sugerindo que as mudanças nesses fatores impactam a densidade de corrente de corrosão de maneiras opostas. Para βa, a correlação com o solvente de extração é fracamente negativa (R = -0,24), enquanto há uma correlação positiva moderada com a concentração do inibidor (R = 0,51), indicando que concentrações mais altas do inibidor podem afetar o comportamento anódico. Para βc, há uma forte correlação negativa com o solvente de extração (R = -0,82) e uma correlação positiva fraca com a concentração do inibidor (R = 0,21), sugerindo que o solvente de extração influencia significativamente o comportamento catódico. Por fim, para ηp (eficiência de inibição), há uma correlação negativa moderada com o solvente de extração (R = -0,58) e uma correlação positiva moderada com a concentração do inibidor (R = 0,54), o que implica que concentrações mais altas de inibidor aumentam a eficiência da inibição, enquanto a escolha do solvente de extração também desempenha um papel influente.

3.7 Analise Morfológica de Superfície do Aço 1045

A Fig. 12 exibe micrografias do aço 1045, obtidas por microscopia óptica após ataque químico com solução de Nital 3%, nas ampliações de 200x (Fig. 12a) e 400x (Fig. 12b). Essas micrografias foram comprovadas para caracterizar a microestrutura do metal, permitindo a identificação específica de suas fases constituintes. A análise confirma a composição específica do aço 1045, evidenciando características microestruturais típicas desse tipo de aço, como a distribuição de perlita e ferrita, e garantindo a adequação do material para aplicações que exigem alta resistência e tenacidade.

A análise metalográfica do aço 1045 revelou uma microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita, onde as regiões claras nas micrografias envolvidas à ferrita (fase alfa do ferro, com baixo teor de carbono) e as regiões escuras representam a perlita, uma mistura eutetoide de ferrita e cementita (Fe_3C) [41]. As diferentes ampliações, mostradas nas Fig. 12a (200x) e 12b (400x), permitiram uma análise detalhada da distribuição e do tamanho dos grãos, revelando uma microestrutura uniforme. Essa uniformidade é indicativa de um processo de resfriamento controlado, que promove uma distribuição equilibrada entre ferrita e perlita, essencial para alcançar propriedades mecânicas desejáveis, como dureza e resistência ao desgaste. Além disso, o tamanho e a distribuição dos grãos sugerem características típicas de um aço com teor médio de

carbono, com uma quantidade específica de perlita, consistente com o teor de carbono de aproximadamente 0,45%, que confere ao aço uma boa combinação de resistência e ductilidade[3].

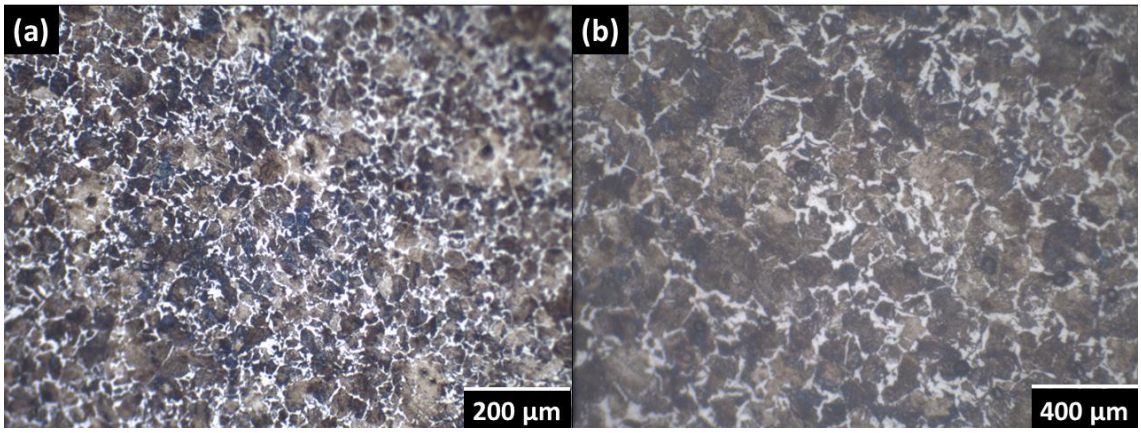

Fig. 12. Micrografias da amostra de aço 1045 sob ampliação de (a) 200x e (b) 400x após ataque químico.

Para as amostras em presença dos inibidores, a análise foi realizada apenas para as amostras de 400 ppm de $I.PL_C$ e $I.PL_H$, que apresentaram os melhores resultados eletroquímicos, sem a aplicação de ataque químico, visando preservar suas superfícies para uma comparação mais precisa, conforme mostra a Fig.13.

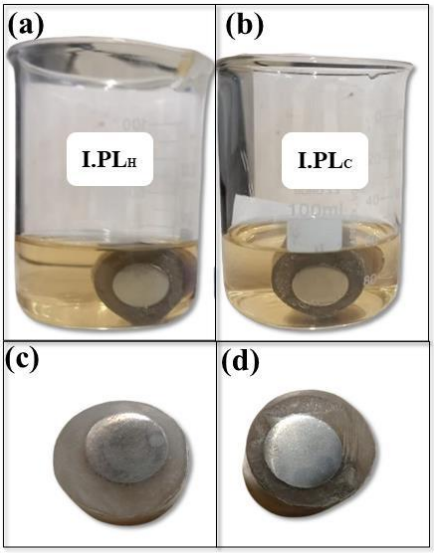

Fig. 13. Aço carbono imerso em 1 M HCl com (a-c) $I.PL_H$ e (b-d) $I.PL_C$.

A análise das micrografias da Fig. 14, em conjunto com os resultados de perda de massa, reforça uma eficácia superior do inibidor $I.PL_C$ em comparação com o $I.PL_H$. Conforme observado nas imagens, o $I.PL_C$ promoveu uma superfície mais fluida e com menor incidência de lesões e porosidades, causando um ataque corrosivo menos intenso.

Esse comportamento é corroborado pelos dados de perda de massa, que demonstraram uma eficiência de inibição mais elevada para o $I.PL_C$ (96,32%) em relação ao $I.PL_H$ (87,74%) em uma concentração de 400 ppm. A menor perda de massa associada ao $I.PL_C$ sugere uma camada protetora mais eficaz, limitando a exposição do metal ao ambiente corrosivo de HCl 1M. Desta forma, tanto as micrografias quanto os resultados de perda de massa apontam para uma proteção mais consistente fornecida pelos compostos extraídos pelo solvente utilizado no $I.PL_C$, destacando a importância da escolha do solvente no desempenho.

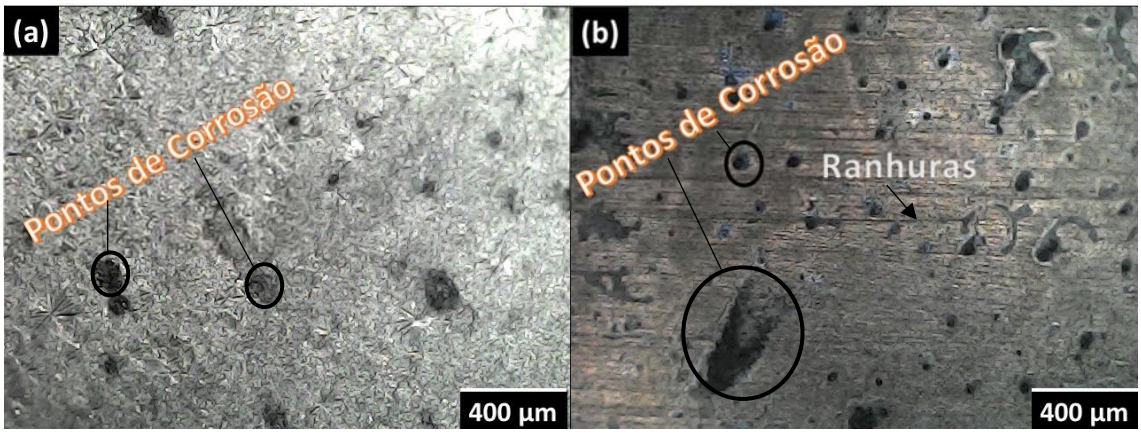

Fig. 14. Micrografias de amostra de aço 1045 imersa em HCl 1M com 400 ppm de (a) $I.PL_C$ e (b) $I.PL_H$.

4. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a eficácia dos compostos bioativos extraídos do líquido pirolenhoso com clorofórmio e hexano como potenciais inibidores de corrosão para o aço-carbono 1045 em solução de HCl. A caracterização química revelou a presença de compostos com propriedades antioxidantes e anticorrosivas, especialmente fenóis e aldeídos, cujas interações com a superfície metálica são cruciais para a proteção contra corrosão.

Os resultados gravimétricos e eletroquímicos indicaram que o extrato $I.PL_C$ apresentou maior eficiência inibitória, alcançando até 96,32% a uma concentração de 400 ppm, em comparação com 87,74% para o $I.PL_H$ na mesma concentração. Esse desempenho superior é atribuído à maior adsorção de compostos presentes no $I.PL_C$, que formaram uma camada protetora mais estável sobre a superfície metálica.

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e as isotermas de adsorção confirmaram que os compostos do $I.PL_C$ seguem um modelo de adsorção tipo

Langmuir, formando uma monocamada uniforme que reduz significativamente a taxa de corrosão. A análise de microscopia óptica e os diagramas de Nyquist e Bode corroboraram a formação de uma camada protetora eficaz, principalmente nas temperaturas mais baixas, onde a eficiência de inibição foi otimizada.

Portanto, os achados deste trabalho demonstram que o líquido pirolenhoso extraído com clorofórmio possui um alto potencial como inibidor de corrosão para aço-carbono, especialmente em meio ácido. O uso do líquido pirolenhoso como fonte para esses inibidores representa uma alternativa sustentável e promissora para proteção contra corrosão, contribuindo para a valorização de subprodutos naturais e redução de impactos ambientais.

CRediT authorship contribution statement

Erika V. Schneider: Conceptualization, validation, formal analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration; **Raphael D. C. Balboni:** methodology, formal analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing; **Simone Pieniz:** formal analysis; **Lincoln Cordeiro:** methodology, formal analysis, investigation, writing—original draft preparation, writing—review and editing; **Tiago Volkmer:** formal analysis; **Bruno N. da Rosa:** formal analysis; **Darci Gatto:** formal analysis, visualization; **Daniela Bianchini:** formal analysis; **Neftali L. V. Carreno:** validation, resources; **César O. Avellaneda:** validation, resources, writing—original draft preparation; **Camila M. Cholant:** Conceptualization, validation, resources, writing—original draft preparation, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Declaration of Competing Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are indebted to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES – Finance Code 001) and Fundação de Amparo à Pesquisa do

Estado do Rio Grande do Sul – Brazil (FAPERGS, grant 21/2551-0002237-0) for the financial support given to this research.

References:

[1] K. LAGES, M. S.; MATOS, C. A. T.; RODRIGUES, C. B.; SAIGG, E. P.; SILVA, "Utilização de Fármacos Vencidos no Estado Sólido e Líquido como Inibidores de Corrosão em Materiais Metálicos," *Revista Tecnologia*, vol. 40, no. 2, pp. 1–10, 2019, doi: 10.5020/23180730.2019.9670.

[2] N. Keshmiri, P. Najmi, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, "Designing an Eco-Friendly Lanthanide-Based Metal Organic Framework (MOF) Assembled Graphene-Oxide With Superior Active Anti-Corrosion Performance in Epoxy Composite," *J Clean Prod*, vol. 319, no. August, p. 128732, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128732.

[3] A. de O. Silva, "Influência de Diversos Tratamentos Térmicos na Microsestrutura e Dureza do Aço 1045," 2021.

[4] E. F. S. LIMA, "Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Aços-Carbono Aplicados na Indústria de Petróleo e Gás: Uma Revisão de Literatura," *Repositório Institucional UFC*, 2022.

[5] M. A. Santos, A. A. Simão, T. R. Marques, A. A. Sackz, and A. D. Corrêa, "Effect of Different Extraction Methods on the Antioxidant Activity and Phenolic Compounds Profile of Cassava Leaf," *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 19, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.6715.

[6] D. V. Barrowclough, "Organic Corrosion Inhibitors," in *Introduction to Corrosion - Basics and Advances*, IntechOpen, 2023. doi: 10.5772/intechopen.109523.

[7] F. N. Grosser, "Inibidores Orgânicos de Corrosão - Estudos com Compostos Naturais Obtidos de Diversas Espécies de Menta," Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

[8] F. G. da Silva Porto, Â. D. Campos, and I. T. S. Garcia, "Distilled Pyroligneous Liquor Obtained From Eucalyptus Grandis and Chitosan: Physicochemical Properties of

the Solution and Films," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 1, pp. 672–683, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3590-x.

[9] C. M. Fernandes *et al.*, "Pyrolysis of Syagrus coronata: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor," *Sustain Chem Pharm*, vol. 29, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.scp.2022.100751.

[10] C. R. Marcelo, "Determinação da Relação Siringila/Guaiacila em Ligninas de Eucalipto por Pirólise Associada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas," Universidade Federal de Viçosa, 2007.

[11] S. C. D. L. Arêdes, "Simulação, Avaliação Técnico-Econômica e Análise de Risco da Purificação de Diferentes Bio-Óleos Obtidos Pelo Processo de Pirólise Rápida," 2023.

[12] L. M. J. Sprakel and B. Schuur, "Solvent Developments for Liquid-Liquid Extraction of Carboxylic Acids in Perspective," *Sep Purif Technol*, vol. 211, no. June 2018, pp. 935–957, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.10.023.

[13] S. Ren, X. P. Ye, and A. P. Borole, "Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 123, pp. 30–39, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.004.

[14] E. Pardo L., S. E. Rodil, B. Campillo, I. Dominguez, J. G. González-Rodriguez, and H. Martinez, "Wear Behavior of a Ni/Co Bilayer Coating by Physical Vapor Deposition on AISI 1045 Steel," *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, vol. 8, no. 2, pp. 203–209, 2021, doi: 10.15415/jnp.2021.82027.

[15] F. L. C. Lopes, M. D. S. Monteiro, H. C. S. Melo, L. M. Siqueira, and F. L. G. Lopes, "Análise quantitativa da perda de massa por oxidação em barras de aço carbono CA-50: uma proposta metodológica para a contextualização do estudo da corrosão em cursos de engenharia civil/IFS," *Brazilian Journal of Development*, vol. 6, no. 5, pp. 28561–28575, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n5-341.

[16] J. Aslam, M. Mobin, Huda, A. Aslam, and R. Aslam, "Corrosion Inhibition Performance of Multi-Phytoconstituents From Eucalyptus Bark Extract on Mild Steel Corrosion in 5% HCl Solution," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 2441–2454, 2023, doi: 10.1007/s13762-022-04152-5.

[17] L. Huang, W. Liu, J. Shen, and Q. Liao, “Study of antiviral drug Famciclovir as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium,” *Thin Solid Films*, vol. 782, p. 140005, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.TSF.2023.140005.

[18] V. L. de A. Freitas, V. H. C. de Albuquerque, E. de M. Silva, A. A. Silva, and J. M. R. S. Tavares, “Nondestructive Characterization of Microstructures and Determination of Elastic Properties in Plain Carbon Steel Using Ultrasonic Measurements,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4431–4437, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.090.

[19] Y. Zhi *et al.*, “Improving atmospheric corrosion prediction through key environmental factor identification by random forest-based model,” *Corros Sci*, vol. 178, no. May 2020, p. 109084, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109084.

[20] Y. Li, H. Xu, Y. He, Q. Xu, X. Fan, and C. Liu, “Study on the correlation between indoor accelerated corrosion testing of concrete epoxy polysiloxane coating and real-sea environmental testing in the East China Sea,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 20, no. January, p. e02905, 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e02905.

[21] G. Kumar, A. K. Panda, and R. K. Singh, “Optimization of Process for the Production of Bio-Oil From Eucalyptus Wood,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 38, no. 2, pp. 162–167, 2010, doi: 10.1016/s1872-5813(10)60028-x.

[22] E. Smidt, K. U. Eckhardt, P. Lechner, H. R. Schulten, and P. Leinweber, “Characterization of Different Decomposition Stages of Biowaste Using FT-IR Spectroscopy and Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry,” *Biodegradation*, vol. 16, no. 1, pp. 67–79, 2005, doi: 10.1007/s10531-004-0430-8.

[23] X. F. Wu, J. J. Zhang, M. F. Li, J. Bian, and F. Peng, “Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus to Prepare Bio-Oils and Product Properties,” *Energy Convers Manag*, vol. 199, no. June, p. 111955, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111955.

[24] S. Vishwanatham and N. Haldar, “Corrosion Inhibition of N80 Steel in Hydrochloric Acid By Phenol Derivatives,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 14, no. 5, pp. 501–506, 2007.

[25] J. Rúa, D. de Arriaga, M. R. García-Armesto, F. Busto, and P. del Valle, “Binary Combinations of Natural Phenolic Compounds With Gallic Acid or With Its Alkyl Esters: An Approach to Understand the Antioxidant Interactions,” *European Food Research and Technology*, vol. 243, no. 7, pp. 1211–1217, 2017, doi: 10.1007/s00217-016-2838-2.

[26] E. Barmatov, F. La Terra, and T. Hughes, “Mechanism of Degradation of Propargyl Alcohol By Acid-Catalysed Hydrolysis and Corrosion Inhibition Efficiency of Propargyl Alcohol Intermediates for Carbon Steel in Hydrochloric Acid,” *Mater Chem Phys*, vol. 272, no. February, p. 125048, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125048.

[27] B. Chugh *et al.*, “Investigation of Phenol-Formaldehyde Resins as Corrosion Impeding Agent in Acid Solution,” *J Mol Liq*, vol. 330, p. 115649, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115649.

[28] S. Chitra, B. Anand, and V. Balasubramanian, “Influence of tetracycline on gram-negative strain klebsiella oxytoca in mild steel corrosion,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 5, pp. 1061–1064, 2018, doi: 10.14233/ajchem.2018.21163.

[29] Y. Zhu, Q. Sun, Y. Wang, J. Tang, Y. Wang, and H. Wang, “Molecular Dynamic Simulation and Experimental Investigation on the Synergistic Mechanism and Synergistic Effect of Oleic Acid Imidazoline and L-Cysteine Corrosion Inhibitors,” *Corros Sci*, vol. 185, no. May 2020, p. 109414, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109414.

[30] P. Schober and L. A. Schwarte, “Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation,” *Anesth Analg*, vol. 126, no. 5, pp. 1763–1768, 2018, doi: 10.1213/ANE.0000000000002864.

[31] M. Lasri *et al.*, “Studies of Genistein as Green Corrosion Inhibitor Isolated From R. Monosperma Flowers,” *Chemical Papers*, vol. 78, no. 3, pp. 1915–1930, 2024, doi: 10.1007/s11696-023-03215-2.

[32] L. Guo *et al.*, “Theoretical Insight Into an Empirical Rule About Organic Corrosion Inhibitors Containing Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Atoms,” *Appl Surf Sci*, vol. 406, pp. 301–306, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.134.

[33] M. Goyal, S. Kumar, L. Guo, S. Hamed Alrefaee, and C. Verma, “Influence of Ring Size on Corrosion Inhibition Potential of Environmental Sustainable Cycloalkyltriphenylphosphonium Based Ionic Liquids: Computational and Experimental

Demonstrations," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 123, no. May, pp. 21–33, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.05.026.

[34] W. Zhao *et al.*, "Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Protection," *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 9, 2023, doi: 10.3390/cryst13091329.

[35] M. M. Kadhim, A. A. Khadom, A. Mahdi Rheima, and H. Abdulkareem Almashhadani, "On the influence of hydrocarbons solvents on the inhibition efficiency of some organic corrosion inhibitors: Theoretical and validation studies," *J Mol Liq*, vol. 377, p. 121538, May 2023, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2023.121538.

[36] N. Li *et al.*, "Research progress of corrosion inhibitors for high-temperature hydrochloric acid acidification," *Corrosion Reviews*, Jun. 2024, doi: 10.1515/corrrev-2022-0053.

[37] B. Alharbi *et al.*, "Synthesis and Investigation of Two New Compounds (2-(Methoxymethyl)−1- Phenyl-2-Propen-1-One and 2-(Methoxymethyl)−1-(4-Methoxyphenyl) - 2-Propen-1-One) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Solutions at Elevated Temperature.," *Int J Electrochem Sci*, vol. 19, no. 3, p. 100508, 2024, doi: 10.1016/j.ijoes.2024.100508.

[38] C. B. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E. E. Ebenso, and M. A. Quraishi, "Electrochemical, Thermodynamic, Surface and Theoretical Investigation of 2-Aminobenzene-1,3-Dicarbonitriles as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in 0.5 M NaOH," *J Mol Liq*, vol. 209, pp. 767–778, 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.06.039.

[39] A. D. Assi and R. M. J. Al-Alawy, "Chemical Inhibition for Steel Corrosion in Succinic acid at Different Temperature," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1094, no. 1, p. 012127, 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1094/1/012127.

[40] A. M. Fekry and M. A. Ameer, "Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7641–7651, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.111.

[41] V. K. Euser *et al.*, "The Influence of Pearlite Fraction on the Shock Properties of Ferrite-Pearlite Steel Microstructures: Insight Into the Effect of Second-Phase Particles," *J Appl Phys*, vol. 131, no. 11, 2022, doi: 10.1063/5.0085674.

[42] ISO 8504: Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Surface preparation methods. Geneva: International Organization for Standardization, 2019.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram o potencial promissor do líquido pirolenhoso (LP) derivado de Eucalipto como inibidor de corrosão sustentável para o aço carbono 1045 em meio ácido. A investigação das diferentes extrações de compostos bioativos, utilizando metanol, água, clorofórmio e hexano, revelou que tanto o extrato metanólico ($I.LP_M$) quanto o clorofórmico ($I.PL_C$) se destacaram pela alta eficiência inibitória, atingindo taxas de inibição de até 95,32% e 96,32% a 400 ppm, respectivamente. Esses extratos apresentaram uma capacidade superior de adsorção, formando camadas protetoras eficazes sobre a superfície metálica, especialmente em temperaturas mais baixas, como demonstrado pelas análises gravimétricas, eletroquímicas e de microscopia óptica.

Os achados sugerem que o mecanismo de adsorção dos compostos do LP segue predominantemente o modelo de Langmuir, caracterizando-se por uma adsorção em monocamada, o que indica interação física entre os compostos antioxidantes e a superfície metálica. Esse comportamento foi corroborado pelos diagramas de Nyquist e Bode, que confirmaram a estabilidade e a resistência das camadas protetoras formadas.

Portanto, o uso do líquido pirolenhoso como inibidor de corrosão oferece uma alternativa economicamente viável e ambientalmente responsável para a proteção de materiais metálicos em ambientes agressivos, promovendo a valorização de subprodutos naturais da pirólise de eucalipto. Este trabalho contribui, assim, para o avanço na área de inibição de corrosão e abre novas possibilidades de aplicação de inibidores sustentáveis, com potenciais benefícios ambientais e industriais. Estes resultados reforçam a relevância do LP como uma solução eficiente para desafios de corrosão, além de fomentar o desenvolvimento de práticas mais sustentáveis e inovadoras na indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARÊDES, S. C. D. L. **Simulação, Avaliação Técnico-Econômica e Análise de Risco da Purificação de Diferentes Bio-Óleos Obtidos Pelo Processo de Pirólise Rápida**. Repositório da Universidade Federal de Viçosa, Dissertação, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, p. 102, 2023.

BALBINO, N. A. N. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão de Metais Duros WC-NiMo , WC-NiCr e WC-Co**. Universidade Federal de Itajubá, 2021.

CAMPOS, Â. D. Circular técnica 177: Informação Técnica Sobre Extrato Pirolenhoso. **Embrapa Clima Temperado**, p. 9, 2018.

CÂNDIDO, N. R. et al. Pyroligneous Acids of Coconut Shell, Black Wattle and Eucalyptus: Physical-Chemical Characterization and in Vitro Evaluation As Potential Urease Inhibitors. **Quimica Nova**, v. 46, n. 10, p. 961–971, 2023.

COLPAERT, H.; SILVA, A. L. V. C. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

DA SILVA PORTO, F. G.; CAMPOS, Â. D.; GARCIA, I. T. S. Distilled Pyroligneous Liquor Obtained From Eucalyptus Grandis and Chitosan: Physicochemical Properties of the Solution and Films. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 1, p. 672–683, 2019.

DE SÁ, C. F. **Extratos de Mate Verde e Carqueja como Inibidores de Corrosão do Aço-Carbono 1020 em Meio de Àcido Clorídrico**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

DOMINGUES, R. M. DE A. **Extraction and Purification of Triterpenic Acids From Eucalypt Bark**. Universidade de Aveiro, 2012.

DOS SANTOS, J. E. P. et al. Estudo da Inibição de Corrosão do Aço Carbono em Ácido Clorídricona Presença de Mangiferina. **Revista Materia**, v. 21, n. 4, p. 1045–1053, 2016.

FARIAS, D. DE P. et al. Distribution of nutrients and functional potential in fractions of Eugenia pyriformis: An underutilized native Brazilian fruit. **Food Research International**, v. 137, n. May, p. 109522, 2020.

FEIJO, F. M. C. et al. Efficiency of Pyroligneous Extract from Jurema Preta (Mimosa tenuiflora [Willd.] Poiret) as an Antiseptic in Cats (Felis catus) Subjected to Ovariosalpingohysterectomy. **Animals**, v. 12, n. 18, 2022.

FERNANDES, C. M. et al. Pyrolysis of Syagrus coronata: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, n. March, 2022.

GENTIL, V. ; CARVALHO, L. J. **Corrosão**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022. P. 576.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOLÇALVEZ, F. et al. **Engenharia MADEIREIRA : pesquisa e produção**. Editora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2017, p.253.

GOYAL, M. et al. Influence of Ring Size on Corrosion Inhibition Potential of Environmental Sustainable Cycloalkyltriphenylphosphonium Based Ionic Liquids: Computational and Experimental Demonstrations. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 123, n. May, p. 21–33, 2021.

GREWAL, A.; ABBEY, LORD; GUNUPURU, L. R. Production, Prospects and Potential Application of Pyroligneous Acid in Agriculture. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 152–159, 2018.

GROSSER, F. N. **Inibidores Orgânicos de Corrosão - Estudos com Compostos Naturais Obtidos de Diversas Espécies de Menta**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

HOU, Y. et al. Monitoring of Carbon Steel Corrosion By Use of Electrochemical Noise and Recurrence Quantification Analysis. **Corrosion Science**, v. 112, p. 63–72, 2016.

KESHMIRI, N. et al. Designing an Eco-Friendly Lanthanide-Based Metal Organic Framework (MOF) Assembled Graphene-Oxide With Superior Active Anti-Corrosion Performance in Epoxy Composite. **Journal of Cleaner Production**, v. 319, n. August, p. 128732, 2021.

LAGES, M. S.; MATOS, C. A. T.; RODRIGUES, C. B.; SAIGG, E. P.; SILVA, K. Utilização de Fármacos Vencidos no Estado Sólido e Líquido como Inibidores de Corrosão em Materiais Metálicos. **Revista Tecnologia**, v. 40, n. 2, p. 1–10, 2019.

LIMA, E. F. S. Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Aços-Carbono Aplicados na Indústria de Petróleo e Gás: Uma Revisão de Literatura. **Repositório Institucional UFC**, 2022.

LOPES, F. L. C. et al. Análise quantitativa da perda de massa por oxidação em barras de aço carbono CA-50: uma proposta metodológica para a contextualização do estudo da corrosão em cursos de engenharia civil/IFS. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28561–28575, 2020.

MARCELO, C. R. **Determinação da Relação Siringila/Guaiacila em Ligninas de Eucalipto por Pirólise Associada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas**. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

MASYITA, A. et al. Terpenes and Terpenoids as Main Bioactive Compounds of Essential Oils, Their Roles in Human Health and Potential Application as Natural Food Preservatives. **Food Chemistry: X**, v. 13, n. October 2021, p. 100217, 2022.

MATHEW, S.; ZAKARIA, Z. A. Pyroligneous Acid— The Smoky Acidic Liquid From Plant Biomass. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 2, p. 611–622, 2015.

MAZUKI, N. F. et al. Studies on Ionics Conduction Properties of Modification CMC-PVA Based Polymer Blend Electrolytes via Impedance Approach. **Polymer Testing**, v. 81, n. October 2019, p. 106234, 2020.

MORENO, V. F. **Síntese e Aplicação de Derivados Quinolínicos como Inibidores de Corrosão em Aço Inoxidável AISI 430**. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO, 2019.

RABIU, Z. **Anti-Inflammatory Activities Of Phenolic Compounds In Fractionated Pyroligneous Acid From Slow Pyrolysis Of Palm Kernel Shell**. [s.l.] Faculty of Engineering. Universiti Teknologi Malaysia, 2019.

SALLEH, S. Z. et al. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 304, 2021.

SANTOS, M. A. et al. Effect of Different Extraction Methods on the Antioxidant Activity and Phenolic Compounds Profile of Cassava Leaf. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

SAXENA, A. et al. Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H2SO4. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 89–97, 15 maio 2018.

SCHOLANT, C. M. **Efeito inibidor do tungstato de sódio e da amoxicilina em solução e em filmes de acetato de celulose na corrosão da liga de aço-carbono AISI 1020 em NaCl 0,05 mol/L**. Universidade Federal do Pampa, 2014.

SILVA, A. DE O. **Influência de Diversos Tratamentos Térmicos na Microsestrutura e Dureza do Aço 1045**.

SILVA, C. A. Corrosão em Armaduras de Concreto: Uma Revisão. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 3, n. 2, p. 1–12, 2017.

SPRAKEL, L. M. J.; SCHUUR, B. Solvent Developments for Liquid-Liquid Extraction of Carboxylic Acids in Perspective. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. June 2018, p. 935–957, 2019.

WANDERLEY, C. W. M. C. **Obtenção e Caracterização do Extrato Pirolenhoso a Partir da Casca de Noz-Pecã (Carya Illinoinenses) para Fins Alimentícios**. Universidade Federal de Pelotas, 2022.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo. Editora: EDUSP, 2003. ISBN: 8531407494.