



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JOÃO FELIPE DA SILVA BARROS**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA E ANTIOXIDANTE DOS  
EXTRATOS ETANÓLICOS DE ESPÉCIES DE *Senna* Mill. NATIVAS DO  
NORDESTE DO BRASIL.**

**FORTALEZA**

**2019**

JOÃO FELIPE DA SILVA BARROS

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA E ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS  
ETANÓLICOS DE ESPÉCIES DE *Senna* Mill. NATIVAS DO NORDESTE DO BRASIL.

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B278a Barros, João Felipe da Silva.  
Avaliação da atividade anticorrosiva e antioxidante dos extratos etanólicos de espécies de Senna Mill. nativas do Nordeste do Brasil / João Felipe da Silva Barros. – 2019.  
46 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva.

1. Senna. 2. Inibidores de corrosão. 3. Aço carbono. 4. Antioxidantes. 5. Antraquinonas. I. Título.

CDD 540

---

JOÃO FELIPE DA SILVA BARROS

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA E ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS  
ETANÓLICOS DE ESPÉCIES DE *Senna* Mill. NATIVAS DO NORDESTE DO BRASIL.

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva  
(Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Antonia Torres Ávila Pimenta  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisca Helena (*in memoriam*) e Gledson Reges (*in memoriam*).

A minha avó, Maria Aurenice

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Francisca Helena Marcolino da Silva e Gledson Reges da Costa Barros, por estarem presentes na minha vida em espírito.

À minha avó, Maria Aurenice da Costa Barros, por ter sido o meu porto seguro ao longo dessa caminhada.

À minha irmã, Fabiana Solidade da Silva Barros, pelos cuidados e amor incondicional.

Às minhas tias, Silvana Maria e Sândila Mara, e primas, Daniele Kérsia, Dayane Kelly e Driele Barros, pelo carinho e amizade.

Ao meu namorado e melhor amigo, Renan Xavier de Moura, pelo amor e por sempre estar ao meu lado nessa caminhada.

À Profa. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva pelos ensinamentos e orientação durante a minha graduação.

Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR), em especial a Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, pelos ensinamentos e por ter disponibilizado o laboratório para a pesquisa.

À Natalia Gomes (GELCORR) pelos ensinamentos, paciência e, principalmente, pela amizade.

Às doutorandas do Laboratório de Produtos Naturais e Química Medicinal (LPNQMed), Daniele Rodrigues, Gleiziane Araújo e Cristiane Felix, pelo auxílio, ensinamentos (principalmente sobre CLAE-DAD) e amizade.

Aos colegas que fazem/fizeram parte do LPNQMed, Gabriel Cabral, Thiciane Almeida, Maria Imaculada, Victor Luís, Wendel Moreira, Dayane Mendes e Rodrigo Alves.

Aos colegas do Laboratório de Produtos Naturais e Biotecnologia (LPNBio), Anderson, Ana e Thaíssa, pelo auxílio nos ensaios biológicos e amizade.

Aos amigos que ganhei durante a graduação e que quero levar pra vida, Karen Pâmela, José Costa e Matheus Victor.

*“[...] é preciso ter manha  
É preciso ter graça  
É preciso ter sonho sempre  
Quem traz na pele essa marca  
Possui a estranha mania  
De ter fé na vida”  
Milton Nascimento*

## RESUMO

O gênero *Senna* é fonte de compostos bioativos principalmente antraquinonas e alcaloides que apresentam diversidade de atividades biológicas tais como antitumoral, antimalárica, antipsoriática, moluscicida, bactericida, antiparasitária e antimicrobiana. Além das atividades citadas, sabe-se que compostos que apresentam ligações múltiplas, como flavonóides e antraquinonas, podem atuar como inibidores de corrosão, devido à ligação formada entre a nuvem eletrônica dos elétrons  $\pi$  dos átomos doadores e a superfície de metal, reduzindo o ataque corrosivo. A literatura reporta várias aplicações de extratos de plantas como inibidores naturais de corrosão. Este trabalho teve como objetivo avaliar os extratos etanólicos das folhas de duas espécies de *Senna*, *S. gardneri* e *S. trachypus*, quanto a sua ação como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e sua atividade antioxidante. Adicionalmente determinou-se o teor de compostos fenólicos e flavonóides e obteve-se o perfil cromatográfico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) de todos extratos estudados. A capacidade antioxidante foi avaliada por meio do método de sequestro do radical DPPH e para obter-se o teor de compostos fenólicos, empregou-se o método espectrofotométrico do Folin-Ciocalteu, enquanto que o teor de flavonóides foi determinado por reação com AlCl<sub>3</sub>. Para avaliação do efeito inibitório dos extratos na corrosão do aço carbono foram feitos ensaios gravimétricos e eletroquímico, compostos por ensaios de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O estudo químico permitiu identificar a presença de ácidos fenólicos, antraquinonas e flavonóides, sendo esta última a classe presente em ambos os extratos. A avaliação da atividade antioxidante possibilitou identificar o extrato de *Senna gardneri* com maior teor de fenólicos (274,21 mg de EAG/g de extrato seco) enquanto o extrato de *Senna trachypus* apresentou o maior teor de flavonóides (53,53 mg de ER/ g de extrato seco). O ensaio de perda de massa mostrou que os dois extratos atuam diminuindo a perda de massa significativamente após 1 hora de imersão no meio HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A curva de polarização obtida no ensaio eletroquímico indicou que a presença dos extratos promoveu o deslocamento de 25 mV do potencial de corrosão em relação ao branco e o diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica demonstrou que os extratos apresentam propriedades de inibidores mistos. Estes resultados permitem concluir que os extratos de *S. gardneri* e *S. trachypus* estudados apresentam propriedades de inibidores de corrosão, podendo ser fonte de aplicações futuras neste setor.

**Palavras-chave:** *Senna*; Inibidores de corrosão; Aço carbono, Antioxidantes; Antraquinonas.

## ABSTRACT

The genus *Senna* is a source of bioactive compounds mainly anthraquinones and alkaloids that present diverse biological activities such as antitumor, antimalarial, antipsoriatic, molluscicidal, bactericidal, antiparasitic and antimicrobial. In addition to the above activities, it is known that compounds that have multiple bonds, such as flavonoids and anthraquinones, can act as corrosion inhibitors due to the bond formed between the electron cloud of electrons  $\pi$  of the donor atoms and the metal surface, reducing the attack corrosive. The literature reports various applications of plant extracts as organic inhibitors. The objective of this work was to evaluate the ethanolic extracts of the leaves of two species of *Senna*, *S. gardneri* and *S. trachypus*, as their action as a corrosion inhibitor of 1020 carbon steel in 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl medium and its activity antioxidant. Additionally, the content of phenolic and flavonoid compounds was determined and the chromatographic profile by HPLC-DAD of all extracts studied was obtained. The antioxidant capacity was evaluated using the DPPH radical sequestration method and to obtain the phenolic compounds content, the Folin-Ciocalteu spectrophotometric method was used, while the flavonoid content was determined by reaction with AlCl<sub>3</sub>. In order to evaluate the inhibitory effect of the extracts in the corrosion of the carbon steel, gravimetric and electrochemical tests were carried out, composed of mass loss tests, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The chemical study allowed to identify the presence of phenolic acids, anthraquinones and flavonoids, the latter being the class present in both extracts. The evaluation of the antioxidant activity made it possible to identify *Senna gardneri* extract with a higher phenolic content (274.21 mg EAG / g dry extract) while the *Senna trachypus* extract had the highest flavonoid content (53.53 mg ER / g of dry extract). The mass loss test showed that the two extracts act to decrease the mass loss significantly after 1 hour of immersion in 0.5 mol / L HCl medium. The polarization curve obtained in the electrochemical test indicated that the presence of the extracts promoted the displacement of 25 mV of the corrosion potential in relation to the blank and the Nyquist graph obtained by electrochemical impedance spectroscopy showed that the extracts present properties of mixed inhibitors. These results allow to conclude that the extracts of *S. gardneri* and *S. trachypus* studied have properties of corrosion inhibitors, being able to be source of future applications in this sector.

**Keywords:** *Senna*; Corrosion inhibitors; Carbon steel; Antioxidants; Anthraquinones

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Registro fotográfico das espécies de <i>Senna</i> .....	17
Figura 2	– Representação estrutural dos compostos fenólicos derivados de ácido benzoico.....	19
Figura 3	– Representação estrutural dos compostos fenólicos derivados de ácido cinâmico.....	19
Figura 4	– Representação estrutural do esqueleto flavano apresentado pelos flavonóides.....	20
Figura 5	– Representação estrutural dos principais derivados de flavonoides.....	21
Figura 6	– Representação estrutural de duas flavonas.....	22
Figura 7	– Representação estrutural de flavonas mais abundantes encontradas em plantas.....	22
Figura 8	– Representação do processo de corrosão eletroquímica.....	25
Figura 9	– Classificação dos inibidores de corrosão.....	27
Figura 10	– Sistema de três eletrodos utilizado no ensaio eletroquímico.....	34
Figura 11	– Cromatogramas obtidos por CLAE-DAD em 254 nm dos extratos etanólico das folhas de <i>Senna gardneri</i> e <i>Senna trachypus</i> .....	36
Figura 12	– Ampliação do cromatograma obtidos por CLAE-DAD em 254 nm do extrato etanólico das folhas de <i>Senna trachypus</i> .....	37

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Variação da perda de massa com o tempo de imersão do aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de espécies de <i>Senna</i> .....	41
Gráfico 2	– Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 1 mV s <sup>-1</sup> para o aço carbono na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de espécies de <i>Senna</i> .....	42
Gráfico 3	– Espectros de impedância eletroquímica obtidos em potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de extratos de espécies de <i>Senna</i> . ....	43

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Dados de coleta e extração das espécies de <i>Senna</i> utilizadas.....	29
Tabela 2 – Compostos identificados por CLAE-DAD nas espécies de <i>Senna</i> .....	37
Tabela 3 – Valores de IC <sub>50</sub> obtidos experimentalmente a partir do ensaio de DPPH....	38
Tabela 4 – Teor de compostos fenólicos totais em extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i> .....	39
Tabela 5 – Teor de flavonóides em extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i> .....	40

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- DAD – Diode Array Detector
- PIB – Produto Interno Bruto
- UV-VIS – Ultravioleta - Visível
- SPE – Solid Phase Extraction
- DPPH – 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
- IC – Concentração inibitória
- BHT – Butil-HidroxiTolueno
- EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- OCP – Open Circuit Potential
- SG* - *Senna gardneri*
- ST* - *Senna trachyus*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Informações botânicas acerca do gênero <i>Senna</i> Mill.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.</b>	<b>Composição química das espécies de <i>Senna</i> Mill.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) aplicada na desreplicação de metabólitos secundários. ....</b>	<b>23</b>
<b>3.4</b>	<b>Corrosão em metais .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Inibidores de corrosão .....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Coleta e preparação dos extratos etanólicos das folhas de espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Desreplicação de metabólitos secundários presentes nos extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Avaliação do potencial biofarmacológico das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>31</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação da atividade anticorrosiva dos extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Desreplicação de metabólitos secundários presentes nos extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2</b>	<b>Avaliação do potencial biológico das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>38</b>
<b>5.3</b>	<b>Avaliação da atividade anticorrosiva dos extratos etanólicos das espécies de <i>Senna</i>.....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>45</b>
	<b>APÊNDICE – PADRÕES ANALÍTICOS ANALISADOS POR CLAE-DAD.....</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Produtos naturais provenientes de plantas atuam como valiosos agentes no tratamento de várias doenças. Seu uso tornou-se um recurso terapêutico alternativo de grande aceitação pela população e sua investigação química e biológica proporcionou um crescimento da sua utilização junto à comunidade médica. Dentre as diversas atividades farmacológicas apresentadas pelas plantas, destaca-se o seu uso como antioxidante. Um antioxidante pode ser caracterizado como uma substância que previne ou repara o dano oxidativo de uma determinada molécula alvo. Nos últimos anos, os antioxidantes ganharam grande importância no tratamento ou prevenção de câncer, diabetes, doenças cardiovasculares e neurodegenerativas. (BECHO; MACHADO; GUERRA, 2009)

Além desses benefícios, os produtos naturais são de interesses em várias linhas de pesquisa, entre elas, as relacionadas ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, destacando-se no estudo de prevenção de materiais metálicos, sobretudo aqueles constituídos por ferro, como o aço.

Degradação de materiais metálicos causada pela corrosão é uma problemática frequente, ocorrendo em diferentes setores industriais, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, de construção civil, entre outros. Vários métodos de prevenção da corrosão foram desenvolvidos, entre os quais o uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais populares devido à sua facilidade de aplicação e alta efetividade a uma concentração relativamente baixa. Atualmente, uso de inibidores de corrosão tradicionais, como os derivados de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), teve seu uso reduzido, devido ao caráter tóxico e pelo fato de serem ecologicamente agressivos. Em contrapartida, o uso de diferentes extratos de plantas ganhara importância para o desenvolvimento de inibidores de corrosão verdes (UMOREN et al., 2019).

As plantas são caracterizadas pela sua propriedade única de converter energia radiante em vida, fornecendo compostos orgânicos através do processo de fotossíntese. Elas também são fontes naturais de várias matérias-primas, como frutas, legumes, madeiras, óleos, resinas, entre outros. Devido ao baixo custo, natureza renovável, biodegradabilidade, biocompatibilidade e facilidade de aplicação, vários extratos de plantas foram utilizados como inibidores de corrosão anteriormente (UMOREN et al., 2019).

Asadi et al. (2019) avaliaram a ação das folhas de *Lemon balm* (erva-cidreira) como inibidores de corrosão para o aço carbono em solução de  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  usando métodos experimentais e computacionais. Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica

revelaram que na presença de 800 ppm do extrato de *L. balm* a velocidade da dissolução anódica do metal e a reação catódica de evolução de hidrogênio diminuíram significativamente, indicando ação inibitória mista (inibição anódica e catódica) da corrosão. A ação inibitória foi associada a adsorção de compostos ativos, tais como citral, luteolina e ácido clorogênico, na superfície metálica, formando uma película protetora.

Furtado et al. (2019) utilizaram o líquido da castanha do caju como inibidor de corrosão para o aço carbono API P110 em meio de HCl 15%. Testes de ensaio de perda de massa revelaram máxima eficiência de 99,47%, sendo esse resultado confirmado por medidas eletroquímicas. A formulação agiu como inibidor misto e a formação do filme inibidor foi confirmada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Extratos etanólicos das folhas de *Mangifera indica* (manga) foram avaliados como inibidores de corrosão para aço carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> por Ramezanzadeh et al. (2019), por meio de estudos eletroquímicos e de superfície. Resultados indicaram que com o aumento da concentração do inibidor e do tempo de imersão, a eficiência de inibição aumentou até atingir um valor máximo de 92 % após 24 h, na presença de 1000 ppm do inibidor. A ação inibitória determinada foi do tipo misto, com a formação do filme sendo determinada por estudos de superfície.

Além dos extratos de plantas, é relatado na literatura a utilização de outros recursos naturais como inibidores de corrosão. Fernandes et al. (2019) analisaram o extrato bruto da esponja marinha *Ircinia strobilina* como inibidor de corrosão para o aço carbono em 1 mol L<sup>-1</sup> HCl utilizando ensaio de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram um aumento na eficiência anticorrosiva com o aumento da concentração do extrato. A curva de polarização indicou que o extrato atua como inibidor do tipo misto.

Rabizadeh e Asl (2019) investigaram o efeito da caseína, uma proteína presente no leite, na corrosão do aço carbono em 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Medidas do ensaio de perda de massa indicaram que o aumento da concentração da caseína de 50 ppm a 400 ppm resultou em uma diminuição da velocidade de corrosão do metal. Experimentos de polarização potenciodinâmica revelaram uma diminuição considerável da densidade de corrente quando a caseína foi dissolvida na solução corrosiva.

## 2. OBJETIVOS

### Geral

Esse trabalho tem como objetivo geral a avaliação do potencial anticorrosivo e antioxidante dos extratos etanólicos das folhas das espécies de *Senna*: *Senna gardneri* e *Senna trachypus*.

### Específicos

- I. Determinar o perfil químico das espécies de *Senna* selecionadas, utilizando técnica de CLAE-DAD;
- II. Avaliar a atividade antioxidante de cada extrato;
- III. Determinar o teor de compostos fenólicos e flavonóides nos extratos etanólicos das espécies em estudo;
- IV. Avaliar a atividade anticorrosiva dos extratos em aço carbono 1020, utilizando-se ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas (10% v/v álcool etílico) dos extratos.

## 3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 3.1. Informações botânicas acerca do gênero *Senna* Mill.

O gênero *Senna* Mill. pertence à família Fabaceae e apresenta-se na vegetação sob a forma de árvores, arbustos e subarbustos. *Senna* contém, atualmente, aproximadamente 300 espécies, com ocorrência na África, Madagascar e Austrália, sendo que 200 espécies ocorrem na América. (SILVA et al., 2016)

As espécies de *Chamaecrista* Moench e *Senna* eram incluídas em *Cassia* L. até o tratamento taxômico realizado por Irwin & Barneby (1981), quando estes gêneros foram separados (MACEDO, 2011; OLIVEIRA, 2012).

Para a realização deste trabalho, foram selecionadas as espécies *Senna gardneri* e *Senna trachypus*.

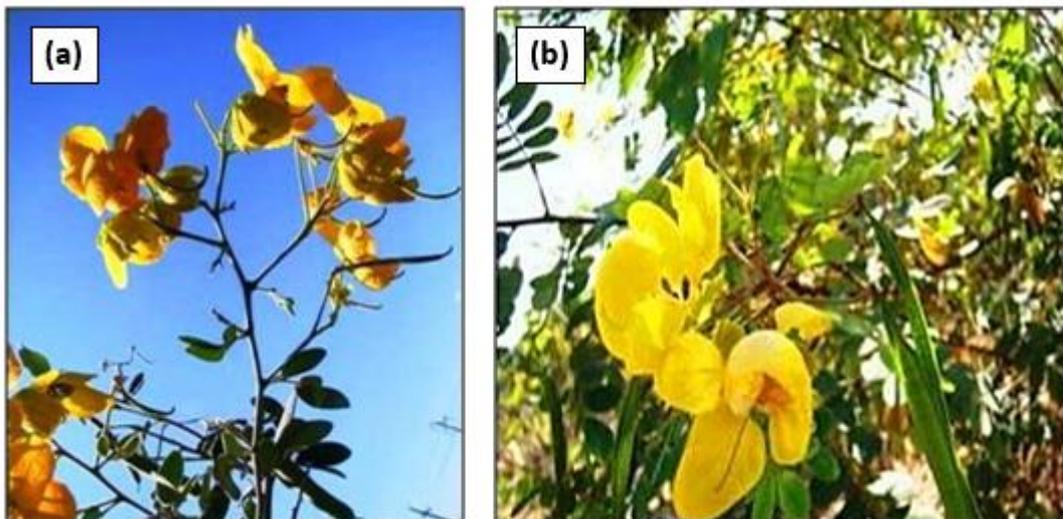
### 3.1.1. *Senna gardneri* (Benth) H.S. Irwin & Barneby

*Senna gardneri*, popularmente conhecida como mata-pasto, é encontrada no Brasil em áreas de caatinga localizadas na Bahia e no interior do Ceará. Apresentam-se como subarbusto pequeno com ramos cerosos, flores grandes dispostas em cachos e frutos na forma de vagens (Figura 1) (SILVA, 2014).

### 3.1.2. *Senna trachypus* (Mart. Ex Benth) H.S. Irwin & Barneby

*Senna trachypus*, comumente chamada de cana fístula, caracteriza-se como um arbusto de porte médio, apresentando inflorescências formadas por flores amarelas, grandes e com antenas porcidas (Figura 1). Ocorrendo na caatinga e cerrado. Devido a beleza de suas inflorescências, é utilizada em jardins destinados a preservação de abelhas nativas. (SILVA et al., 2016)

**Figura 1** - Registro fotográfico das espécies de *Senna*



Fonte: Adaptado de M.G.V. Silva  
(a) *Senna gardneri* I & B ; (b) *Senna trachypus* I & B

### 3.2. Composição química das espécies de *Senna* Mill.

O gênero *Senna* é conhecido por produzir antraquinonas e alcaloides, sendo que essas duas classes são raramente encontradas juntas. A literatura relata a ocorrência de outras classes de metabólitos secundários, tais como flavonóides, esteróides, estilbenos e triterpenos neste gênero botânico.

Espécies de *Senna* são utilizadas na medicina popular, no tratamento de doenças como infecções uterinas, resfriados, problemas renais e de ciclo menstrual. Além disso, estudos relatam sua aplicação na purificação do sangue e como antimalárica (VIEGAS JR et al., 2006).

A presença dos compostos relatados acima justifica as atividades biofarmacológicas apresentadas pelas diversas espécies de *Senna* como, por exemplo, antimicrobiana, antiparasitária e leishmanicida (SILVA et al., 2016).

#### 3.2.1. Compostos fenólicos

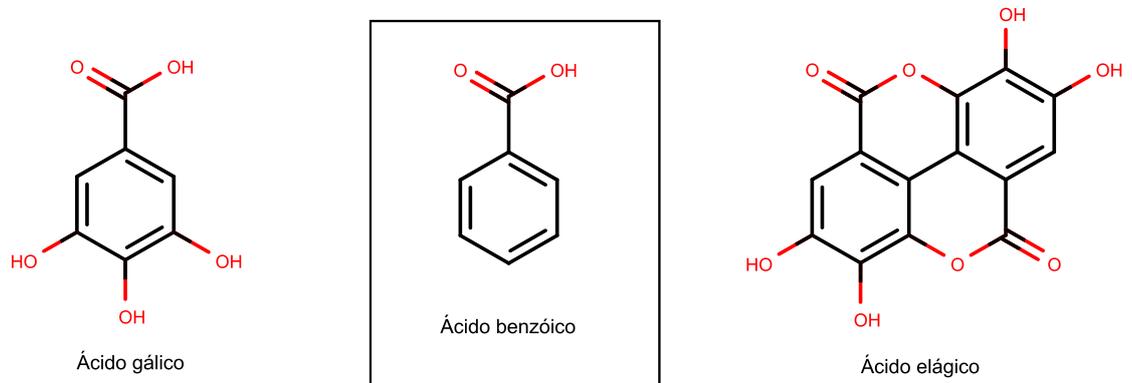
Compostos fenólicos constituem um grupo que inclui uma grande diversidade de estruturas simples e complexas, amplamente distribuídos em plantas. Suas estruturas incluem um anel aromático, contendo um ou mais hidroxilas substituídas, podendo variar de moléculas fenólicas simples a compostos altamente polimerizados.

Os compostos fenólicos podem ser classificados de acordo com a ocorrência no reino vegetal, sendo divididos em:

- a) Compostos fenólicos amplamente distribuídos que inclui derivados de ácidos benzoicos e de ácidos cinâmicos, além de cumarinas, flavonóides, taninos e ligninas;
- b) Compostos fenólicos de distribuição restrita, abrangendo as classes de substâncias não citadas no item anterior.

Um exemplo de composto derivado de ácido benzóico é o ácido gálico, encontrado frequentemente na natureza na forma de seu dímero de condensação, o ácido elágico. O ácido gálico e o ácido elágico (Figura 2) são constituintes dos taninos hidrolisáveis, sendo liberados por hidrólise ácida. (SIMÕES et al., 2007)

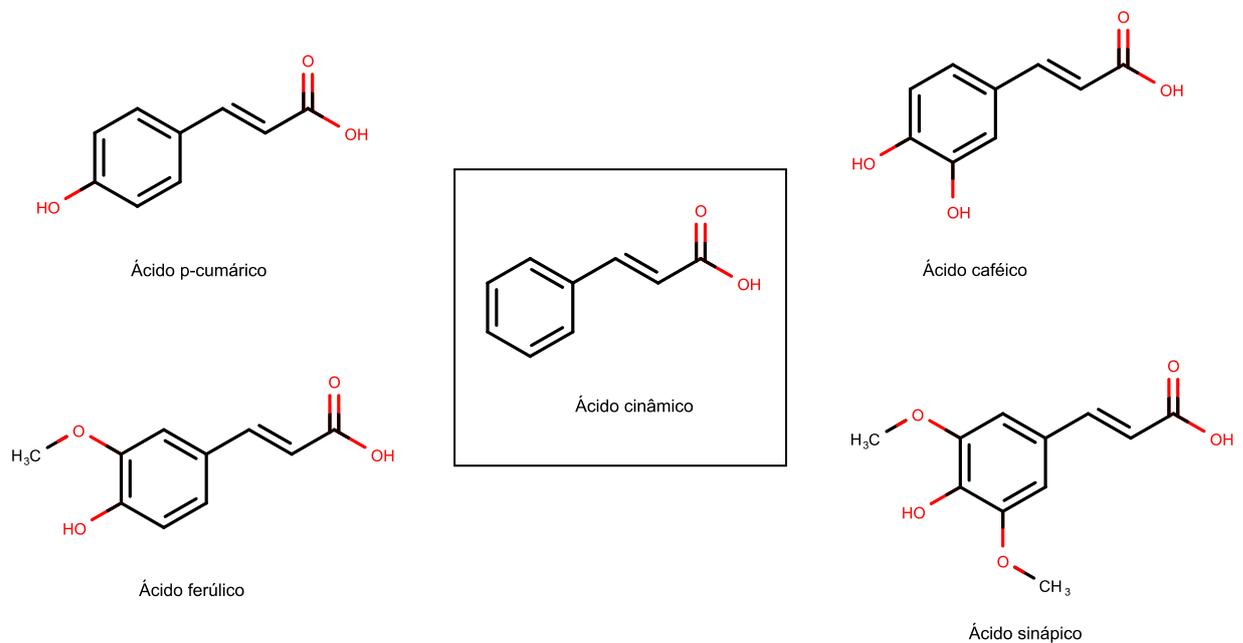
**Figura 2** - Representação estrutural dos compostos fenólicos derivados do ácido benzóico.



Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

Em relação aos derivados de ácido cinâmico, quatro derivados são amplamente distribuídos no reino vegetal: ácido p-cumárico, ácido caféico, ácido ferúlico e ácido sinápico (Figura 3). Geralmente, todos os tecidos vegetais apresentam pelo menos um dos ácidos citados.

**Figura 3** - Representação estrutural dos compostos fenólicos derivados do ácido cinâmico.



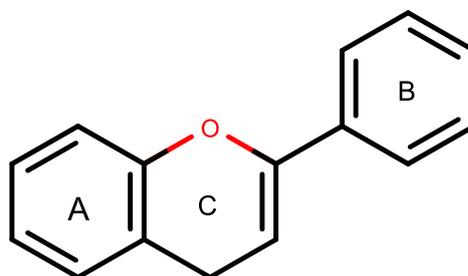
Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

Compostos fenólicos são compostos conhecidos por seu alto poder antioxidante, prevenindo danos oxidativos causados por radicais livres em biomoléculas, como proteínas, ácidos nucleicos, lipídios poli-insaturados e açúcares. Além disso, apresentam outras atividades benéficas, tais como anti-inflamatório, antidiabético, cardioprotetora, antitumoral, entre outras.

### 3.2.2. Flavonóides

Os flavonóides constituem o maior grupo de compostos fenólicos, compreendendo mais de 6.000 compostos em mais de 8.000 compostos fenólicos encontrados em vegetais. São caracterizados como compostos de baixo peso molecular, apresentando esqueleto de 15 carbonos, tendo como estrutura básica dois anéis aromáticos(A e B na figura 4) unidos entre si por uma ponte de três carbonos, frequentemente na forma de um anel heterocíclico © (PATIL; MASAND, 2019).

**Figura 4** - Representação estrutural do esqueleto flavano apresentado pelos flavonóides

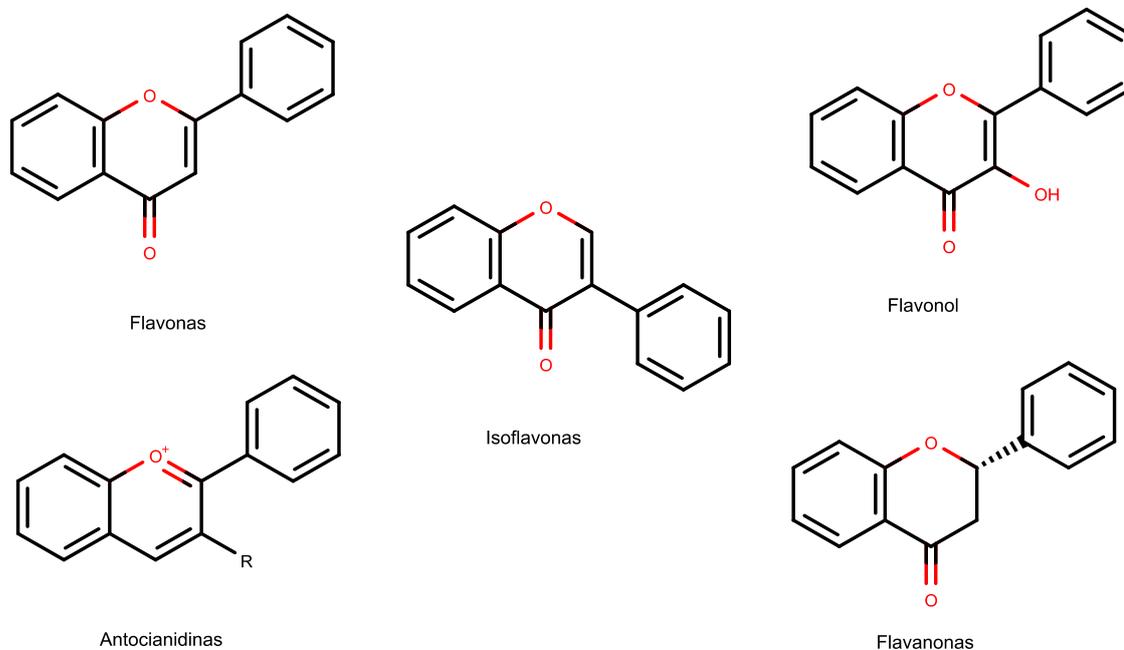


Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

Os flavonoides geralmente se acumulam na epiderme das folhas e da casca dos frutos. Eles estão envolvidos na pigmentação, desenvolvimento de imunidade, proteção UV e estimulação da fixação do nitrogênio. Além disso, os flavonoides são conhecidos por apresentarem atividades biofarmacológicas, tais como antiviral, anti-inflamatória e, principalmente, antioxidante (LI et al., 2019).

As diferenças na substituição nos três anéis levam a vários derivados de flavonoides com estruturas e propriedades distintas, tais como flavonóis, flavonas, antocianidinas, flavanonas e isoflavonas (Figura 5).

**Figura 5** - Representação estrutural dos principais derivados de flavonóides

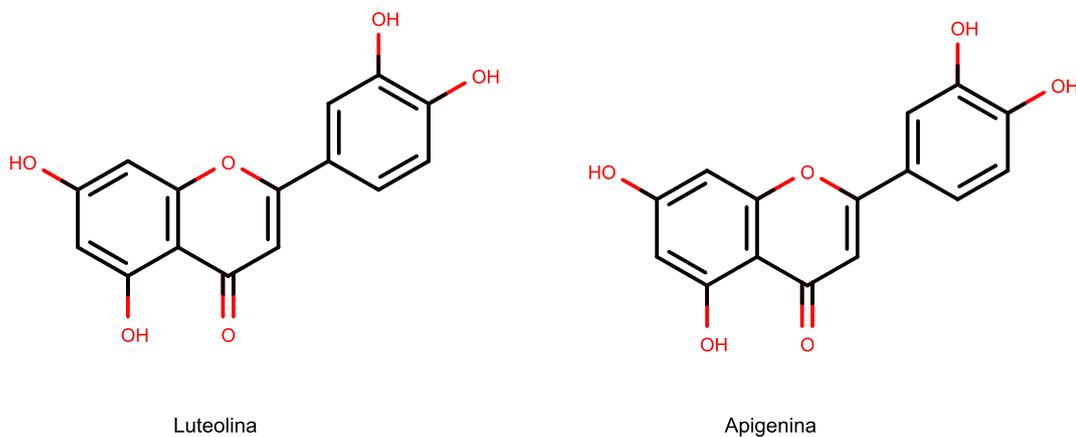


Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

Flavonas e flavonóis são os tipos de flavonoides mais abundantes, sendo geralmente classificadas juntas, tendo em vista que os flavonóis são flavonas substituídas no anel heterocíclico por um grupo hidroxila.

Apigenina e luteolina, livres ou conjugadas, são exemplos de flavonas encontradas em plantas (Figura 6).

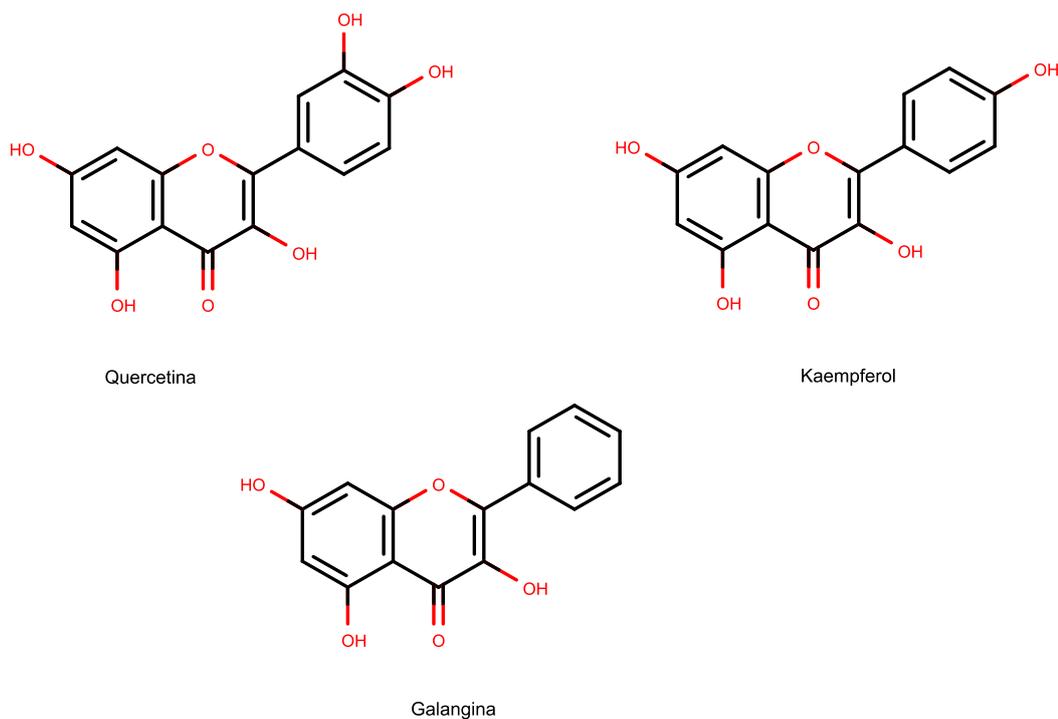
**Figura 6** - Representação estrutural de duas flavonas



Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

Os flavonóis mais abundantes em vegetais são o kaempferol, quercetina, miricetina e galangina (Figura 7). Os flavonóides podem também estar associados a dissacarídeos e a trissacarídeos como, por exemplo, o 3-rutinosídeo quercetina (rutina) e o 7-glicosídeo luteína.

**Figura 7** - Representação estrutural de flavonóis mais abundantes encontrados em plantas



Fonte: Elaborada pelo autor (via MarvinSketch 17.29)

### **3.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) aplicada na desreplicação de metabólitos secundários de produtos naturais**

As técnicas clássicas de isolamento e identificação de compostos presentes em extratos vegetais apresentam certas desvantagens que se chocam com os ideais da Química Verde, principalmente quando se trata de produção de resíduos. Outros fatores, como o alto custo e o tempo despendido para as análises, impulsionaram pesquisas com o objetivo de racionalizar as metodologias para tais fins (FUNARI et al., 2013).

O termo “desreplicação” foi introduzido na literatura científico-acadêmico no início dos anos 90, sendo definido como uma etapa crucial no processo de triagem de extratos a fim de evitar o isolamento e a determinação estrutural de substâncias já conhecidas por meio dos métodos convencionais. Esta técnica trata-se de análise qualitativa em misturas complexas utilizando, para isso, técnicas acopladas. As técnicas de desreplicação atualmente disponíveis utilizam, em sua maioria, um elemento de separação de alta eficiência acoplado a um detector com capacidade de varredura espectrométrica.(FUNARI et al., 2013; SILVA, 2014)

Dentre as técnicas de separação, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) se destaca como um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos. As razões para esse destaque estão relacionadas à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade, alta resolução, a possibilidade de separação de compostos não voláteis e termicamente instáveis, em uma escala de tempo em minutos.(SILVA, 2014)

Em relação ao seu funcionamento, a CLAE consiste em um tipo de cromatografia líquida que emprega colunas recheadas com materiais especialmente preparados e uma fase móvel, eluída sob altas pressões. A cromatografia líquida, diferentemente da cromatografia gasosa, não necessita da volatilidade da amostra, porém necessita da solubilidade na fase móvel e uma possível interação com a fase estacionária.(COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997; TONHI et al., 2002)

Para a detecção do sinal, utiliza-se o Detector de Arranjo de Diodos (DAD). Esse detector consiste em uma série de fotodiodos, detectores posicionados lado a lado num cristal de silício de modo que cada comprimento de onda difratado atinja um ponto deste arranjo e, conseqüentemente, um detector. Assim, é possível analisar uma grande faixa de comprimento de onda de modo simultâneo para uma amostra. Esse detector possibilita a geração de um

número relativamente grande de dados em um intervalo de tempo bastante pequeno, sendo, assim, necessário a utilização de um computador para aquisição e tratamento dos dados. (LOUCH; WAINER, 1995; SNYDER; KIRKLAND, 2011)

### 3.4. Corrosão em metais

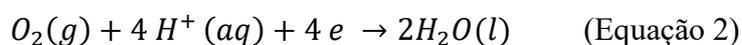
Gentil (1996, p. 1) define a corrosão como “[...] a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.”

A corrosão metálica é um processo espontâneo que é induzido por reações químicas e eletroquímicas. A corrosão química ocorre em gases secos e líquidos não condutores, onde não há fluxo de elétrons, sendo seu principal efeito a formação de uma camada de óxido devido a oxidação do ar. A corrosão eletroquímica, por outro lado, ocorre em solução, entre materiais metálicos e eletrólitos, devido a diferentes potenciais na superfície metálica corroída e a reações redox (BRYCKI et al., 2018). A corrosão em meio aquoso é a mais comum, tendo em vista que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, onde a água é o principal solvente. O esquema representando a corrosão eletroquímica é mostrada na Figura 8.

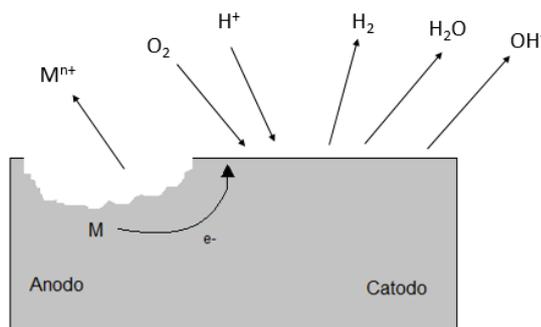
Uma parte do metal é o anodo, onde o metal se oxida e torna-se íon (equação 1).



A outra parte é o catodo, onde ocorre a despolarização, principalmente a redução do oxigênio e do íon hidrônio. (equação 2 e 3)



**Figura 8** - Representação do processo de corrosão eletroquímica



Fonte: Adaptado de (BRYCKI et al., 2018)

Os problemas causados pela corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, tais como nas indústrias químicas, petrolíferas, de construção civil, entre outros. Estima-se que entre 1 a 5% do PIB dos países industrializados é gasto com manutenção de materiais degradados pela corrosão. Em 2015, R\$ 236 bilhões foram gastos no Brasil na prevenção e manutenção dos efeitos causados pela corrosão, sendo esse valor correspondente a 4% do PIB (“Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados”, 2019).

Diante dessa problemática, torna-se necessário a busca de métodos de proteção contra a corrosão. Existem métodos específicos usados na redução ou inibição da corrosão dos metais, entre as quais pode-se enumerar:

- I. Métodos eletroquímicos (proteção catódica e anódica)
- II. Utilização de revestimentos orgânicos inertes (tintas) ou de revestimentos com metais mais nobres (galvanização)
- III. Uso de agentes, denominados inibidores, que reagem com os produtos da corrosão, formando camadas impermeáveis nas superfícies metálicas, inibindo as reações catódicas e/ou anódicas.

### 3.5. Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância que, quando adicionada em baixa concentração, reduz ou previne efetivamente a corrosão do metal exposto em um meio corrosivo. São largamente utilizados em atividades industriais como, por exemplo, em sistemas de refrigeração, decapagem e limpeza de equipamentos.

Atualmente, as indústrias utilizam ácidos, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, para processos de limpeza e decapagem (PRABAKARAN et al., 2016b). Nesse caso, o uso de inibidores demonstra-se como uma alternativa eficaz na redução da corrosão provocada pelo processo. Inibidores atuam formando uma película protetora de óxido ou por adsorção por meio de heteroátomos N, O, S, e P e elétrons aromáticos criando, assim, uma barreira que impede o acesso de agentes corrosivos à superfície do metal (PRABAKARAN et al., 2016b).

Para a sua utilização, os inibidores devem seguir alguns critérios relativos à estrutura e comportamento químico, tais como (COSTA, 2017):

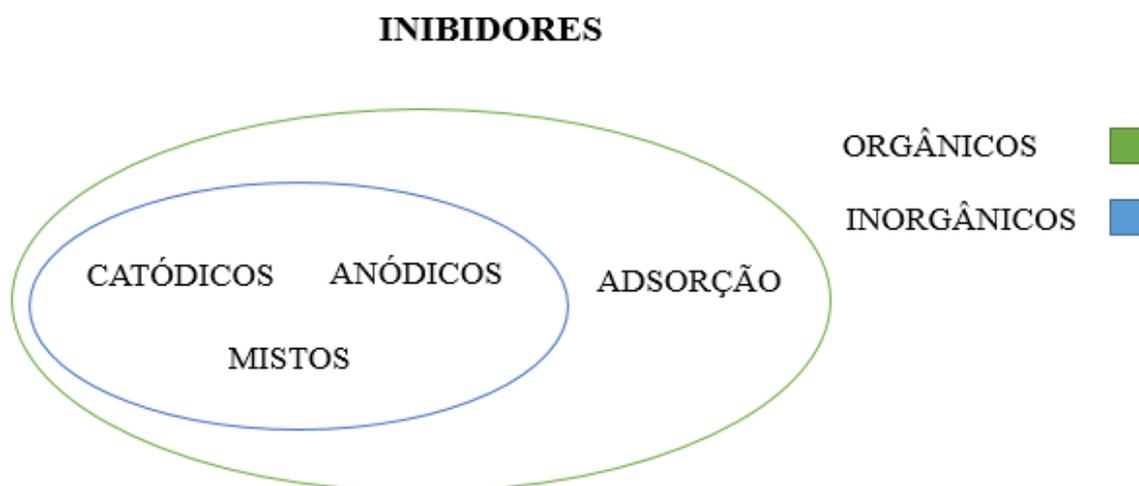
- I. Devem ser compatíveis com o processo;
- II. Devem ser solúveis e estáveis;
- III. Não devem formar resíduos;
- IV. Não devem ser poluentes e tóxicos;
- V. Apresentar custo baixo.

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto:

- a) À sua natureza química, como orgânicos e inorgânicos;
- b) Ao mecanismo de ação como catódico, anódico, misto e por adsorção ou
- c) Como oxidante e não oxidante.

No geral, os inibidores inorgânicos apresentam ação anódica ou catódica, enquanto que os inibidores orgânicos possuem os dois mecanismos citados e ação protetiva por adsorção (Figura 6).

**Figura 9.** Classificação dos inibidores de corrosão.



Fonte: Adaptado de (DARIVA; GALIO, 2014)

### 3.5.1. *Inibidores inorgânicos*

Como exemplos de inibidores inorgânicos podem ser citados o nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), cloreto estanhoso ( $\text{SnCl}_2$ ), cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) e o molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). Inibidores desse tipo (inibidores anódicos) atuam promovendo uma rápida oxidação do metal, dando origem a uma camada de óxidos que passa a ocupar os sítios ativos de oxidação, promovendo a diminuição dos processos anódicos (GENTIL, 1996).

Inibidores catódicos como, por exemplo, sulfatos de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ), de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ), atuam inibindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos agem envolvendo a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo o processo catódico (DARIVA; GALIO, 2014).

O cromato teve seu uso bastante difundido, principalmente durante os anos 70, devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e controle, além da proteção eficiente contra corrosão. Entretanto, devido ao seu caráter tóxico, em algumas aplicações a substituição por inibidores orgânicos tem sido uma alternativa segura (GENTIL, 1996).

### 3.5.2. Inibidores orgânicos

Compostos orgânicos, principalmente contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, utilizados como inibidores atuam como catódicos, anódicos ou em conjunto. Entretanto, como regra geral, atuam através de um processo de adsorção superficial, formando um filme. Esses inibidores constroem uma película protetoras de moléculas hidrofóbicas adsorvidas na superfície metálica, o que proporciona uma barreira à dissolução do metal no eletrólito. (BRYCKI et al., 2018; DARIVA; GALIO, 2014)

Compostos que apresentam ligações múltiplas podem atuar como inibidores, onde uma interação é formada entre a nuvem eletrônica dos elétrons  $\pi$  dos átomos doadores e a superfície de metal, reduzindo o ataque corrosivo. (COSTA, 2017)

Ao longo dos anos, estudos têm explorados cada vez mais o uso de substâncias atóxicas, biodegradáveis e ecológicas. Na literatura é reportado o uso de extratos naturais como inibidores orgânicos. A utilização teve início na década de 1930 quando extratos de *Chelidonium majus* (erva-andorinha) foram usados como inibidores em banho de decapagem em meio  $H_2SO_4$ .

Estudos realizados com extratos de camomila (*Chamaemelum mixtum L.*), cominho preto (*Nigella sativa L.*) e feijão comum (*Phaseolus vulgaris L.*) sobre a corrosão do aço carbono tendo como meio corrosivo  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$  foram realizados por Abd-el-garber *et al.*, (2006). Nesses estudos, utilizou-se as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que os extratos atuaram como inibidores do tipo misto e que o processo de dissolução do ferro ocorre sob o controle de ativação.

Teixeira et al. (2015) investigou o efeito do extrato da *Camellia sinensis* na corrosão do aço carbono em HCl 1 mol  $L^{-1}$ . Por meio de técnicas gravimétricas e eletroquímicas, observou-se que o extrato atuou como inibidor misto, com característica catódica, e que houve um aumento da energia de ativação associada ao processo de corrosão, sugerindo adsorção física entre as moléculas presentes no extrato e a superfície metálica.

Outras fontes naturais, como resíduos de biomassa, também têm sido utilizadas como inibidores orgânicos. (MARZORATI; VEROTTA; TRASATTI, 2018; RAJA;

SETHURAMAN, 2008)

Soares Rodrigue; Valle e D’Elia (2018) utilizaram a biomassa da microalga *Spirulina maxima* como inibidor na corrosão do aço carbono em meio ácido (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>), onde observou-se que a biomassa agiu como inibidor misto e apresentava eficiência de inibição de 96,4% após 72 horas de imersão na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.1. Coleta e preparação dos extratos etanólicos das folhas de espécies de *Senna*

As coletas foram realizadas em duas localidades no Ceará pelos Profs. Edilberto R. Silveira e Maria Goretti de V. Silva. A certificação botânica foi emitida pelo Herbário Prisco Bezerra – UFC, onde as exsicatas foram depositadas.

As folhas de cada espécie foram secas, pesadas e extraídas com álcool etílico P.A. em temperatura ambiente. Em seguida, os extratos etanólicos foram filtrados e concentrados em evaporador rotatório, obtendo-se os extratos brutos. As massas de cada extrato estão organizadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Dados de coleta e extração das espécies de *Senna* utilizadas.

Espécie	Parte Botânica	Extrato Etanólico (g)	Local de coleta
<i>Senna gardneri</i>	Folhas	21,7352	Viçosa do Ceará – CE
<i>Senna trachypus</i>	Folhas	17,3607	Chapada Ibiapina – CE

Fonte: Elaborado pelo autor

##### 4.2. Desrepliação de metabólitos presentes nos extratos etanólicos das espécies de *Senna*.

A desrepliação dos metabólitos das espécies de *Senna* em estudo foi executada por meio da técnica de CLAE – DAD. Este experimento foi realizado no Laboratório de Produtos Naturais e Química Medicinal (LPNQMed) – UFC, coordenado pelas professoras Dr. Maria

Tereza Salles Trevisan e Dr. Maria Goretti de Vasconcelos Silva.

O sistema cromatográfico foi composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) SHIMADZU<sup>®</sup>, coluna analítica Phenomenex Luna<sup>®</sup> C18, (250 mm x 4,60 mm-5 µm) detector de arranjo de diodo UV-VIS, injetor automático Sil-20A, bomba LC-20AT e módulo CBM-20A. A aquisição dos dados foi feita utilizando computador Pentium III 550 MHz e programa LC Real Time Analysis.

Utilizou-se para comparação dados de padrões analíticos armazenados no equipamento (Apêndice).

Em relação as condições cromatográficas, utilizou-se um gradiente de eluição com a solução denominada A composta por água ultrapura com 0,1% de ácido acético e a solução denominada B composta por metanol P.A. com 0,1% de ácido acético a um fluxo de 1 mL/min, e a temperatura do compartimento da coluna mantida a 40 °C por 60 min.

#### **4.2.1. Preparação da amostra (Clean-up)**

Com o objetivo de eliminar impurezas que podem prejudicar a eficiência da coluna cromatográfica, foi feito um procedimento preliminar de limpeza, denominado Clean-up. Nessa técnica, os extratos etanólicos das duas espécies de *Senna* foram preparados na concentração de 10 mg/mL e eluídos em cartuchos SPE Chromabond<sup>®</sup> C<sub>18</sub> (3 mL/500 mg), com MeOH: H<sub>2</sub>O (95:5). Os padrões foram preparados na concentração de 1,0mg/mL.

Após a preparação, os extratos e os padrões foram filtrados em membranas Chromafil<sup>®</sup> Xtra RC-20/25 de poros de 0,20 µm e em seguida analisados por CLAE, nas condições acima citadas.

### 4.3. Avaliação do potencial biológico das espécies de *Senna*

#### 4.3.1. Avaliação da atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical DPPH

A capacidade antioxidante dos extratos foi avaliada pelo método de sequestro do radical livre DPPH· (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), de coloração violeta que absorve em 515 nm. Sob a ação de um antioxidante ou uma espécie radicalar, o DPPH· é reduzido formando difenil-picril-hidrazina, que apresenta cor amarela, com consequente diminuição da absorbância. (PIRES et al., 2017)

As soluções das amostras foram preparadas a uma concentração de 10 mg/mL em metanol, a partir dessa solução, foram feitas diluições de modo a obter concentrações variando de 0,001 a 5,0 mg mL<sup>-1</sup>.

Alíquotas de 0,1 mL de cada solução foram adicionadas em tubos de ensaio contendo 3,9 mL de solução metanólica de DPPH· 6,5 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Após 60 minutos, a absorbância foi determinada no espectrofotômetro UV-VIS FEMTON 700 plus, no comprimento de onda 515 nm. A análise foi feita em triplicata.

BHT (Hidroxi Butil Tolueno), rutina e quercetina foram usados como controles positivos.

O índice de varredura (IV) do radical livre DPPH· em porcentagem foi calculada de acordo com a equação:

$$IV\% = \frac{Abs_{DPPH} - Abs_{amostra}}{Abs_{DPPH}} \times 100 \quad (4)$$

O IC<sub>50</sub>, a concentração de amostra ou padrão que inibe 50% da concentração inicial de DPPH, foi determinado a partir de regressão linear. Plotou-se os valores de IV% versus concentração, para cada extrato.

#### 4.3.2. Determinação do teor de compostos fenólicos totais

A determinação do teor de fenólicos totais presente nas amostras dos extratos em estudo foi feita por meio do método espectrométrico de Folin-Ciocalteu com modificações.(GASPAR et al., 2014; MAIA et al., 2017)

Nesse método, o reagente consiste de uma mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungústico, onde o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação +6

porém, na presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados molibdênio azul e tungstênio azul, cuja coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras.(SOUSA et al., 2007; VINSON et al., 2001)

3,0 mg de cada amostra foi dissolvido em 20 mL de metanol. uma alíquota de 50  $\mu$ L desta solução foi agitada com 250  $\mu$ L do reagente Folin-Ciocalteu e 6,0 mL de água destilada por 1 minuto. Após esse tempo, 1 mL de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a 15% foi adicionado á mistura e agitada por 30 segundos. Por fim, a solução teve seu volume ajustado para 10 mL com água destilada. Após 30 min, foi feita a leitura da absorbância das amostras em 750 nm, tendo como branco o metanol e todos os reagentes, exceto o extrato.

#### **4.3.3. Determinação do teor de flavonóides**

A concentração dos flavonóides presentes nos extratos etanólicos das espécies de *Senna* foi determinada por meio do método espectrofotométrico (MAIA et al., 2017). Neste método, preparou-se soluções metanólicas dos extratos na concentração de 1,0 mg/mL.

Uma alíquota de 1,0 mL de cada amostra foi adicionada em tubo de ensaio contendo 1,0 mL de  $\text{AlCl}_3$  2%. As amostras foram incubadas por uma hora no escuro, em temperatura ambiente. A absorbância de cada amostra foi medida em 415 nm usando um espectrofotômetro UV-VIS FEMTON 700 plus.

Uma curva de calibração foi feita utilizando soluções de rutina na faixa de concentração 0 – 0,04 mg/mL. As amostras foram analisadas em triplicatas e os resultados foram expressos em mg de equivalente de rutina por kg de extrato seco.

#### **4.4. Avaliação da atividade anticorrosiva dos extratos etanólicos das espécies de *Senna*.**

Para a determinação do potencial anticorrosivo dos extratos etanólico das folhas de espécies de *Senna* foram feitos ensaios gravimétrico e eletroquímico, realizados no laboratório do Grupo de Eletroquímica e Corrosão – GELCORR (UFC).

Para o estudo eletroquímico, preparou-se soluções na ausência e na presença dos

extratos em estudo na concentração de 500 ppm. Os extratos foram dissolvidos em álcool etílico P.A. e adicionados à solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O corpo de prova utilizado tanto no ensaio de perda de massa quanto nos ensaios eletroquímicos foi o aço carbono ABNT 1020, com área circular de 1,96 cm<sup>2</sup>.

#### **4.4.1. Ensaio de perda de massa**

Nesse experimento, objetivou-se a obtenção de dados de perda de massa a partir da imersão do corpo de prova em solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de 500 ppm do inibidor.

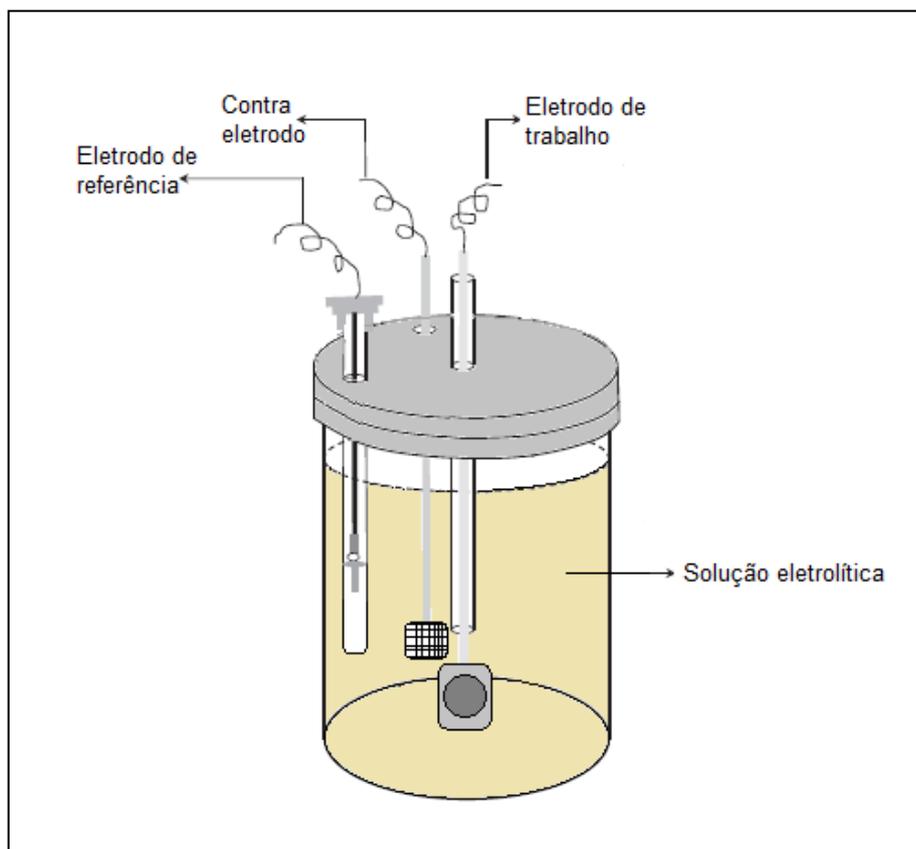
Inicialmente, foi feita a limpeza mecânica do corpo de prova utilizando-se lixas de granulações 100, 400 e 600 mesh fixadas em disco rotativo, até a obtenção de uma superfície lisa e livre de carepas. Em seguida, os corpos de prova foram lavados com água milli-Q, secados com jato de ar quente e pesados.

Os corpos de provas já pesados foram imersos no meio corrosivo, tanto na ausência como na presença dos extratos em estudo. O tempo de imersão foi de 0,5; 1 e 24 horas. A cada hora de ensaio, os corpos de prova eram retirados, lavados com água milli-Q, secados com jato de ar quente e, por fim, pesados. O procedimento foi feito em duplicatas.

#### **4.4.2. Ensaio eletroquímico de corrosão**

Para este ensaio utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência

**Figura 10.** Sistema de três eletrodos utilizado no ensaio eletroquímico.



Fonte: Adaptado de (POPOV, 2015)

O eletrodo de trabalho foi um disco de aço carbono 1020, encaixado em resina epóxi, com área circular exposta de  $1,96 \text{ cm}^2$ . O eletrodo de referência foi o de prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}_{(\text{saturado})}$ ) e o contra-eletrodo foi uma rede de platina. A célula eletroquímica foi protegida por uma gaiola de Faraday.

Antes do ensaio eletroquímico, o eletrodo de trabalho foi lixado, lavado com água ultrapura e secado com jato de ar quente. Por fim, o conjunto de eletrodos foram imersos em solução de  $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e na presença de 500 ppm dos extratos em estudo. O ensaio foi feito na temperatura ambiente e em duplicatas.

As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato Autolab Metrohm<sup>®</sup>, controlado pelo programa NOVA<sup>®</sup> para a aquisição e tratamento dos dados.

#### 4.4.2.1. *Polarização Potenciodinâmica Linear*

As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura igual a 1 mV/s na direção de -100 mV para 100 mV com relação ao potencial de circuito aberto. As curvas foram obtidas após 1 h de imersão. Esse procedimento foi feito em duplicatas.

#### 4.4.2.2. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

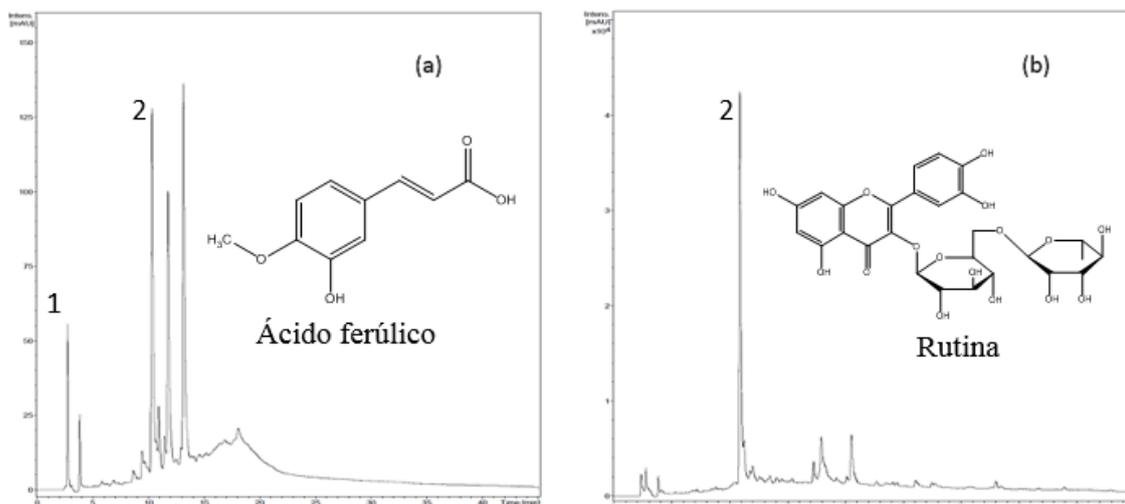
Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados após 1 h do tempo de imersão na solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de 500 ppm dos extratos. As análises foram feitas na condição de potencial circuito aberto, no intervalo de frequência de 40 kHz e 6 mHz e amplitude de 12 mV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Desrepliação dos metabólitos secundários das espécies de *Senna*.

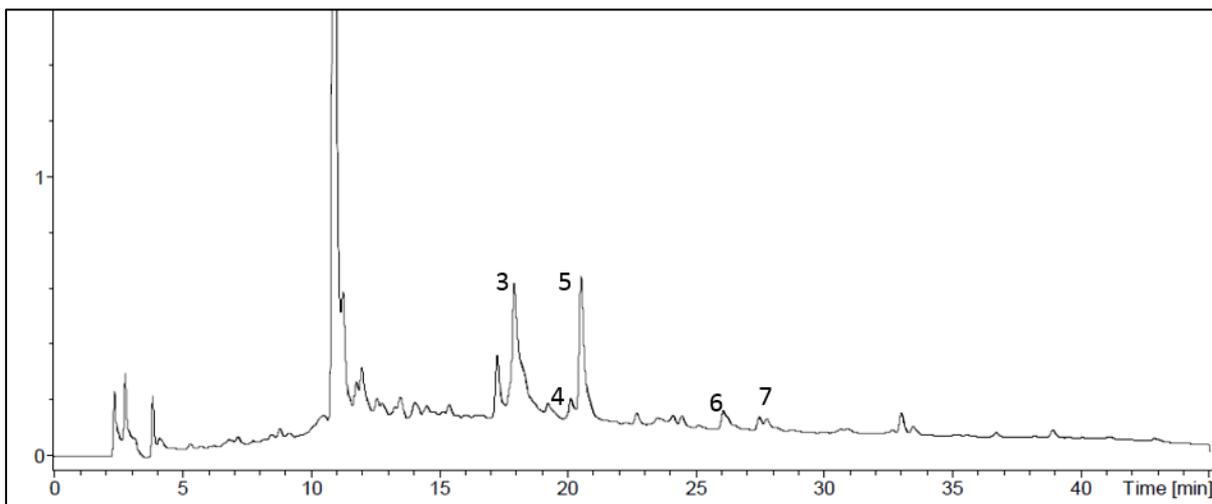
A desrepliação foi aplicada conforme descrito na seção 3.2 produzindo os cromatogramas dos extratos etanólicos das folhas de *Senna gardneri* e *Senna trachypus* encontrados na Figura 8. Por meio da comparação com o tempo de retenção e do espectro UV-VIS dos padrões (Apêndice), foi possível identificar os compostos presentes nos extratos. Na tabela 2 estão listados os compostos identificados nos extratos etanólicos.

**Figura 11** - Cromatogramas obtidos por CLAE-DAD em 254 nm dos extratos etanólicos das folhas de *Senna gardneri* (a) e *Senna trachypus* (b). 1: ácido ferúlico; 2: rutina



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2014)

**Figura 12** -Ampliação do cromatograma obtidos por CLAE-DAD em 254 nm do extrato etanólico das folhas de *Senna trachypus*



**Tabela 2** - Compostos identificados por CLAE-DAD das espécies de *Senna*.

	TR (min)	Substância	DAD ( $\lambda_{MAX}$ )	Extrato
1	2,3	Ácido Ferúlico	206,8; 279,8	SG
2	11,1	Rutina	204,4; 275,0	SG, ST
3	17,9	Quercetina	256,2; 372,1	ST
4	20,2	Apigenina	267; 335,1	ST
5	21,2	Kaempferol	200,5; 238,8	ST
6	26,4	Fisciona	222,3; 286,5	ST
7	28,0	Ácido Parientínico	219,3; 288,1	ST

SG: *Senna gardneri* ; ST: *Senna trachypus*

Com o uso da técnica de desreplicação foi possível propor a identificação de dois compostos presentes nos extratos de *Senna gardneri*: um ácido orgânico e um flavonoide. Por sua vez, o extrato de *Senna trachypus* apresentou a maior quantidade de compostos identificados, incluindo antraquinonas, flavonóides e ácidos orgânicos, identificados com baixa intensidade. A presença de tais compostos pode justificar as atividades biológicas relatadas na literatura para essas espécies.

## 5.2. Avaliação do potencial biológico das espécies de *Senna*.

### 5.2.1. Avaliação da atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical DPPH

Os resultados do ensaio DPPH expressos em IC<sub>50</sub> (µg mL<sup>-1</sup>) estão na tabela 3.

Analisando os resultados, verificou-se que o extrato de *S. gardneri* apresentou o menor valor de IC<sub>50</sub>, ou seja, o melhor potencial em sequestrar os radicais livres DPPH, quando comparado ao extrato de *S. trachypus*.

Os valores de IC<sub>50</sub> referentes aos extratos apresentaram-se maiores aos da literatura. Silva et al. (2014) analisando a atividade antioxidante de quatro espécies de *Senna* verificaram que 89 e 401 µg mL<sup>-1</sup> dos extratos de *S. gardneri* e *S. trachypus*, respectivamente, conseguiram reduzir 50% dos radicais livres DPPH.

A diferença entre os valores obtidos e os da literatura pode ser relacionada a complexidade dos extratos. Devido ao efeito matriz, ou seja, presença de possíveis substância interferentes que foram extraídas, a capacidade antioxidante pode ser reduzida. Além disso, fatores extrínsecos, tais como tipo de solvente extrator, proporção solvente e amostra e tempo de extração, podem influenciar na determinação da atividade antioxidante (PRABAKARAN et al., 2016a).

**Tabela 3** - Valores de IC<sub>50</sub> obtidos experimentalmente a partir do ensaio de DPPH.

<b>Amostra</b>	<b>IC<sub>50</sub><sup>a</sup> (µg mL<sup>-1</sup>)</b>
<b>ST</b>	459,87 ± 59,87
<b>SG</b>	244,69 ± 1,22
<b>Quercetina</b>	57,07 ± 0,39
<b>BHT</b>	175,18 ± 6,41
<b>Rutina</b>	133,01 ± 3,11

<sup>a</sup> IC<sub>50</sub>: concentração do extrato (µg mL<sup>-1</sup>) onde 50% do DPPH é inibido.

Todos os valores estão na forma média ± desvio padrão

### 5.2.2. Determinação do teor de compostos fenólicos

Os dados obtidos na determinação do teor de compostos fenólicos totais estão organizados na tabela 4. A quantificação dos compostos fenólicos foi feita pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, descrito anteriormente. Os dados foram expressos em

g de equivalente de ácido gálico por Kg de extrato seco.

Rufino et al., (2010) propõe uma classificação dos teores de fenóis em três categorias: baixo quando apresenta teor menor do que 10 mg EAG g<sup>-1</sup>, médio para valores entre 10 e 50 mg EAG g<sup>-1</sup> e alto quando mostra teor maior que 50 mg EAG g<sup>-1</sup> em relação ao extrato seco.

Com base nessa classificação, os teores dos dois extratos etanólicos apresentaram alto teores de compostos fenólicos. Dentre os extratos, a *Senna gardneri* apresentou o maior teor de compostos fenólicos.

Na literatura tem sido relatado o elevado poder antioxidante de compostos fenólicos, devido a sua capacidade de remover radicais livres, além de quelar íons metálicos com atividade redox e interagir com mecanismos de sinalização (VUOLO; LIMA; MARÓSTICA JUNIOR, 2019). Entretanto, cabe salientar que o conteúdo fenólico total não é unicamente responsável pela atividade antioxidante dos extratos. Deve-se considerar outros fatores como o método escolhido na determinação e até o sinergismo ocasionado pelas misturas desses compostos.

Uma desvantagem do método Folin-Ciocalteu é a interação do reagente com outros compostos não fenólicos, o que pode resultar em valores superestimados de fenólicos totais (OLIVEIRA, 2015).

**Tabela 4** - Teor de compostos fenólicos totais em extratos etanólicos das espécies de *Senna*.

<b>Extrato etanólico</b>	<b>Fenólicos totais (mg de EAG g<sup>-1</sup> de extrato seco)</b>
<b>SG</b>	274,22 ± 25,16
<b>ST</b>	100,91 ± 20,92

EAG: equivalente de ácido gálico

### 5.2.3. Determinação do teor de flavonóides

A tabela 5 contém os resultados obtidos na determinação do teor de flavonóides em extratos etanólicos das espécies de *Senna*. Os resultados foram expressos em mg de equivalente de rutina por g de extrato seco.

Analisando os resultados, observou-se que o extrato etanólico de *Senna trachypus* apresentou a maior concentração de flavonóides. Era esperado que o extrato que tivesse a maior

atividade antioxidante, teria o maior teor de flavonóides, tendo em vista que a capacidade antioxidante é, geralmente, associada a presença de flavonóides. Entretanto, o que ocorreu foi o oposto.

Essa problemática pode ser justificada levando em consideração as limitações do método espectrofotométrico utilizado. Nesse método, o comprimento de onda selecionado (415 nm) pode identificar somente flavonas que absorvam nesse comprimento, o que fará com que sejam quantificadas somente flavonóides com estruturas semelhantes. Assim, flavonas que absorvem em comprimentos de onda inferiores não são quantificados, o que ocasiona subestimativa nas determinações de extratos ricos em flavonas (OLIVEIRA, 2015).

**Tabela 5** - Concentração de flavonóides em extratos etanólicos das espécies de *Senna*

<b>Extratos etanólicos</b>	<b>Teor de Flavonóides (mg de ER g<sup>-1</sup> de extrato seco)</b>
<b>ST</b>	53,53 ± 1,62
<b>SG</b>	20,11 ± 0,47

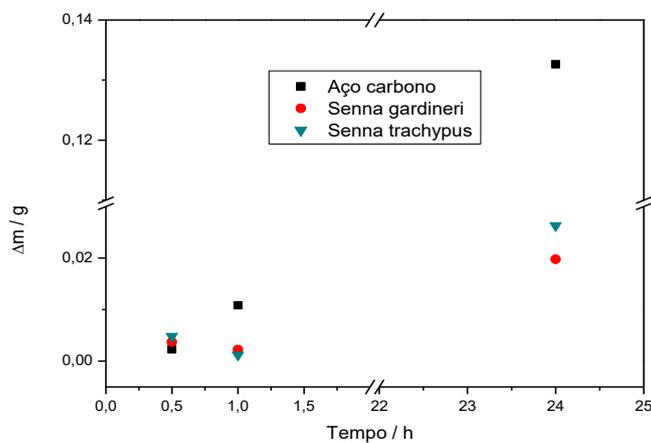
ER: equivalente de rutina

### **5.3. Avaliação da atividade anticorrosiva dos extratos etanólicos das espécies de *Senna***

#### **5.3.1. Ensaio de perda de massa**

O gráfico 1 mostra as variações de massa com o tempo de imersão para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanolicas dos extratos em estudo. Os resultados obtidos permitiram avaliar que a diminuição da perda de massa tornou-se efetiva a partir de 1 hora de imersão, na presença dos extratos em estudo. A hipótese levantada a partir dos resultados é que os extratos atuam na área exposta do aço carbono formando uma película e, assim, diminuindo a taxa de corrosão (PATEL; MEHTA, 2011).

**Gráfico 1** - Variação da perda de massa com o tempo de imersão do aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol /L, na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de espécies de *Senna*.



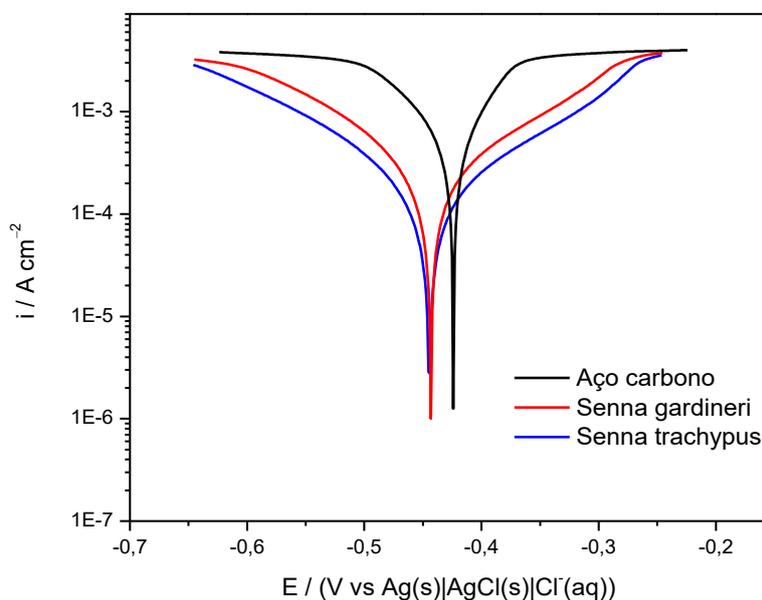
Fonte: Elaborada pelo autor

### 5.3.2. Ensaio eletroquímico de corrosão

#### 5.3.2.1. Polarização potenciodinâmica linear

No gráfico 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas dos extratos de *Senna*.

**Gráfico 2** - Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de HCl 0,5 mol /L a 1 mV s<sup>-1</sup> para o aço carbono na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de espécies de *Senna*.



Fonte: Elaborada pelo Autor

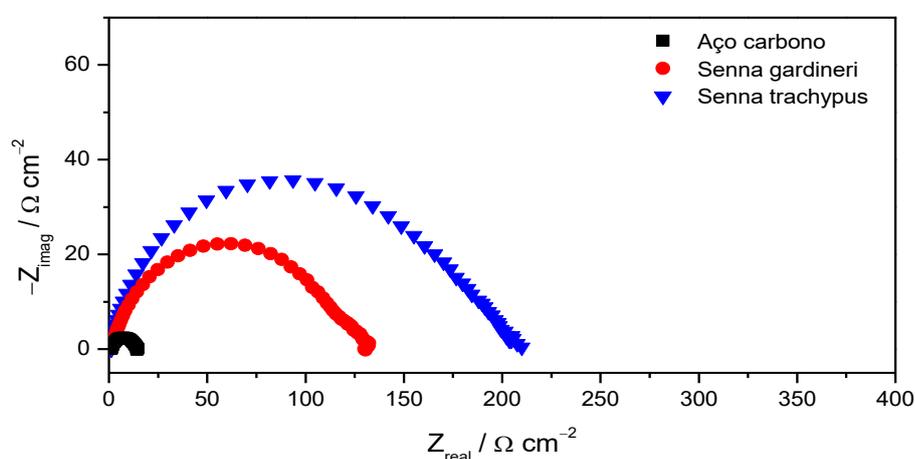
As curvas de polarização mostram um deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para região catódica (mais negativo) após a adição de ambos os extratos, além da diminuição da densidade de corrente. É observado ainda que a presença dos dois inibidores na solução afeta tanto a região anódica quanto a região catódica, sugerindo que os extratos reduzem a dissolução anódica e retarda a reação de evolução de hidrogênio.

Na literatura (FERREIRA et al., 2004; YAN et al., 2008) é reportado que um inibidor pode ser classificado como catódico ou anódico se o deslocamento no potencial de corrosão for maior do que 85 mV em relação ao potencial de corrosão do branco. Para a solução contendo os extratos, houve um deslocamento de 25 mV do potencial de corrosão, conseqüentemente, os extratos podem ser considerados como inibidores mistos.

### 5.3.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos e exibidos como gráficos de Nyquist. A Figura 11 apresenta os gráficos de Nyquist para o aço carbono 1020 em solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de 500 ppm dos extratos etanólicos de *Senna*.

**Gráfico 3** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos em potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de 500 ppm de soluções hidroetanólicas de extratos de espécies de *Senna*.



No gráfico 3 é visto que os diagramas de Nyquist contêm semicírculos cujo diâmetro aumentou com a presença dos inibidores. O pequeno arco observado na ausência do inibidor pode ser atribuído aos processos de transferência de cargas na interface metal/solução. Esse arco é característico de eletrodos sólidos e pode ser atribuído, geralmente, à rugosidade da superfície durante o processo de corrosão (PRABAKARAN et al., 2016b; TEIXEIRA et al., 2015). O diâmetro do arco capacitivo aumentou com a presença dos inibidores, indicando que a resistência à polarização da camada de óxido aumenta com a presença dos mesmos. No caso em estudo, a presença do extrato etanólico de *Senna trachypus* apresentou o maior aumento. Este resultado indica que houve uma diminuição na área de superfície ativa causada pela adsorção dos inibidores na superfície do aço carbono, diminuindo, assim, o processo corrosivo (CARDOZO et al., 2010).

## 6. CONCLUSÃO

Os extratos apresentaram boa capacidade antioxidante, atividade que pode ser relacionada ao teor de compostos fenólicos e flavonóides.

Os extratos mostraram ser um eficiente inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  quando presentes na concentração de 500 ppm. Na análise de perda de massa foi observado que ambos os extratos inibiram a corrosão após 1 hora do tempo de imersão. A partir da curva de polarização foi observado que a presença dos extratos provocou um deslocamento do potencial de potencial de corrosão em relação ao branco de 25mV, sugerindo que esses extratos podem atuar como inibidores mistos.

Os resultados do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que na presença dos extratos houve um aumento do diâmetro do arco capacitivo, indicando o aumento da resistência e a diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes nos extratos. Esses resultados corroboram com a hipótese de que os extratos de produtos naturais podem ser utilizados como inibidores orgânicos e, assim serem uma alternativa ambientalmente amigável.

## REFERÊNCIAS

- ASADI, N. et al. Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 252–272, 2019.
- BECHO, J. R. M.; MACHADO, H.; GUERRA, M. DE O. RUTINA – ESTRUTURA, METABOLISMO E POTENCIAL. **Revista Interdisciplinar de Estudos Experimentais-Animais e Humanos**, v. 1, n. 1, p. 21–25, 2009.
- BRYCKI, B. E. et al. Organic Corrosion Inhibitors. In: **Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications**. [s.l.] InTech, 2018.
- CARDOZO, J. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2341–2348, 2010.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução aos métodos cromatográficos**. 7th. ed. [s.l.] Editora da Unicamp, 1997.
- COSTA, S. N. **Compostos Derivados do Imidazol como Inibidores da Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) Universidade Federal do Ceará, 2017.
- DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors - Principles Mechanisms and Applications. **Developments in Corrosion Protection**, p. 365–379, 2014.
- Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados**. Disponível em: <<http://agenciafiiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/>>.
- FERNANDES, C. M. et al. Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 312, p. 137–148, 2019.
- FERREIRA, E. . et al. Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, n. 1, p. 129–134, jan. 2004.
- FUNARI, C. S. et al. Metabolômica, uma abordagem otimizada para exploração da biodiversidade brasileira: Estado da arte, perspectivas e desafios. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1605–1609, 2013.
- FURTADO, L. B. et al. Eco-friendly corrosion inhibitors based on Cashew nut shell liquid (CNSL) for acidizing fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 284, p. 393–404, 2019.
- GASPAR, J. et al. Total phenolic content, antioxidant and anticancer activities of four species of Senna Mill. from Northeast Brazil. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n. 7, p. 10–13, 2014.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora SA, 1996.

JR, C. V. et al. Aspectos Químicos, Biológicos e Etnofarmacológicos do Gênero Cassia. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1279–1286, 2006.

LI, D. et al. Interactions of Some Common Flavonoid Antioxidants. In: **Encyclopedia of Food Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 2p. 644–649.

LOUCH, W. J.; WAINER, I. W. **High Performance Liquid Chromatography\_ Fundamental Principles and Practice**. [s.l.] Blackie Academic and Professional, 1995.

MACEDO, E. M. S. DE. **ESTUDO QUÍMICO E FARMACOLÓGICO DE Senna martiana (Benth) Irwin e Barneby**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2011.

MAIA, I. R. DE O. et al. Content of total phenolic compounds , flavonoids and tannins in methanol extracts of the genus Senna Mill . from the northeast of Brazil and evaluation of antioxidant capacity. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n. 5, p. 1321–1325, 2017.

MARZORATI, S.; VEROTTA, L.; TRASATTI, S. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 48, 23 dez. 2018.

OLIVEIRA, I. R. DE. **Estudo Químico e Farmacológico de Senna georgica H.S. Irwin e Barneby**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, 2012.

OLIVEIRA, I. R. DE. **Estudo da Variabilidade Química e do Potencial Farmacológico de Espécies de Senna do Nordeste**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará, 2015.

PATEL, N.; MEHTA, G. New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors. **Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges**, p. 125–155, 2011.

PATIL, V. M.; MASAND, N. **Anticancer Potential of Flavonoids: Chemistry, Biological Activities, and Future Perspectives**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2019. v. 59

PIRES, J. et al. Ensaio em microplaca do potencial antioxidante através do método de sequestro do radical livre DPPH para extratos de algas. p. 1–6, 2017.

POPOV, B. N. Basics of Corrosion Measurements. In: **Corrosion Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 181–237.

PRABAKARAN, M. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of Cryptostegia grandiflora plant extract on mild steel in acidic medium. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 47–56, 2016a.

PRABAKARAN, M. et al. Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of Cryptostegia grandiflora plant extract on mild steel in acidic medium. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 47–56, maio 2016b.

RABIZADEH, T.; ASL, S. K. Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 694–704, 2019.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, jan. 2008.

RAMEZANZADEH, M. et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly *Mangifera indica* (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study. **Applied Surface Science**, v. 463, n. August 2018, p. 1058–1077, 2019.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SILVA, A. et al. Quimiodiversidade e Propriedades Biofarmacológicas de Espécies de Senna Nativas do Nordeste do Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 1, p. 169–195, 2016.

SILVA, J. G. A. E. **Estudo Químico de Espécies do Gênero Senna: Comparação de Perfis Metabólicos e Identificação de Compostos Bioativos**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Ceará, 2014.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. Florianópolis: UFSC; UFRGS (2001), 2007.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. New York: John Wiley & Sons, 2011.

SOARES RODRIGUES, L.; VALLE, A. F. DO; D'ELIA, E. Biomass of Microalgae *Spirulina Maxima* as a Corrosion Inhibitor for 1020 Carbon Steel in Acidic Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 6169–6189, jul. 2018.

SOUSA, C. M. D. M. et al. Fenóis totais e Atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351–355, 2007.

TEIXEIRA, V. M. et al. Estudo da ação inibidora do extrato de *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1780–1794, 2015.

TONHI, E. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 616–623, 2002.

UMOREN, S. A. et al. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 91–115, 2019.

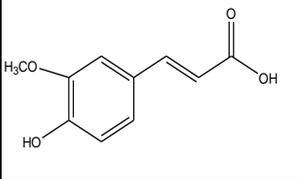
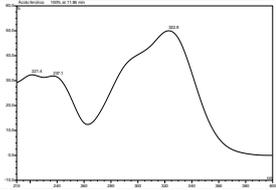
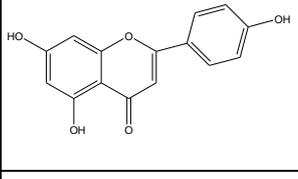
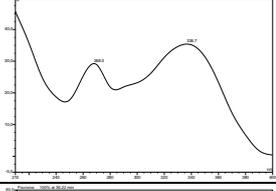
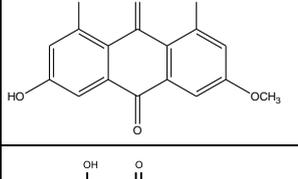
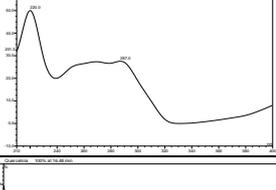
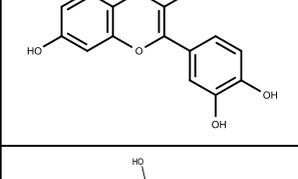
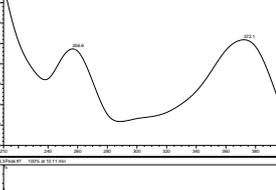
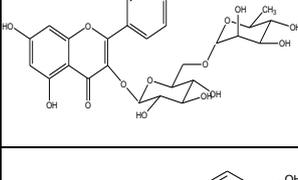
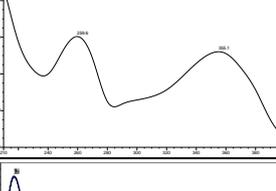
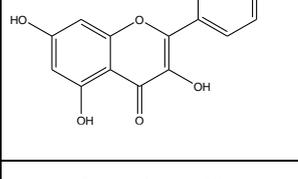
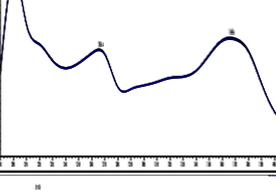
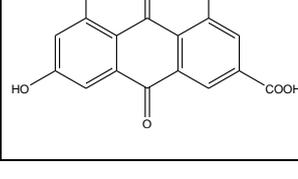
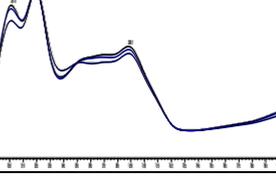
VINSON, J. A. et al. Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 5315–5321, nov. 2001.

VUOLO, M. M.; LIMA, V. S.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R. Phenolic Compounds. In: **Bioactive Compounds**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 22p. 33–50.

YAN, Y. et al. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5953–5960, ago.

2008.

**APÊNDICE – PADRÕES ANALÍTICOS ANALISADOS POR CLAE-DAD**

TR (C18)	Nome	Estrutura	UV	Classe
11,86	Ácido ferúlico			Ácido Fenólico
18,74	Apigenina			Flavonoide
36,21	Fisciona			Antraquinona
16,48	Quercetina			Flavonoide
10,10	Rutina			Flavonoide
21,20	Kaempferol			Flavonoide
28,00	Ácido Parientínico			Antraquinona