



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**FRANCISCO EUDÁSIO FERREIRA BATISTA**

**REJEITOS DA INDÚSTRIA DE POLPAS APLICADOS COMO INIBIDORES DE  
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

**FORTALEZA**

**2021**

FRANCISCO EUDÁSIO FERREIRA BATISTA

REJEITOS DA INDÚSTRIA DE POLPAS APLICADOS COMO INIBIDORES DE  
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

FORTALEZA

2021

FRANCISCO EUDÁSIO FERREIRA BATISTA

REJEITOS DA INDÚSTRIA DE POLPAS APLICADOS COMO INIBIDORES DE  
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em: 26/05/2021

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



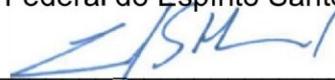
---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



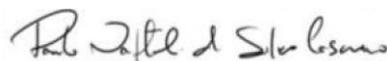
---

Prof. Dr. Othon Souto Campos  
Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes)



---

Prof. Dr. Emmanuel Silva Marinho  
Universidade Estadual do Ceará (Uece)



---

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo caminho traçado, onde conheci algumas pessoas que me ajudaram em minha jornada acadêmica.

À minha família, por ser meu norte, porto seguro e fonte de todas as minhas conquistas.

Ao meu Orientador, professor doutor Pedro de Lima neto, pelo apoio, dedicação, transmissão de conhecimentos e amizade que contribuíram para a superação bem-sucedida do grande desafio que representou a construção desta Tese.

Aos demais membros da banca examinadora, professores doutores Othon Souto Campos, Walney Silva Araújo, Emmanuel Silva Marinho e Paulo Naftali da Silva Casciano, pelas excelentes contribuições.

Aos colegas dos laboratórios pela troca de conhecimentos. E aos funcionários do Departamento de Química e de Ciências dos materiais, que sempre estiveram à disposição para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A corrosão é tema de interesse geral para a humanidade, e a necessidade de redução dos custos de manutenção e prevenção de metais tem suscitado a realização de estudos sobre inibidores de corrosão ambiental e toxicologicamente seguros, notadamente porque a maioria dos inibidores utilizados na indústria é tóxica. Esta pesquisa tem como objetivo investigar o uso de extratos aquosos de rejeitos vegetais da indústria de polpa de frutas quanto às suas capacidades de inibição dos processos de corrosão do aço carbono 1020, utilizando diversas técnicas eletroquímicas. Os extratos aquosos testados como inibidores da corrosão do aço carbono em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram obtidos de resíduos industriais das seguintes frutas: goiaba, abacaxi, laranja, manga, limão, cana-de-açúcar, maçã, maracujá, berinjela, tamarindo e pepino. Os testes de inibição de corrosão foram realizados dissolvendo-se 1 g L<sup>-1</sup> de um dos extratos na solução. A triagem inicial foi realizada por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e os resultados revelaram que todos os extratos inibiram a corrosão do aço carbono 1020, com eficiências de inibição variando de 60% a 94%. Em seguida, os 4 extratos que apresentaram as maiores eficiências de inibição, extraídos do tamarindo, do maracujá, do pepino e da berinjela, foram selecionados para estudos posteriores de corrosão. Experimentos de perda de peso mostraram que os referidos extratos tiveram eficiências de inibição variando de 79,64% a 88,31% com a seguinte ordem decrescente: pepino > tamarindo > maracujá > berinjela. Além disso, as eficiências de inibição de corrosão obtidas a partir das curvas de polarização potenciodinâmica foram de cerca de 93% para os 4 extratos selecionados. Dos extratos de berinjela e maracujá, foram separadas duas moléculas, ácido clorogênico e triptofano, no qual obteve-se uma eficiência de inibição de corrosão do aço 1020 em solução igual 98% para o ácido clorogênico e 88% para triptofano, indicando que essas eficiências estão relacionadas a esses compostos. Conclui-se, visto que o ácido clorogênico e o triptofano não apresentam potencial nocivo à saúde humana e ao meio ambiente, que esses compostos podem ser usados como inibidores de corrosão ecológicos para eletrodo de aço carbono 1020 em meio ácido 0,1 mol L<sup>-1</sup> HCl.

**Palavras-chave:** Inibição de corrosão. Extrato aquoso. Resíduo industrial de fruta. Aço carbono. Meio ácido.

## ABSTRACT

Corrosion is a topic of general interest to humanity, and the need to reduce metal maintenance and prevention costs has prompted studies on environmental and toxicologically safe corrosion inhibitors, notified because most inhibitors used in the industry are toxic. This research aims to investigate the use of aqueous extracts of vegetable tailings of the fruit pulp industry for its inhibition capacities of corrosion processes of carbon steel 1020, using various electrochemical techniques. The aqueous extracts tested as inhibitors of corrosion of carbon steel in HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> were obtained from industrial residues of the following fruits: guava, pineapple, orange, mango, lemon, sugar cane, apple, passion fruit, eggplant, tamarind and cucumber. The corrosion inhibition tests were performed by dissolving 1 g L<sup>-1</sup> of one of the extracts in the solution. The initial screening was carried out by means of the electrochemical impedance spectroscopy and the results revealed that all extracts inhibited the corrosion of the 1020 carbon steel with the inhibition efficiencies varying from 60% up to 94%. Next, the 4 extracts that had the highest inhibition efficiencies, extracted from tamarind, passion fruit, cucumber and eggplant, were selected for further corrosion studies. Weight loss experiments showed that these extracts had inhibition efficiencies varying from 79.64% up to 88.31% with the following decreasing order: cucumber > tamarind > passion fruit > eggplant. In addition, the corrosion inhibition efficiencies obtained from the potentiodynamic polarization curves were about 93% for the 4 selected extracts. Eggplant and passion fruit extracts were also isolated, obtaining corrosion inhibition efficiencies of 98% for chlorogenic and 88% for tryptophan for both compounds, indicating that these efficiencies are related to these isolated compounds, respectively. It is concluded, since that chlorogenic acid (a polyphenol) and tryptophan do not present any harmful potential to human health and the environment, that these compounds can be used as eco-friendly corrosion inhibitors for 1020 carbon steel electrode in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl acidic médium.

**Key words:** Corrosion inhibition. Aqueous extract. Industrial fruit waste. Carbon steel. Acidic médium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Corrosão uniforme em chapa de aço-carbono.....	21
Figura 2	- Corrosão em placas.....	21
Figura 3	- Corrosão alveolar em tubos de aço.....	22
Figura 4	- Corrosão por pite em aço inox.....	22
Figura 5	- Corrosão intergranular ou intercristalina.....	23
Figura 6	- Corrosão intragranular [...] em aço inoxidável [...] submetido à ação de cloreto e temperatura.....	23
Figura 7	- Filamentos em torno de risco em chapa de aço carbono pintada.....	24
Figura 8	- Corrosão por esfoliação em tubo de aço carbono.....	24
Figura 9	- Corrosão gráfitica do ferro fundido, notando-se o aspecto escuro da área corroída.....	25
Figura 10	- Dezincificação em parte interna de componente de latão [...].....	25
Figura 11	- Chapa de aço carbono com empolamento por hidrogênio.....	26
Figura 12	- Corrosão em tubulação de aço inoxidável em torno de cordão de solda.....	26
Figura 13	- Corrosão galvânica.....	27
Figura 14	- Rejeito de laranja.....	32
Gráfico 1	- Distribuição do rendimento do beneficiamento de diversas frutas utilizando-se os dados da Tabela 2.....	34
Figura 15	- Maracujá ( <i>Passiflora sp.</i> ).....	35
Figura 16	- Tamarindo ( <i>Tamarindus indica L.</i> ).....	35
Figura 17	- Massa do maracujá.....	36
Figura 18	- Massa da casca do maracujá.....	36
Figura 19	- Massa do tamarindo.....	36
Figura 20	- Massa da casca do tamarindo.....	36
Figura 21	- Estrutura do isolamento em um dos antioxidantes presentes na casca do maracujá.....	39
Figura 22	- Estrutura de alguns antioxidantes presentes no alecrim.....	44
Figura 23	- Estrutura de alguns dos antioxidantes presentes no cravo.....	45
Figura 24	- Estrutura química da substância punicalagina presente na romã.....	47
Figura 25	- Estrutura química de certos antioxidantes presentes na salsa.....	48
Figura 26	- Estrutura base dos flavonóides.....	51
Figura 27	- Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas..	52

Figura 28	- Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	59
Figura 29	- Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	60
Figura 30	- Estrutura base dos flavonóides.....	63
Figura 31	- Espectro de cores em soluções de antocianinas, variando o pH do meio.....	64
Figura 32	- Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos, de acordo com posição dos substituintes.....	65
Figura 33	- Curvas de Polarização anódica (ia) e catódica (ic).....	67
Figura 34	- Representação de um método da extrapolação das retas de Tafel....	69
Figura 35	- Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo simples de uma única constante de tempo.....	71
Figura 36	- Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B).....	75
Figura 37	- Preparação do extrato.....	77
Figura 38	- Congelamento do extrato.....	78
Figura 39	- Liofilizador.....	78
Figura 40	- Foto dos corpos de provas usados nos ensaios de perda de massa.	79
Figura 41	- Amostras de aço submetidas ao experimento de perda de massa em HCl $0,1^{-1}$ mol L $^{-1}$ (a) e HCl $0,1^{-1}$ mol L $^{-1}$ (b) contendo inibidor.....	80
Figura 42	- Célula convencional de três eletrodos utilizada neste trabalho.....	81
Figura 43	- Cromatogramas dos extratos aquosos obtidos de (a) berinjela ( <i>Solanum melongema</i> ), (b) maracujá ( <i>Passiflora sp.</i> ), (c) tamarindo ( <i>Tamarindus indica L.</i> ) e (d) pepino ( <i>Cucumis sativus</i> ).....	83
Figura 44	- Fotografia do equipamento de Clae utilizado para separação dos extratos.....	84
Figura 45	- (a) UV-vis (b) IR and (c) $^1\text{H}$ NMR 300 MHz in MeOD of chlorogenic acid, compound (1).....	85
Figura 46	- (a) UV-vis (b) IR and (c) $^1\text{H}$ NMR 300 MHz in MeOD of phenylalanine, compound (3).....	86
Figura 47	- Diagramas de Nyquist para aço carbono em solução em branco, extratos de goiaba, abacaxi, laranja e manga (Figura 47A), limão, tangerina, cana-de-açúcar e maçã (Figura 47B), berinjela, maracujá,	

	pepino e tamarindo (Figura 47C). Todos os dados eletroquímicos foram obtidos do eletrodo de aço carbono 1020 no meio de 0,1 mol L <sup>-1</sup> HCl, com ausência e presença de extratos (1 g L <sup>-1</sup> ) em temperatura ambiente.....	88
Figura 48	- Encaixes do circuito eletroquímico para o conjunto experimental de dados mostrado na Figura 47.....	89
Figura 49	- Eficiências de inibição de todos os extratos aquosos de frutas estudados (1 g L <sup>-1</sup> ) a partir dos dados de impedância obtidos na Tabela 7.....	90
Figura 50	- Medidas de perda de massa de 1020 cupons de aço carbono em função do tempo de imersão em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> contendo 1 g L <sup>-1</sup> de extrato aquoso selecionado como inibidor de corrosão.....	91
Figura 51	- Parcelas de potencial de circuito aberto em função do tempo contendo 1 g L <sup>-1</sup> de extratos aquosos selecionados em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	93
Figura 52	- Curvas de polarização (A) e gráficos de sobrepotencial (B) para extratos aquosos selecionados contendo 1 g L <sup>-1</sup> dessas soluções L <sup>-1</sup> .....	94
Figura 53	- Open circuit potential profiles of 1020 carbon steel electrode for blank and 1 g L <sup>-1</sup> of chlorogenic acid and tryptophan in 0.1 mol L <sup>-1</sup> HCl solution.....	96
Figura 54	- Curvas de polarização de compostos isolados (1 g L <sup>-1</sup> ) de extratos aquosos de berinjela e maracujá em 0,1 mol L <sup>-1</sup> HCl (A) e gráfico de superpotencial corrigido a partir dos valores OCP da Figura 54A.....	97
Figura 55	- Ácido clorogênico e oxidação na presença de reação de oxigênio em meio ácido.....	97
Figura 56	- Espectros de impedância para eletrodo de aço carbono 1020 em solução contendo 1 g L <sup>-1</sup> de ácido clorogênico e triptofano (A) e o circuito equivalente aplicado para espectro de solução de ácido clorogênico (B).....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Rendimento industrial de frutas selecionadas.....	31
Tabela 2	- Quantidade de rejeitos após o processamento de algumas frutas em quilogramas.....	33
Tabela 3	- Dados de extração de rejeito das polpas de berinjela e de pepino.....	34
Tabela 4	- Exemplos de inibidores e suas funções.....	57
Tabela 5	- Tabela comparativa entre juçaí e açaí.....	61
Tabela 6	- Tabela comparativa de compostos fenólicos entre juçara e jabuticaba.....	62
Tabela 7	- Electrochemical impedance spectroscopy fitted data from aqueous fruit extracts from fitted data from Figures 47 and 48.....	89
Tabela 8	- Weight loss fitted linear equations from obtained data in Figure 48...	92
Tabela 9	- Calculated $E_{corr}$ and $i_{corr}$ from polarization curves shown in Figure 51	92
Tabela 10	- $E_{corr}$ e $i_{corr}$ calculados a partir das curvas de polarização mostradas na Figura 52.....	95

Tabela 11 - Dados eletroquímicos das curvas de polarização obtidas a partir de 1 g L <sup>-1</sup> de ácido clorogênico e solução de triptofano para inibição da corrosão do eletrodo de aço 1020.....	98
Tabela 12 - Charge transfer resistances obtained from electrochemical fits for impedance spectra in Figure 56.....	99

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
Cenauremn	Centro Nordestino de Aplicação e Uso de Ressonância Magnética Nuclear
Clae	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ( <i>High Performance Liquid Chromatography</i> - HPLC)
EFC	Elemento de Fase Constante
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier)
HEDP	<i>HydroxyEthylidene DiPhosphonate</i> (Hidroxi Difosfato)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LPP	<i>Linear Potentiodynamic Polarization</i> (Polarização Linear do Eletrodo)
Nace	<i>National Association of Corrosion Engineers</i> (Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão)
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto)

PIB	Produto Interno Bruto
PLP	Polarização Linear Potenciodinâmica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varredura)
UFC	Universidade Federal do Ceará

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Alpha
~	Aproximadamente
$\beta$	Betha
$\gamma$	Gamma
°C	Grau Celsius
g/L	Concentração
MolL <sup>-1</sup>	Concentração Molar
(ia)	Curvas de polarização anódica
(ic)	Curvas de polarização catódica
I <sub>corr</sub>	Densidade de corrente
$\eta$	Diferença de potencial
$\epsilon$	Eficiência de inibição
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
Z	Módulo de impedância
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
E <sub>oc</sub>	Potencial de circuito aberto
R <sub>tc</sub>	Resistência à transferência de carga

$R_s$  Resistência da solução

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Corrosão: considerações iniciais.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.1</b>	<b><i>Os diferentes tipos de corrosão.....</i></b>	<b>20</b>
<b>2.1.2</b>	<b><i>Mecanismos de corrosão.....</i></b>	<b>27</b>
<b>2.1.3</b>	<b><i>Métodos de controle de corrosão.....</i></b>	<b>28</b>
<b>2.2</b>	<b>Rejeitos.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.1</b>	<b><i>Rejeitos industriais.....</i></b>	<b>31</b>
<b>2.2.2</b>	<b><i>Rejeitos caseiros.....</i></b>	<b>35</b>
<b>2.3</b>	<b>Os principais artigos sobre extratos de frutas como inibidores de corrosão dos últimos anos.....</b>	<b>37</b>
<b>2.4</b>	<b>Inibidores de corrosão.....</b>	<b>57</b>
<b>2.4.1</b>	<b><i>Conceitos gerais e classificação dos inibidores.....</i></b>	<b>57</b>
<b>2.4.1.1</b>	<b><i>Inibidores anódicos.....</i></b>	<b>58</b>
<b>2.4.1.2</b>	<b><i>Inibidores catódicos.....</i></b>	<b>59</b>
<b>2.4.1.3</b>	<b><i>Inibidores de adsorção.....</i></b>	<b>60</b>

<b>2.4.2</b>	<b><i>Técnicas aplicadas em estudos com inibidores de corrosão</i></b> .....	<b>65</b>
2.4.2.1	<i>Técnicas eletroquímicas</i> .....	66
2.4.2.1.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	69
2.4.2.1.2	Adsorção.....	72
2.4.2.1.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização....	73
2.4.2.2	<i>Técnicas de preparo e isolamento de compostos</i> .....	75
2.4.2.2.1	Liofilização.....	75
2.4.2.2.2	Cromatografia.....	76
2.4.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	76
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	<b>77</b>
<b>3.1</b>	<b>Obtenção do rejeito das frutas e preparo dos extratos</b> .....	<b>77</b>
<b>3.2</b>	<b>Ensaio de perda de massa</b> .....	<b>79</b>
<b>3.3</b>	<b>Ensaio de corrosão</b> .....	<b>80</b>
<b>3.4</b>	<b>Isolamento e identificação</b> .....	<b>82</b>
<b>3.4.1</b>	<b><i>Cromatografia</i></b> .....	<b>82</b>
<b>3.4.2</b>	<b><i>IR and NMR analyses</i></b> .....	<b>84</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>88</b>
<b>4.1</b>	<b>Triagem inicial usando espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	<b>88</b>
<b>4.2</b>	<b>Experimentos de perda de massa</b> .....	<b>90</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise OCP</b> .....	<b>93</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise LPP</b> .....	<b>94</b>
<b>4.5</b>	<b>Análise eletroquímica de inibidores isolados</b> .....	<b>95</b>
<b>4.5.1</b>	<b><i>Análise OCP</i></b> .....	<b>95</b>
<b>4.5.2</b>	<b><i>Análise LPP</i></b> .....	<b>96</b>
<b>4.5.3</b>	<b><i>Análise de impedância</i></b> .....	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é tema científico mundial de interesse geral para a humanidade, uma vez que afeta as vidas das pessoas de forma direta ou indireta. Ilustra-se essa assertiva com a queda da ponte Morandi em Gênova, Itália, no ano de 2018, causada por corrosão generalizada devido ao ar do mar e à falta de manutenção, que provocou a morte de no mínimo 37 pessoas (BLOCK, 2018).

Qualquer tipo de metal e liga metálica está sujeito à corrosão. O ouro, metal nobre que teoricamente não seria atingido por esse processo, será corroído na presença de mercúrio em temperatura em torno de 25 °C. Por outro lado, o ferro não sofre corrosão na presença do mercúrio, mas na presença do ar atmosférico enferruja rapidamente.

De modo geral, todos os metais, quando expostos a ambientes oxidantes ou corrosivos, tendem a deteriorar-se com o uso.

Segundo Gentil (2003), as formas e tipos de corrosão estão relacionadas com a forma de ataque e os mecanismos empregados em cada uma delas, e o conhecimento da aparência ou forma de ataque da corrosão ajuda no esclarecimento do mecanismo para a adoção das adequadas medidas de proteção. Com base nesse

entendimento, a corrosão pode ocorrer, segundo a morfologia, de modo uniforme, em placas, de forma alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, por dezincificação, por empolamento pelo hidrogênio, em torno do cordão de solda e galvânica; de acordo com as causas ou mecanismos, por aeração diferencial, sob tensão fraturante, em torno do cordão de solda e por fragilização pelo hidrogênio; com relação aos fatores mecânicos, sob tensão, sob fadiga e por atrito; quanto ao meio corrosivo, por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, pela atmosfera, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar e por sais fundidos; e no que diz respeito à localização do ataque, por pite, de forma uniforme ou intergranular.

No processo de corrosão, ocorre o desgaste de um material, normalmente um metal, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Como consequências, o material atacado sofre variações químicas ou modificações estruturais indesejáveis e prejudiciais, que resultam inclusive na anulação da sua utilização.

Portanto, a corrosão não pode ser negligenciada em sentido amplo, e os custos para prevenção e correção desse problema são altos, conforme mostrado pelo relatório da Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão (Nace – sigla em inglês para *National Association of Corrosion Engineers*) publicado em 2016: quase 3,1% do produto interno bruto (PIB) mundial (ou US\$ 276 bilhões) são gastos em ações preventivas e voltadas para a redução dos efeitos da corrosão reparadora, e esses custos tendem a crescer devido à crise financeira global (KOCH *et al.*, 2016).

Visando oferecer propostas para o enfrentamento desse problema, contando com os recursos disponibilizados à ciência pelo desenvolvimento das novas tecnologias, muitas pesquisas sobre inibidores de corrosão empregados para a proteção dos metais estão sendo realizadas, como a que se deteve sobre o uso de moléculas orgânicas sintéticas como inibidores de corrosão, conforme relatado por Singh *et al.* (2016), que estudaram a propriedade anticorrosão de 4(N,N-dimetilamino), molécula de hidrazona nicotínica de benzaldeído, para aço carbono em meio ácido. Como a molécula é baseada na piridina, um composto teratogênico muito conhecido (SCHULTZ; ALLISON, 1979), a utilização desse composto não é possível de forma prática. Além disso, Jiang, Rühle e Lavernia (1999) propuseram o uso de líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL – sigla em inglês para *Room Temperature Ionic Liquids*) contendo compostos à base de imidazol modificados. Embora os autores considerem esses RTIL como “modestos inibidores catódicos” (p. 549), um aspecto

importante a ser observado é o descarte do inibidor, uma vez que a modificação química da molécula é capaz de alterar suas propriedades, tornando-a danosa ao meio ambiente e à saúde humana ao provocar o aparecimento de cânceres, desconfortos respiratórios e poluição das águas, entre outras manifestações. Artigos como o de Luo *et al.* (2019) relataram a modificação química do galactomanano pela adição de 4-aminoazobenzeno como modificador para aumentar a inibição da corrosão do aço macio em meio ácido. A modificação do galactomanano melhorou significativamente a inibição da corrosão nas ramificações catódica e anódica da curva de polarização, mas os produtos químicos usados no processo são altamente tóxicos (como o cloreto de cionila) e podem resultar em problemas de descarte.

Com base no exposto, evidencia-se a existência de muitos inibidores que produzem efeitos colaterais prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, provocando danos irreversíveis tanto para todos os seres vivos quanto para a saúde do planeta. Nesse contexto, a procura de inibidores de corrosão que não prejudiquem o meio ambiente e sejam toxicologicamente seguros é, sem dúvida, uma necessidade atual para o desenvolvimento de processos ambientalmente mais amigáveis, pois a maioria dos inibidores usados na indústria são tóxicos. Dois exemplos de inibidores de corrosão tóxicos e usados nesse segmento por muito tempo são o íon  $\text{Cr}^{6+}$ , que é carcinogênico, e a hidrazina, composto corrosivo, venenoso e produtor de impactos ambientais negativos.

As fontes vegetais, como plantas (CASALETTO *et al.*, 2018; JI *et al.*, 2015; KUMAR, 2016), frutas (LIAO *et al.*, 2018; SINGH; SINGH; QURASHI, 2013) ou moléculas simples, como aminoácidos e polissacarídeos (MOBIN; ZEHRA; PARVEEN, 2016) têm se destacado como inibidores de corrosão verdes de materiais metálicos. Embora os extratos aquosos derivados dessas fontes tenham apresentado bom desempenho inibidor de corrosão, principalmente em meio ácido aquoso, foram identificados problemas quanto ao uso não racional das fontes em si e os impactos dessa utilização no equilíbrio do ecossistema que podem afetar a viabilidade dessa iniciativa em médio e longo prazo, mesmo que a fonte não seja consumida pelo homem em nenhum caso. Nesse contexto, a opção por resíduos vegetais como base para a formulação de inibidores de corrosão verdes é uma forma segura para futuras formulações comerciais desde sua produção até o descarte.

O descarte de alimentos é um problema mundial e, no Brasil, estima-se a perda de 35% de toda a produção vegetal a cada ano (HENZ; PORPINO, 2017). O

acúmulo de resíduos orgânicos pode ser desastroso se considerado um ambiente urbano, uma vez que esse tipo de resíduo é utilizado como fonte de alimentação para diversos vetores de doenças, como ratos, baratas, etc. Em menor escala, a destinação não seletiva dos resíduos de moradias também é um problema ambiental, capaz de acarretar as mesmas dificuldades que a produção industrial enfrenta.

Assim, a utilização de resíduos vegetais frescos para a produção de inibidores de corrosão é uma forma ecologicamente correta de projetar e criar novas formulações anticorrosivas. Essa estratégia cobre a fonte de inibição potencial sem o uso de produtos químicos perigosos ou processos de longa duração e a minimização do uso de solventes que podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, o descarte é efetivamente não prejudicial, uma vez que os resíduos anticorrosivos são biodegradáveis. Outra vantagem do aproveitamento de resíduos vegetais é a não utilização das fontes nobres de vegetais preparados para o consumo humano, como as lavouras, uma vez que os resíduos ainda são aproveitáveis. Desde a sua produção até a disposição final, os resíduos vegetais são uma fonte promissora de produtos anticorrosivos.

Considerando-se, para além de todos os benefícios descritos, o baixo custo e a disponibilidade desses rejeitos, e ainda que os extratos aquosos desses rejeitos compreendem misturas de compostos orgânicos que contêm nitrogênio, enxofre e átomos de oxigênio, sendo que alguns desses extratos podem funcionar como eficazes inibidores de corrosão metálica em diferentes ambientes agressivos, questiona-se: Qual a viabilidade da utilização de rejeitos vegetais industriais como fonte para a produção de inibidores de corrosão ambiental e toxicologicamente seguros?

Com o intuito de responder ao questionamento em evidência, decidiu-se desenvolver uma pesquisa que tem como objetivo geral investigar o uso de extratos aquosos de rejeitos vegetais da indústria de polpa de frutas quanto às suas capacidades de inibição dos processos de corrosão do aço carbono 1020, utilizando diversas técnicas eletroquímicas. Visando facilitar a viabilização dessa proposta, desdobrou-se o objetivo geral nos seguintes objetivos específicos: obter extratos aquosos liofilizados de 12 rejeitos vegetais oriundos de uma indústria de polpa de frutas; avaliar a eficiência de inibição dos extratos investigados por meio de ensaios gravimétricos e eletroquímicos; identificar as frações dos extratos que apresentam a propriedade de inibição da corrosão por cromatografia líquida de alta eficiência; e

utilizar a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a técnica do infravermelho para confirmar a molécula que provoca a inibição de corrosão.

A opção por essa temática como objeto de estudo justifica-se pela importância da substituição dos inibidores de corrosão químicos atualmente utilizados pela indústria por outros de origem natural e renovável para a diminuição da degradação ambiental e dos riscos à saúde humana, uma vez que os de origem química são comprovadamente cancerígenos, somada à necessidade de se aproveitar os rejeitos alimentícios gerados pelas indústrias de polpas de frutas.

Este estudo faz parte de um novo contexto tecnológico, que consiste na substituição de materiais e substâncias convencionais e danosas por materiais ecologicamente corretos. Assim, nesse contexto, 12 extratos aquosos foram obtidos a partir de diferentes rejeitos vegetais industriais e foram testados no intuito de comprovar que são qualificados como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020 em meio ácido ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ).

Os resultados obtidos foram sistematizados e analisados e compõem o texto desta tese distribuídos em cinco seções. Nesta seção introdutória apresentam-se os passos seguidos no desenvolvimento da pesquisa, que abrangem a delimitação do tema, a contextualização do problema que a originou, a apresentação dos objetivos geral e específicos, a descrição da justificativa para a opção por essa temática e da metodologia empregada para a viabilização desses objetivos, culminando nesta estruturação do conteúdo da tese.

Na segunda seção constrói-se um referencial teórico que se considera consistente, abarcando a apresentação de conceitos cujo entendimento é importante para a finalidade que se pretende alcançar. Inicia-se com a definição de corrosão, debruçando-se sobre a tipologia, os mecanismos e os métodos de controle dessa problemática. Na sequência discorre-se sobre os rejeitos, diferenciando-os pela procedência entre industriais e caseiros, apresentando-se alguns artigos que vêm estudando a possibilidade de utilização de extratos de frutas como inibidores de corrosão. Em seguida detém-se sobre os inibidores de corrosão, conceituando-os e classificando-os em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção, finalizando com a descrição das técnicas eletroquímicas e de preparo e isolamento de compostos aplicadas em estudos sobre esses inibidores.

Na terceira e quarta seções detalham-se respectivamente os materiais e a metodologia empregados no desenvolvimento da pesquisa e os resultados obtidos,

com a conseqüente discussão, encerrando-se com as conclusões a que se chegou após o encerramento do experimento, apresentadas na quinta seção.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção abordam-se os principais aspectos teóricos da temática estudada, iniciando com a apresentação de alguns conceitos importantes para o entendimento do experimento que se desenvolveu nesta pesquisa, como os de corrosão e rejeitos. Ao se tratar de corrosão, descrevem-se os tipos de processos corrosivos existentes, os mecanismos e os métodos de controle desse problema. Na definição de rejeitos, inclui-se a diferenciação dos tipos existentes pela procedência entre industriais e caseiros. Em seguida apresentam-se algumas pesquisas que vêm estudando a possibilidade de utilização de extratos de frutas como inibidores de corrosão. Ao final, discorre-se sobre os inibidores de corrosão propriamente ditos, apresentando conceitos, classificação e técnicas empregadas no estudo desses inibidores, em especial as técnicas eletroquímicas e as técnicas de preparo e isolamento de compostos, utilizadas no experimento desenvolvido neste trabalho.

### **2.1 Corrosão: considerações iniciais**

A corrosão é a degradação que acomete os materiais provocada pela atuação química ou eletroquímica do meio, desencadeada de modo isolado ou conjugada com esforços mecânicos. A incidência desse processo sobre diversos tipos de materiais, metálicos ou não, traduz-se em prejuízos econômicos e sociais que podem alcançar grandes proporções, posicionando-o como tema científico mundial de interesse geral para a humanidade. Um exemplo da gravidade dos efeitos decorrentes da corrosão está bem documentado na queda da ponte Morandi em Gênova, Itália,

causada, entre outros aspectos, por corrosão generalizada decorrente da exposição constante aos ares marinhos e do descaso com a manutenção, a despeito do alerta feito em 1979 pelo projetista Riccardo Morandi, de quem o empreendimento herdou o nome, para a necessidade de realização de reparos e de manutenção constante. A inação dos responsáveis resultou na morte de pelo menos 37 pessoas (BLOCK, 2018), número depois alterado para 43 e oficialmente confirmado (PROJETISTA..., 2018).

No caso específico dos metais, de modo geral, quando expostos a ambientes oxidantes ou corrosivos, todos tendem a deteriorar-se com o uso. Tomando-se como exemplo o ouro, metal nobre que em teoria não seria alvo de corrosão, tem-se que, na prática, sofrerá a incidência do processo na presença de mercúrio em temperatura em torno de 25 °C. Já o ferro não tem suas propriedades afetadas pelo mercúrio, no entanto, enferruja rapidamente quando exposto ao ar atmosférico.

Gentil (2003) observa que as formas de manifestação e os tipos de corrosão existentes estão diretamente relacionados ao modo como os ataques são perpetrados contra os materiais e aos mecanismos que favorecem a ocorrência de cada investida, afirmando que o conhecimento desses dois fatores é importante para que se tenha condições de decidir sobre as medidas que devem ser adotadas para se proteger adequadamente determinado material contra os efeitos da corrosão. A seguir, apresentam-se as características fundamentais das diferentes formas de corrosão.

### **2.1.1 Os diferentes tipos de corrosão**

Dependendo da aparência ou forma de ataque, a corrosão pode ser classificada segundo cinco critérios: o da morfologia, o dos mecanismos, o dos fatores mecânicos, o do meio corrosivo e o da localização do ataque, cada um dos quais será descrito a seguir.

No tocante à morfologia, a corrosão classifica-se como: uniforme, em placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, por dezincificação, por empolamento pelo hidrogênio, em torno do cordão de solda e galvânica.

Com relação às causas ou mecanismos, pode ocorrer: por aeração diferencial, sob tensão fraturante, em torno do cordão de solda e por fragilização pelo hidrogênio.

Quanto aos fatores mecânicos, manifesta-se: sob tensão, sob fadiga e por atrito.

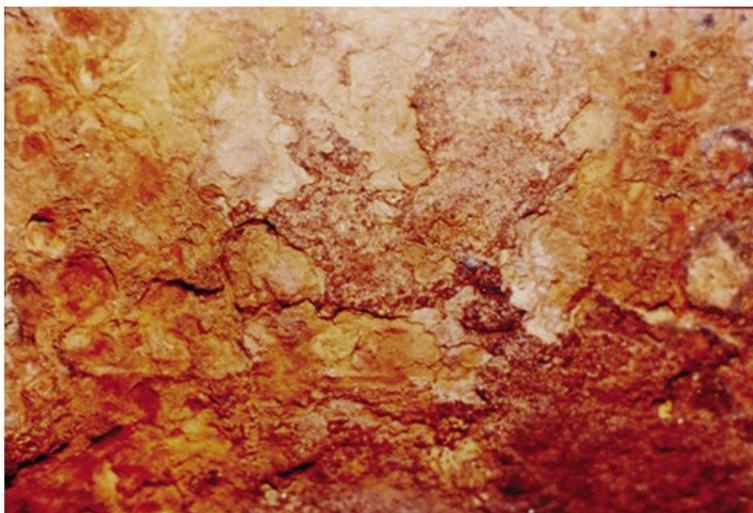
No que diz respeito ao meio corrosivo, a corrosão pode se dar: por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, pela atmosfera, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar e por sais fundidos.

E quanto à localização do ataque, classifica-se: por pite, uniforme e intergranular.

Para efeito de melhor visualização da aplicação dos inibidores de corrosão que será objeto de aprofundamento nas seções seguintes, importa descrever, com o auxílio de ilustrações, os tipos de corrosão que se classificam sob o critério da morfologia:

- a) **corrosão uniforme:** ocorre em toda a superfície, caracterizando-se pela perda uniforme da espessura, e é chamada de corrosão generalizada (Figura 1):

Figura 1 – Corrosão uniforme em chapa de aço - carbono



Fonte: GENTIL (2017).

- b) **corrosão em placas:** localiza-se apenas em algumas regiões da superfície metálica, não se apresentando em toda sua extensão, formando placas com escavações (Figura 2):

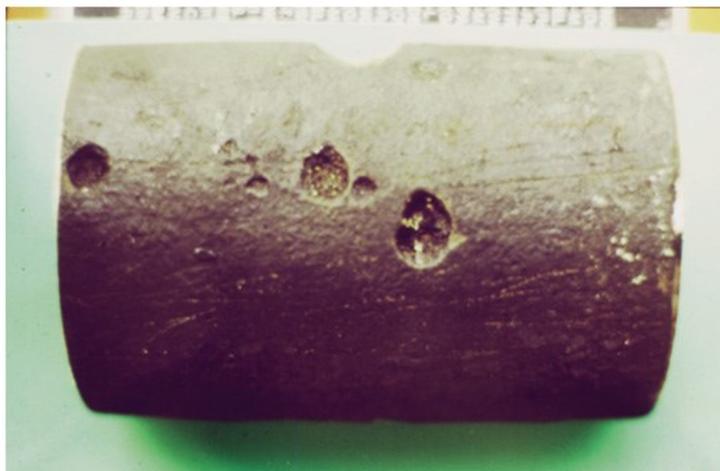
Figura 2 – Corrosão em placas



Fonte: GENTIL (2017).

- c) **corrosão alveolar:** ocorre na superfície metálica, produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos (Figura 3):

Figura 3 – Corrosão alveolar em tubos de aço



Fonte: GENTIL (2017)

- d) **corrosão puntiforme ou por pite:** ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas formando pites, denominação atribuída a cavidades que apresentam fundo em forma angulosa e profundidade maior que seu diâmetro (Figura 4):

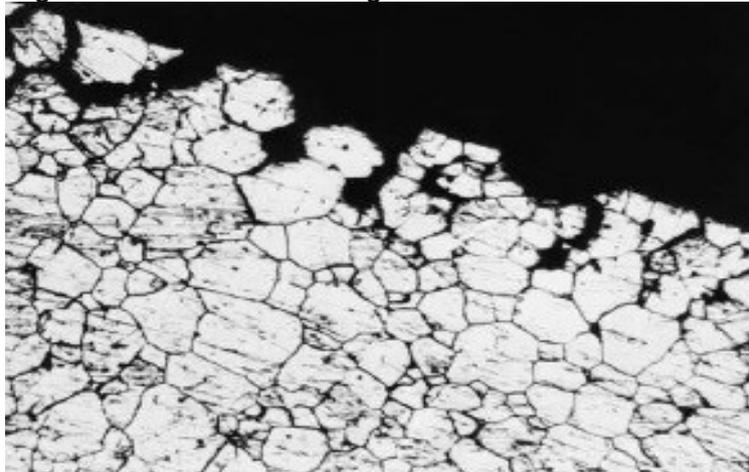
Figura 4 – Corrosão por pite em aço inox



Fonte: Corrosão... (2019).

- e) **corrosão intergranular**: no metal policristalino ocorre corrosão uniformemente no contorno dos grãos e no interior dos grãos. Essa corrosão normalmente é provocada por impurezas nos contornos dos grãos (Figura 5):

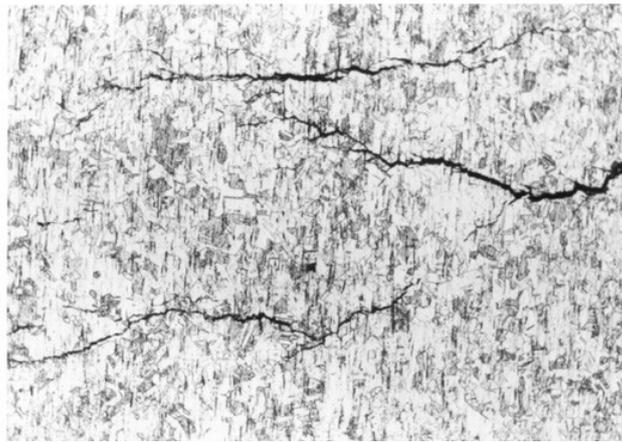
Figura 5 – Corrosão intergranular ou intercristalina



Fonte: Coelho (2015).

- f) **corrosão intragranular**: evidencia-se nos grãos da rede cristalina do material metálico, que, ao perder suas propriedades mecânicas, poderá fraturar ante a menor solitação mecânica (Figura 6):

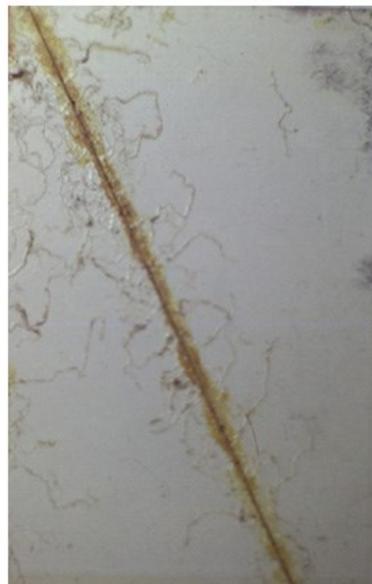
Figura 6 – Corrosão intragranular.



Fonte: GENTIL (2017).

- g) **corrosão filiforme:** ocorre sob forma de pequenos filamentos de pouca profundidade, geralmente em superfícies metálicas revestidas de tintas (Figura 7):

Figura 7 – Filamentos em torno de risco em chapa de aço carbono pintada



Fonte: GENTIL (2017).

- h) **corrosão por esfoliação:** o início da corrosão acontece na superfície limpa, mas se espalha por baixo da tela, sendo detectada abaixo da

superfície metálica, ocorrendo em chapas (Figura 8):

Figura 8 – Corrosão por esfoliação em tubo de aço carbono



Fonte: GENTIL (2017).

- i) **corrosão gráfitica:** ocorre no ferro fundido cinzento em temperatura próximo de 25 °C. A área corroída fica escura, característica do grafite, sendo retirada facilmente por espátula (Figura 9):

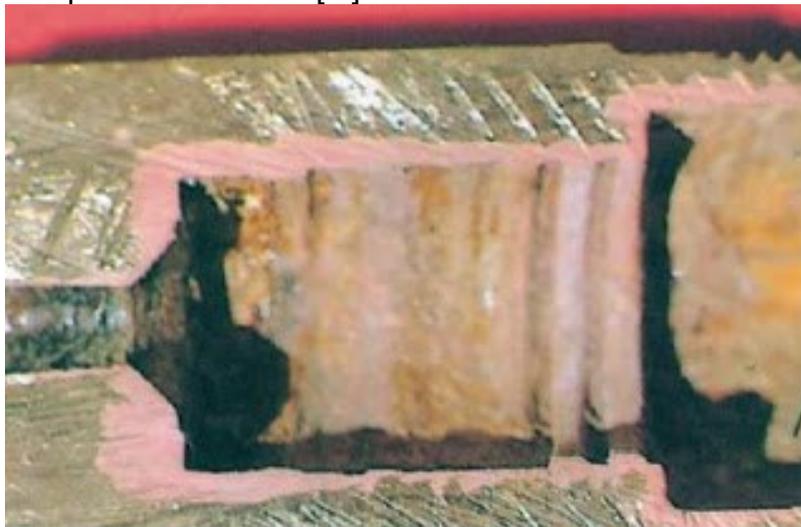
Figura 9 – Corrosão gráfitica do ferro fundido, notando-se o aspecto escuro da área corroída



Fonte: GENTIL (2017).

- j) **corrosão por dezincificação:** corrosão que ocorre em ligas de cobre e zinco ou latões. Nessas ligas observam-se regiões com coloração avermelhada, diferente da coloração amarelada dos latões, portanto a corrosão ocorre apenas em um componente da liga, no caso o zinco, e o cobre restante destaca-se com sua característica avermelhada (Figura 10):

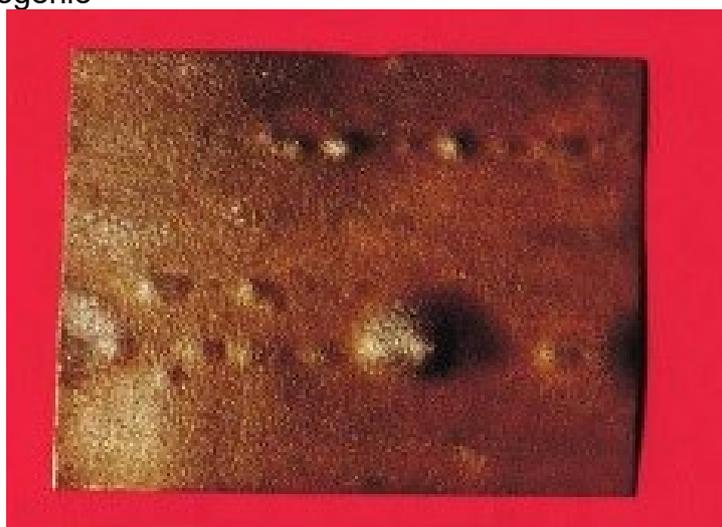
Figura 10 - Dezincificação em parte interna de componente de latão [...]



Fonte: GENTIL (2017).

- k) **empolamento pelo hidrogênio:** neste tipo de corrosão, o material metálico é penetrado pelo hidrogênio, que se difunde rapidamente devido ao seu pequeno volume, e em regiões com descontinuidade, como inclusões e vazios, transforma-se em hidrogênio molecular. O  $H_2$  formado exerce pressão e origina bolhas, por isso o nome empolamento (Figura 11):

Figura 11 - Chapa de aço carbono com empolamento por hidrogênio



Fonte: Coelho (2015).

- l) **corrosão em torno do cordão de solda:** forma corrosão em torno de cordões de solda, ocorrendo em aço inoxidável (Figura 12):

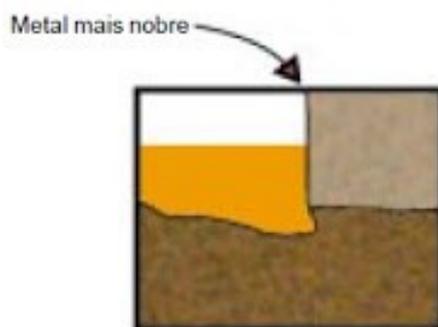
Figura 12 - Corrosão em tubulação de aço inoxidável em torno de cordão de solda



Fonte: Coelho (2015).

m) **corrosão galvânica**: quando dois metais estão em contato e são expostos a uma solução condutora, a diferença de potencial existente entre metais diferentes impulsiona a passagem da corrente elétrica através da solução. Resulta daí a corrosão do metal menos resistente, que se torna anódico, enquanto o mais resistente torna-se catódico (Figura 13):

Figura 13 – Corrosão galvânica



Fonte: Coelho (2015).

Quanto maior a diferença de potencial, mais acentuada a corrosão galvânica. Para minimizar, para atacar e diminuir a corrosão podem-se tomar as seguintes medidas:

- adicionar inibidores para atuar em meio corrosivo;
- escolher os metais mais próximos possíveis da série galvânica;
- evitar anodo pequeno e catodo grande;
- aplicar revestimento com preocupação;

- isolar metais de forma completa;
- não usar juntas rosqueadas para metais afastados da série galvânica;
- utilizar componentes anódicos facilmente substituíveis.

A seguir, apresentam-se os mecanismos de corrosão e as variáveis que caracterizam a sua atuação.

### **2.1.2 Mecanismos de corrosão**

Os mecanismos de corrosão em materiais podem ser de dois tipos, eletroquímicos e químicos, e sua atuação se modifica a depender das seguintes variáveis:

- a) material metálico: composição química, processos de obtenção, estado da superfície, forma de união dos metais e presença de impurezas;
- b) meio corrosivo: concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, etc.; e
- c) condições operacionais: movimento do material metálico, imersão no meio, solicitação mecânica.

A ação corrosiva pode ser controlada, e os métodos de que se dispõe para esse fim serão abordados de forma breve na próxima subseção.

### **2.1.3 Métodos de controle de corrosão**

No início desta seção discorreu-se sobre os prejuízos, muitos deles irreversíveis, como no caso de vidas perdidas, que podem decorrer da ação corrosiva nos materiais. Trata-se, aqui, das possibilidades de minimização desses prejuízos mediante o emprego de diferentes métodos protetivos, apresentados a seguir:

- a) revestimentos: pode-se citar como revestimentos mais usados as tintas, os esmaltes, os plásticos, as películas protetoras e os revestimentos metálicos;
- b) inibidores: consistem em substância que, aplicada em um determinado meio, reduz a taxa de corrosão;
- c) métodos elétricos de proteção: dois métodos de proteção podem ser utilizados para reduzir a corrosão, o método catódico, que consiste em

fazer com que a peça metálica se comporte como um catodo de uma célula eletroquímica, e a proteção anódica;

- d) galvanização ou deposição eletrolítica: a galvanoplastia é um processo de blindagem, que consiste em revestir um objeto metálico colocando-o no catodo(-) de uma eletrólise.

As ações de prevenção e combate à corrosão movimentam cifras fabulosas. A Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão (Nace – sigla em inglês para *National Association of Corrosion Engineers*) divulgou um relatório, no ano de 2016, informando que os custos com essas ações chegam a atingir quase 3,1% do produto interno bruto (PIB) mundial (ou US\$ 276 bilhões), e que as projeções futuras acenam com a perspectiva de crescimento desses custos, por conta da crise financeira que afeta nações do mundo inteiro (KOCH *et al.*, 2016).

Esse cenário mostrou-se favorável ao desenvolvimento de pesquisas que acenassem com soluções eficazes para o enfrentamento desse problema. Diversos estudos têm procurado investigar a aplicabilidade de compostos orgânicos e inorgânicos variados como inibidores de corrosão do aço carbono em soluções diferentes. Singh *et al.* (2016) estudaram a propriedade anticorrosão de 4(N,N-dimetilamino), molécula de hidrazona nicotínica de benzaldeído, para aço carbono em meio ácido. Mas os achados apontaram a impossibilidade do uso desse composto na prática, em virtude do efeito teratogênico bastante conhecido da piridina (SCHULTZ; ALLISON, 1979), composto no qual a molécula testada se baseia. Em outro momento, Jiang, Rühle e Lavernia (1999) analisaram a possibilidade de uso de líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL – sigla em inglês para *Room Temperature Ionic Liquids*) contendo compostos à base de imidazol modificados, encontrando apenas uma ação inibitória modesta. O achado pouco encorajador não exime a necessidade de se observar cuidadosamente o descarte do inibidor, dada a possibilidade de que a molécula modificada quimicamente tenha suas propriedades alteradas e venha a se tornar em agente danoso à saúde dos indivíduos e ao meio ambiente, responsável pelo surgimento de cânceres, problemas respiratórios e poluição das águas, comprometendo a vida marinha, só para mencionar algumas de suas manifestações mais comuns. Também Luo *et al.* (2019) pesquisaram a modificação química do galactomanano pela adição de 4-aminoazobenzeno como modificador para aumentar a inibição da corrosão do aço macio em meio ácido. Os achados evidenciaram melhora significativa da inibição da corrosão nas ramificações catódica e anódica da

curva de polarização, no entanto, apontaram a toxicidade elevada dos produtos químicos usados no processo (como o cloreto de cionila), ressaltando a potencialidade desses produtos para acarretar problemas de descarte.

Esses são só alguns exemplos da toxicidade de muitos inibidores de corrosão utilizados na indústria, a exemplo do íon  $\text{Cr}^{6+}$ , que é carcinogênico, e da hidrazina, composto corrosivo e venenoso, cujos efeitos colaterais provocam danos irreversíveis à saúde das pessoas e comprometem a existência da vida no planeta. Os impactos da atuação irrefletida do homem na natureza estão a exigir a adoção urgente de medidas de recuperação e preservação ambiental, que passam pelo desenvolvimento de inibidores de corrosão ambiental e toxicologicamente seguros, o que suscitou um crescente interesse na utilização de fontes vegetais, como plantas (CASALETTO *et al.*, 2018; JI *et al.*, 2015; KUMAR, 2016), frutas (LIAO *et al.*, 2018; SINGH; SINGH; QURAIISHI, 2013) ou moléculas simples, como aminoácidos e polissacarídeos (MOBIN; ZEHRA; PARVEEN, 2016) como inibidores de corrosão verdes de materiais metálicos. Acontece que mesmo com os achados apontando bom desempenho inibidor de corrosão, principalmente em meio ácido aquoso, dos extratos aquosos derivados dessas fontes, a potencialidade de que o uso não adequado dessas fontes venha a comprometer a existência das próprias fontes e afetar o equilíbrio do ecossistema pode inviabilizar a manutenção dessa iniciativa em médio e longo prazo, mesmo que a fonte não seja consumível pelo homem em nenhum caso. Nesse contexto, emerge como opção segura para compor a base de inibidores de corrosão verdes a utilização de resíduos vegetais em sua formulação da produção ao descarte.

Interessa principalmente a este estudo a etapa do descarte no processo industrial, pela importância do gerenciamento eficaz dos resíduos sólidos para conter os avanços de uma das formas mais agressivas de degradação ambiental: a produção de resíduos industriais. No caso da indústria alimentícia, nações do mundo inteiro vivem às voltas com o problema do que fazer com os alimentos, preocupação procedente, haja vista que os resíduos orgânicos servem de alimento para diversos vetores de doenças, como ratos, baratas, entre outros. No Brasil, estima-se a perda de 35% de toda a produção vegetal a cada ano (HENZ; PORPINO, 2017). De menor gravidade, mas não menos importante, a destinação não seletiva dos resíduos de moradias também é um problema ambiental e, como tal, capaz de acarretar as mesmas dificuldades que a produção industrial enfrenta.

Uma das vantagens do uso de resíduos vegetais frescos para a produção de inibidores de corrosão, para além do abandono do uso de produtos químicos perigosos, da redução do tempo de duração do processo e da não utilização das fontes nobres de vegetais preparados para o consumo humano, é o fato de o descarte não ser prejudicial, uma vez que os resíduos anticorrosivos são biodegradáveis.

Os extratos aquosos de rejeitos da indústria de polpas aparecem como potencial fonte de baixo custo e fácil disponibilidade de produção de inibidores de corrosão, a exemplo da casca de banana, da casca de laranja, do bagaço de cana, entre outros. Os extratos desses rejeitos são formados por misturas de compostos orgânicos que contêm nitrogênio, enxofre e átomos de oxigênio, e alguns entre eles podem atuar como eficazes inibidores de corrosão metálica em diferentes ambientes agressivos. Importa discorrer um pouco sobre os rejeitos, o que será feito na próxima subseção.

## 2.2 Rejeitos

Denomina-se rejeito o resíduo que já foi submetido a todos os meios de reaproveitamento ou reciclagem e não tem mais finalidade, exceto a disposição final, que deve acontecer de forma a não causar prejuízo ambiental. Podem ser industriais e caseiros.

### 2.2.1 Rejeitos industriais

No caso da indústria de suco de laranja, o rejeito produzido chega a 50% do total da fruta, as cascas de laranja são desperdiçadas e levadas para aterros e lixões. Dependendo da polpa utilizada o rendimento industrial é representado de acordo com a Tabela 1, e a distribuição dos resultados de rendimento em função da fruta é mostrada na Figura 14.

Tabela 1 - Rendimento industrial de frutas selecionadas

FRUTAS	RENDIMENTO
Abacate	50%

Abacaxi	50%
Acerola	70%
Banana maçã e nanica	60%
Caju	80%
Caqui	80%
Cupuaçu	80%
Goiaba	90%
Graviola	65%
Mamão	75%
Manga	50%
Maracujá	45%
Melancia	60%
Melão	60%
Morango	90%
Pera	80%
Pêssego	70%
Tamarindo	25%
Uva	90%

Fonte: elaborada pelo autor a partir de dados primários obtidos de produtores de frutas (2017).

Figura 14 – Rejeito de laranja



Fonte: do próprio autor (2019).

Como se pode perceber a partir da visualização dos dados constantes da Tabela 2, há uma grande variação percentual entre as frutas beneficiadas na indústria alimentícia. Levando-se em consideração que essa variação determina o total de

rejeito produzido, pode-se afirmar que frutas que apresentam baixo rendimento (como maracujá e tamarindo, por exemplo) possuem um teor de rejeito muito alto (acima de 50%). A Tabela 2 mostra a quantidade máxima de frutas desperdiçadas durante o processo de beneficiamento desses vegetais na indústria.

Tabela 2 – Quantidade de rejeitos após o processamento de algumas frutas em quilogramas

<b>Frutas</b>	<b>Rejeitos por semana</b>	<b>Rejeitos por mês</b>	<b>Rejeitos por ano</b>	<b>Rendimento</b>
Abacaxi	20 kg	90 kg	1080 kg	50%
Açaí	30 kg	135 kg	1620 kg	40%
Acerola	40 kg	180 kg	2160 kg	70%
Ameixa	20 kg	90 kg	1080 kg	50%
Cacau	15 kg	67,5 kg	810 kg	40%
Cajá	20 kg	90 kg	1080 kg	80%
Caju	20 kg	90 kg	1080 kg	70%
Goiaba	30 kg	135 kg	1620 kg	90%
Graviola	20 kg	90 kg	1080 kg	65%
Mamão	20 kg	90 kg	1080 kg	75%
Manga	10 kg	45 kg	540 kg	50%
Maracujá	25 kg	112,5 kg	1350 kg	45%
Melão	10 kg	45 kg	540 kg	60%
Morango	20 kg	90 kg	1080 kg	90%
Murici	10 kg	45 kg	540 kg	80%
Sapoti	20 kg	90 kg	1080 kg	60%
Siriguela	5 kg	22,5 kg	270 kg	40%
Tamarindo	15 kg	67,5 kg	810 kg	25%
Tangerina	10 kg	45 kg	540 kg	60%

Fonte: elaborada pelo autor a partir de dados primários obtidos do processamento das frutas da indústria de polpa Tropi Cássia conduzido pelo próprio autor pelo período de um ano (2017).

É possível observar que, apesar do alto rendimento apresentado das frutas, a quantidade de rejeitos produzida por ano é enorme. Dessa maneira, justifica-se a utilização dos rejeitos como inibidor de corrosão.

Visando utilizar outros tipos de extratos, realizou-se um experimento para averiguar a extração da polpa de outros vegetais (berinjela e pepino) em função do rendimento, e os dados obtidos estão reunidos na Tabela 3, apresentada na sequência.

Tabela 3 – Dados de extração de rejeito das polpas de berinjela e de pepino

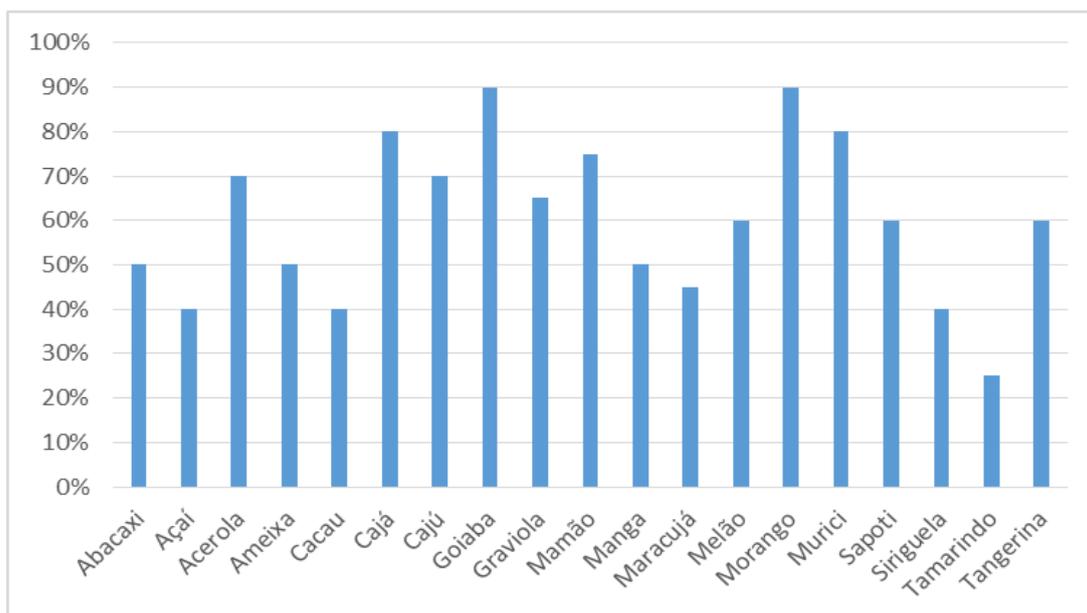
<b>Vegetal</b>	<b>Peso</b>	<b>Rejeito</b>	<b>Rendimento</b>
Berinjela	234 g	84 g	35,89 %
Pepino	205 g	70 g	34,14 %

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Da mesma maneira que a indústria alimentícia descarta o rejeito de frutas após o seu processamento, também há desperdício em escala individual, como é comum no mundo inteiro. Dessa maneira, a utilização de extratos vegetais como potenciais inibidores de corrosão não passa somente na esfera corporativa, mas também na esfera individual, uma vez que existe o mesmo descarte do rejeito não utilizável, apesar de ocorrer em escala muitíssimo menor.

Para melhor ilustrar o rendimento das frutas processadas na indústria, alguns dados da Tabela 2 foram grafados como gráfico de barras, sendo mostrado a seguir (Gráfico 1).

Gráfico 1 – Distribuição do rendimento do beneficiamento de diversas frutas utilizando-se os dados da Tabela 2



Fonte: elaborado pelo autor (2017).

Como mostrado na Tabela 2 e no Gráfico 1, os rendimentos de beneficiamento das frutas na indústria de polpas variam em função do vegetal utilizado. Como se trata de rendimento, ou seja, a razão entre a quantidade utilizada e a quantidade colhida, o excedente é considerado rejeito e, conseqüentemente, descartado. Desse modo, frutas com menor rendimento em seu beneficiamento geram uma quantidade alta de rejeitos, como, por exemplo, o tamarindo. Como apenas 25% da quantidade de fruta bruta é beneficiada, o excedente (75%) é considerado rejeito. Sendo assim, há um problema evidente quanto ao mau aproveitamento das frutas durante o seu beneficiamento, o que causa potenciais problemas de saneamento, saúde pública, ambientais, econômicos, etc. Portanto, o reaproveitamento do rejeito da indústria de polpa de frutas é um primeiro passo para a diminuição dos impactos que esse rejeito pode causar e, além disso, pode-se aplicar esse rejeito em outras áreas do conhecimento, como a eletroquímica e corrosão, no que se refere ao estudo de inibidores de corrosão.

### 2.2.2 Rejeitos caseiros

Considerando os rejeitos caseiros, tome-se como base duas frutas, o maracujá (Figura 15) e o tamarindo (Figura 16).

Figura 15 – Maracujá



(*Passiflora sp.*)

Figura 16 - Tamarindo



(*Tamarindus indica L.*)

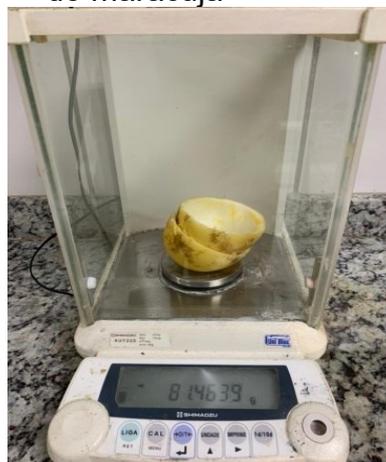
Fonte: do próprio autor (2019).

As Figuras 17 e 18 mostram respectivamente a massa do maracujá e a massa da casca do maracujá, após o que se apresenta o cálculo do rendimento do rejeito.

Figura 17 - Massa do maracujá



Figura 18 - Massa da casca do maracujá



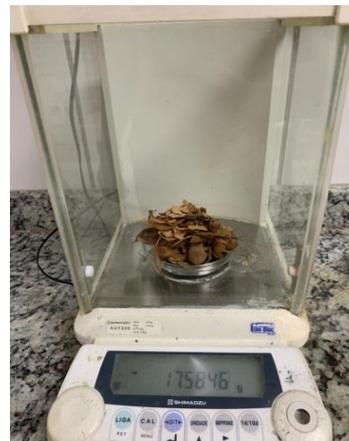
Fonte: do próprio autor (2019).

Do mesmo modo, as Figuras 19 e 20 mostram respectivamente a massa do tamarindo e a massa da casca do tamarindo, após o que se apresenta o cálculo do rendimento do rejeito.

Figura 19 - Massa do tamarindo



Figura 20 - Massa da casca do tamarindo



Fonte: do próprio autor (2019).

Com relação ao maracujá, segundo o Informe Técnico sobre a fruta publicado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2018), com uma produção de 703.489 toneladas, obtidas na área de 49.889 hectares, de acordo com o último levantamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil aparece como o principal produtor mundial de maracujá. Também se destaca como principal consumidor da fruta, motivo pelo qual as exportações brasileiras de maracujá são insignificantes.

Nesse sentido, levando-se em conta o universo de rejeitos industriais e de rejeitos caseiros, tem-se um total em média para os rejeitos cascas de 351.174 toneladas anuais.

De modo geral, a maioria dos trabalhos que utilizam extratos vegetais como inibidores de corrosão realizaram extração a álcool para remover o máximo possível de constituintes que possam contribuir para o efeito inibitório de corrosão. A próxima subseção reúne informações sobre alguns desses trabalhos, obtidos por meio de pesquisa realizada no banco de dados *ISI Web of Science* com as palavras-chave “corrosion inhibitor and fruits”.

### **2.3 Os principais artigos sobre extratos de frutas como inibidores de corrosão dos últimos anos**

Kumar (2016), em sua pesquisa, utilizou extrato etanólico de *Calotropis procera* e *Calotropis gigantea* em aço carbono tanto em meio de HCl quanto em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em diferentes temperaturas. Os resultados indicaram que o extrato inibiu

satisfatoriamente a corrosão do metal em ambas as soluções ácidas, e a inibição aumentou quando a concentração do extrato também aumentou, atingindo cerca de 86,37% de inibição.

Ali e Mahrous (2017), por sua vez, utilizaram extrato de *Melia azedarach L.* juntamente com solução de 100 ppm de  $\text{Ni}^{2+}$ , visando atingir um efeito inibitório da corrosão de forma sinérgica entre o extrato e o metal. Em meio de ácido clorídrico, os resultados de perda de massa, polarização linear e impedância eletroquímica mostraram que esse efeito realmente acontece, e o percentual de inibição atingiu cerca de 76,5%.

Kumar (2016) utilizou ainda extratos etanólicos de *Tribulus terrestris* como inibidor de corrosão de aço carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5 N. O autor reporta que o extrato inibiu a corrosão no metal utilizando as técnicas eletroquímicas e de perda de massa, agindo como um inibidor eficiente. Apesar de a eficiência aumentar com o aumento da concentração do extrato, sua eficiência diminuiu com o aumento da temperatura. Segundo o autor, a energia livre de adsorção foi negativa, havendo um processo espontâneo de interação entre as superfícies do eletrodo e dos constituintes do extrato.

Liao *et al.* (2018) utilizaram extrato etanólico do rejeito de lichia como inibidor de corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os autores reportaram que o extrato atingiu uma eficiência anticorrosiva de até 93,41% utilizando a metodologia de extração proposta.

Saxena, Prasad e Haldhar (2018) utilizaram extrato etanólico de *Asparagus racemosus* como inibidor de corrosão de aço carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios de perda de massa e polarização linear potenciodinâmica mostraram que, a 100 mg L<sup>-1</sup>, houve eficiência na inibição à corrosão igual a 88,85%, e os estudos de adsorção mostraram que a interação entre os componentes do extrato e a superfície do eletrodo era espontânea.

Segundo Meletti e Bruckner (2001), existem cerca de 400 espécies do gênero *Passiflora L.*, na qual a variedade mais importante cultivada para fins comerciais é o maracujá amarelo (*Passiflora edulis*), que é utilizado no processamento de suco e polpa.

Essas espécies contêm numerosas sementes envoltas por uma polpa amarelo-amarelada de aroma intenso e sabor agri-doce (LÓPEZ-VARGAS, 2013). A polpa comestível do maracujá representa 40% do fruto, os 60% restantes são

constituídos por sementes e cascas, subprodutos da indústria alimentar, que podem apresentar características de interesse tecnológico e biológico (MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

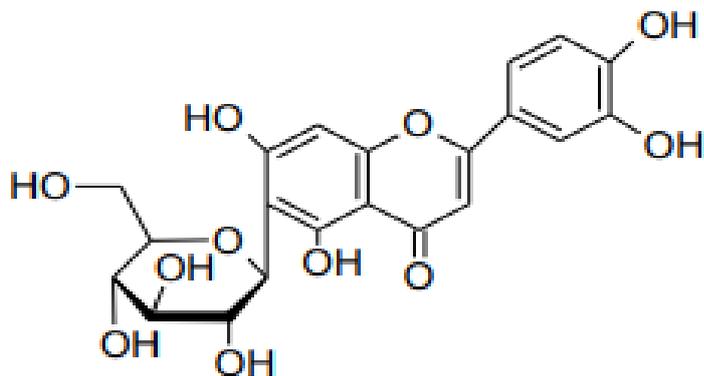
A casca do maracujá é composta por duas partes, o flavedo, que corresponde à camada externa, de coloração verde e amarela, rico em fibras insolúveis, e o albedo, que corresponde à camada interna branca, e é rico em fibras solúveis, principalmente a pectina (JANEIRO *et al.*, 2008). Além disso, a casca do maracujá possui em sua composição compostos fenólicos com atividade antioxidante, como é o caso do flavonóide isoorientina (ZERAİK *et al.*, 2012).

A cor amarela, característica da casca do maracujá, deve-se à presença de carotenos e pró-vitaminas A. Xantofilas, geralmente sensíveis ao oxigênio, ao calor e à luz. Treze carotenóides foram identificados no maracujá, sendo o  $\beta$ -caroteno o composto predominante (SILVA; MERCADANTE, 2002), que por sua vez confere apelo visual aos sucos e é importante para a atividade antioxidante.

Os carotenoides são amplamente considerados inibidores eficazes de espécies ativas, em comparação com o oxigênio singlete e os radicais peroxila (BEUTNER *et al.*, 2001). A interação dos carotenoides com o  $O_2$  depende muito da interação física que envolve a transferência direta de energia entre as duas moléculas. A energia do oxigênio molecular singlete é transferida para a molécula de carotenoide para produzir o oxigênio do estado fundamental e o caroteno excitado.

Em vez de produzir novas reações químicas, o carotenoide retorna ao estado fundamental, dissipando sua energia pela interação com o solvente circundante (STAHL; SIES, 2003). A Figura 21 mostra dois compostos presentes na casca do maracujá.

Figura 21 - Estrutura do isolamento em um dos antioxidantes presentes na casca do maracujá



**Fonte: Autor**

Fonte: elaborada pelo autor (2020).

Como os carotenoides permanecem intactos durante a interação com o  $O_2$ , eles podem ser reutilizados várias vezes em ciclos de inibição de radicais de oxigênio singlete. Entre os vários carotenoides, as xantofilas têm se mostrado inibidores eficazes do oxigênio singlete nos processos de oxidação causados por essa espécie (BALTSCHUN *et al.*, 1997).

Além dos constituintes citados, o maracujá possui em sua composição compostos importantes como glicosídeos, fenóis, alcaloides, ácido L-ascórbico, antocianinas, lactonas, óleos voláteis, aminoácidos, carboidratos, enzimas citoplasmáticas e diversos compostos aromáticos (FALEIRO; ALABAMA, 2005).

A uva branca apropriada para a produção de vinho é a da espécie *Vitis vinifera* (que é uma variedade da família *Vitaceae*), nativa da região do Mar Mediterrâneo.

Essa espécie é cultivada há milênios por diversas civilizações, que ampliaram a área de cultivo e permitiram o progresso de diversos tipos dessa uva, também chamada de casta ou linhagem. Hoje temos uma grande variedade de tipos de *Vitis vinifera*.

A *Chardonnay* é uma das castas francesas de maior sucesso. Foi graças aos famosos vinhos brancos da Borgonha que obteve o reconhecimento de excelência para os consumidores (MAGALHÃES *et al.*, 2008). No Novo Mundo, foi consagrada na Califórnia, Austrália, Chile, Argentina, África do Sul, Nova Zelândia, Brasil e muitos outros lugares. *Chardonnay* é o resultado de um cruzamento natural entre as uvas *Pinot Noir* e *Gouais Blanc*, e seu nome é o mesmo de uma comuna próxima a Uchizy,

na região de Mâcon, ao sul da Borgonha. A uva é reconhecida desde o século 16, quando foi plantada no extremo sul da Borgonha, em Champagne.

Quanto ao seu perfil enológico, a casta *Chardonnay* é bastante eclética, podendo ser utilizada para a produção tanto de vinhos brancos secos quanto corados ou mesmo espumantes (MAGALHÃES *et al.*, 2008). Os vinhos *Chardonnay* caracterizam-se por uma elevada acidez que lhes confere equilíbrio e estrutura e depende aromáticamente da forma como são vinificados. Se armazenados em madeira adquirem um perfil varietal complexo, com predominância de nozes, frutas exóticas e manteiga, quando os aromas mais mineral e de maçã verde se destacam nos tanques de aço inoxidável (MAGALHÃES *et al.*, 2008).

O bagaço consiste principalmente de cascas e sementes e se torna um problema ambiental para ser resolvido tanto pela grande quantidade de restos produzida (16% dos frutos processados totais) quanto pela velocidade com que se deteriora e passa a apresentar propriedades prejudiciais ao meio ambiente, como baixo pH e altos níveis de compostos fenólicos, antibacterianos e fitotóxicos que resistem à biodegradação (BUSTAMANTE *et al.*, 2008).

O bagaço é o principal subproduto da vinificação e é caracterizado não apenas pelo seu suor alcoólico e tartárico, mas também por sua composição nutricional e funcional, que promove seu uso como matéria-prima para o processo de novos produtos de interesse industrial.

O bagaço é resultado da prensagem de massas de vinho, caule, ardósia e compostos de uva. O Regulamento (CE) nº 1493/1999 do Conselho da União Europeia de 17 de maio de 1999 (UNIÃO EUROPEIA, 1999) o define como o resíduo da prensagem de uvas frescas, fermentadas ou não.

Dependendo da tecnologia usada na vinificação, o bagaço pode ser de dois tipos:

1- Bagaço suave ou fresco - não fermenta com muita coisa, porque é essencialmente um líquido doce e sem álcool. Antes de se destilar o branco Marc, é importante permitir que ele transforme o açúcar em álcool (PATO, 1988).

2- Bagaço vermelho ou fermentado - vem da vinificação já macerado. O armazenamento é feito de forma fechada e o bagaço fica em contato com as partes sólidas da uva que, após pressionadas, liberam uma certa quantidade de vinho e, conseqüentemente, de álcool (PATO, 1988).

O engaço é formado pela armação do cacho da uva que carrega a fruta e representa de 3 a 7% do peso total do cacho. Trata-se da matéria-prima mais pobre e mais fácil de se desvalorizar, e contém alta concentração de tanino, que, uma vez esmagado, apresenta gosto duro e adstringente. É aconselhável que o tanino não seja incorporado ao vinho e que as uvas sejam desengaçadas antes que sejam armazenadas nos tanques de fermentação (FERRARI, 2010).

O folhelho é definido como essencialmente composto pelas películas das uvas após ter sido desidratado e separado das sementes e caules.

A ardósia é usada principalmente para alimentação animal, como combustível e para obter pigmentos naturais (ainda pouco usados devido à baixa potência do processo), podendo ser usada como fertilizante orgânico.

A grainha representa de 20% a 25% do peso do bagaço molhado e cerca de 40% do bagaço fortemente pressionado e desengaçado (BERARDINI *et al.*, 2005). Corresponde a 3% do peso das uvas (SILVA *et al.*, 2002). Uma vez individualizadas, secas e convenientemente limpas, as sementes podem ser usadas para extração de óleo. Embora o arbusto tenha quantidade de gordura entre 14% e 20%, seu rendimento de petróleo é de apenas 10% a 11%, podendo exceder os 15% com o emprego de tecnologias modernas (BERARDINI *et al.*, 2005). Elas também podem ser usadas como fonte de alimentação de animais e fertilizantes, e na extração de taninos para as indústrias enológica e farmacêutica (FERREIRA; FERREIRA; FONTES, 2010).

Dentro dos subprodutos do bagaço encontram-se as proteínas (IGATUBURCE *et al.*, 1991), os taninos, os extratos aromáticos, o etanol e a lignina (LITCHEV *et al.*, 1986 *apud* BOURZEIX; ESCUDIER; MOURGUES, 1998).

A composição química do bagaço pode variar muito em função de vários fatores, como o tipo de bagaço, a forma como é feito, a natureza da variedade. Consiste principalmente em 60%-70% de água, vinho e fermento (a depender da prensagem). São substâncias encontradas dentro do vinho: álcoois (principalmente etanol, metanol, glicerina e álcoois superiores); aldeídos; ésteres, ácidos voláteis, polifenóis, taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar (IGATUBURCE *et al.*, 1991). Devido à rica composição em fibras e compostos fenólicos, o bagaço era utilizado como pasto para a pecuária. Segundo Santos (2014), constatou-se que a silagem de uva juntamente com o milho oferecido aos bovinos

como forragem promoveu um aumento na atividade antioxidante do leite e não reduziu a produção de leite.

Outro estudo, feito por Xu, Chen e Hu (2005), mostrou a videira como uma benção para combustíveis renováveis por possuir matéria orgânica com alto nível de potência (lignina, celulose, hemicelulose).

Pesquisas também demonstraram bom desempenho antioxidante da farinha de carvão de uva branca utilizada como ingrediente no preparo de barras de cereais, o que permitiu a formulação de um produto integral com características de alimentos ricos em fibras, com resultado positivo em testes de análises sensoriais nos atributos como cor, odor, sabor e textura de barras de cereais (BALESTRO; SANDRI; FONTANA, 2011).

O bagaço de uva também apresentou efeitos positivos no crescimento de *Lactobacillus acidophilus* nos estudos de Hervert-Hernández *et al.* (2009), achado indicativo de sua aplicabilidade no preparo de probióticos, podendo ainda apresentar os efeitos benéficos das fibras e fenólicos presentes.

Pesquisas apontam que, para além do aproveitamento da casca contida no bagaço, também é possível extrair o óleo contido no caroço da uva, que apresenta, em média, 40% de lignina, 12% de proteína e de 9,5% a 14,5% de extrato etéreo (gordura bruta) seco (SPANGHERO; SALEM; ROBINSON, 2009).

No tocante à composição química do caule, segundo Ping *et al.* (2011), trata-se de material lignocelulósico, no qual o componente majoritário é a celulose (36%), seguido pela lignina (34%), a hemicelulose (24%) e taninos condensados (6%).

São polímeros flavan-3-ol incolores que, quando submetidos a aquecimento e hidrólise ácida, liberam unidades de antocianinas, pigmentos responsáveis pela coloração vermelha a roxa (SUN; SPRANGER, 2005).

Esse resíduo pode funcionar como boa fonte de fibra alimentar antioxidante equivalente a 50 mg de vitamina E (SAURA-CALIXTO, 1998). Também pode ser empregado como base de um “composto” ou como matéria-prima para a indústria de papel (devido ao seu alto teor de celulose), materiais de construção, esterco, e ainda para obter proteína vegetal. O poder calorífico dos caules está na faixa de 2.000 a 2.500 calorias/kg, e o seu uso como combustível é absolutamente viável.

Ao contrário do bagaço, que pode ser triturado e utilizado como ingrediente na ração animal, o caule não pode ter a mesma aplicação devido à sua composição e alto teor de tanino, o que o torna impróprio para uso como alimento alternativo.

A composição química do xisto contém principalmente celulose, que representa entre 20% e 27% do todo, seguida por proteínas (10%-15,6%), umidade (2%-10%), substâncias gordurosas (5,2%-7,8%), materiais minerais (2,7%- 8,9%), materiais digestíveis nitrogenados (3,3%-3,9%) e finalmente taninos (0,2%-0,6%). Eles têm valor nutricional de 43-54 cal/100 kg (COSTA, 1983; MANCIN; SOUZA; MELO, [2002]).

O xisto é utilizado basicamente para ração animal, como combustível e para a extração de pigmentos naturais (ainda pouco aproveitado nesse campo devido ao baixo desempenho da operação), e pode ser utilizado como fertilizante.

A composição química dos espermatozoides é representada principalmente por celulose (30%-33%), seguida por substâncias gordurosas (14%-20%), pentoses (9%-12%), substâncias empobrecidas (9%-10%) e umidade (7%-9%), taninos (4%-4,5%) e cinzas (2,5%-4%). Sua eficiência calórica torna seu uso como combustível mais econômico, substituindo a nafta ou outros combustíveis caros (BERARDINI *et al.*, 2005).

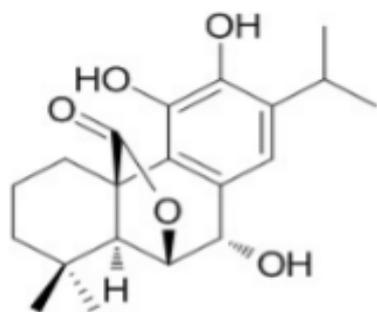
O objetivo deste estudo é, portanto, adquirir um melhor conhecimento da composição química dos caules de uva e extratos de bagaço e avaliar sua utilização para a produção de aditivos antioxidantes e anticorrosivos a fim de dar um objetivo e criar. agregar valor e contribuir para a preservação do meio ambiente.

O alecrim (*Rosemarinus officinalis L.*) é uma erva aromática e versátil, que além de ser usado como aromatizante de víveres, também é conhecido por sua potente atividade antioxidante (OLUWATUYI; KAATZ; GIBBONS, 2004).

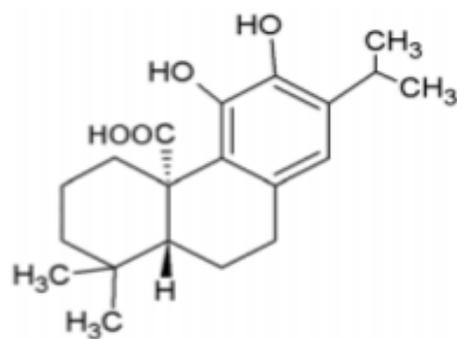
O alecrim é conhecido como uma planta medicinal tradicional por suas propriedades benéficas à saúde, como a ação antimicrobiana, antialérgica e antirreumática. A pesquisa para o uso dos extratos de alecrim como antioxidante iniciou a partir da década de 1950, e suas atividades antioxidantes são amplamente relatadas na literatura especializada (RAMÍREZ *et al.*, 2009).

Estudos posteriores relatam que o óleo de alecrim contém vários componentes que podem apresentar propriedades antioxidantes (LIU *et al.*, 2013). Os compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante do alecrim são principalmente diterpenos fenólicos, como carnosol, ácido carnósico, rosmanol, epirosmanol e isorosmanol, como mostrado na Figura 22 (GAD; SAYD, 2015).

Figura 22 - Estrutura de alguns antioxidantes presentes no alecrim



Rosmanol



Ácido carnósico

Fonte: elaborada pelo autor (2020).

No extrato de alecrim foi encontrado um total de 16 compostos fenólicos antioxidantes com características químicas únicas, resumidas de muitos estudos de Berdahl e McKeague (2015).

Os componentes principais dos extratos de alecrim são o ácido carnósico, o carnosol, o ácido rosmarínico e o rosmanol. O rosmanol é um antioxidante potente que tem efeito na inibição da produção do ânion superóxido, bem como no processo de peroxidação lipídica e nas atividades de remoção de radicais livres.

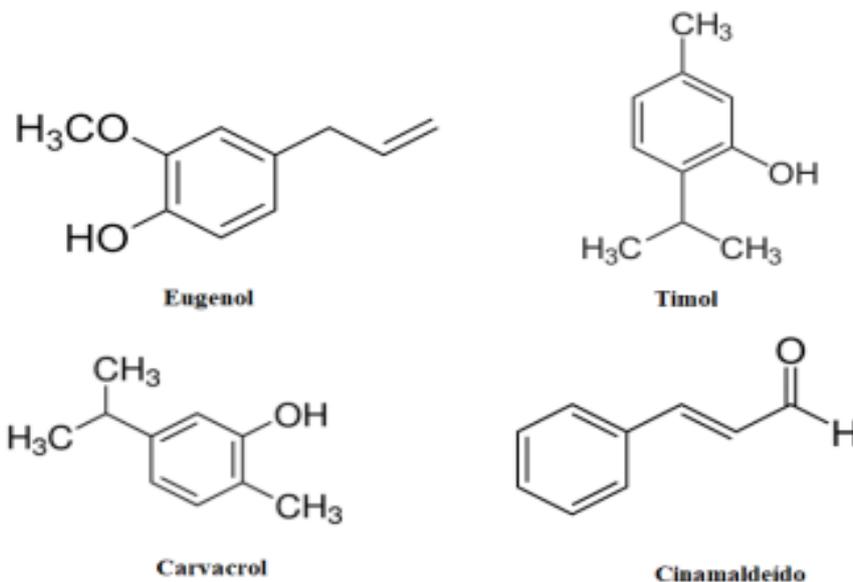
O polifenol, ácido rosmarínico, tem dois anéis aromáticos, cada um com dois grupos de OH que são capazes de doar H e metais quelantes. Hras *et al.* (2000) relataram que o extrato de alecrim exibiu atividade antioxidante superior à do  $\alpha$ -tocoferol.

Os cravos-da-índia (*Syzygium aromaticum*) são botões de flores aromáticas de uma árvore perene de 10 m a 20 m de altura, que pertence à família *Myrtaceae* e é nativa da Índia, Indonésia, Zanzibar, Maurício e Ceilão (CHAIEB *et al.*, 2007). Os cravos-da-índia têm em sua composição 10% de óleo não volátil e saponificável, de 15% a 20% de óleo essencial (óleo volátil e não saponificável), de 6% a 7% de extrato não essencial (incluindo, entre outros, etil caproato, metil caprilato e metil estearato) e 13% de taninos, além de glicosídeos (como glicosídeos de acetofenona) e flavonóis (PARTHASARATHY; CHEMPAKAM; ZACHARIAH, 2008; PATHAK *et al.*, 2004).

Muitos compostos bioativos com potencial antioxidante têm sido identificados no cravo-da-índia, cujos principais componentes são os fenilpropanoides de óleos essenciais como eugenol, acetato de eugenol, carvacrol, timol e

cinamaldeído. As estruturas de alguns desses componentes são mostradas na Figura 23.

Figura 23 - Estrutura de alguns dos antioxidantes presentes no cravo



Fonte: elaborada pelo autor (2020).

O cravo também contém substâncias bioativas não voláteis, como esteróis, flavonoides, taninos, ácidos fenólicos e triterpenos (BREWER, 2011; CHARLES, 2012). As análises cromatográficas de seu óleo essencial mostraram cerca de 36 componentes, sendo os principais componentes o eugenol (88,58%), o acetato de eugenila (5,62%) e o β-cariofileno (1,38%) (CHAIEB *et al.*, 2007).

O óleo de cravo é conhecido por ter propriedades antioxidantes notáveis devido ao conteúdo significativo do composto fenólico eugenol (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; 4-alil-2-metoxifenol) (OGATA *et al.*, 2000). Os compostos fenólicos são um dos principais grupos de compostos que atuam como antioxidantes primários de radicais livres

Os polifenóis vegetais são multifuncionais, pois podem atuar como agentes redutores singlete, doadores de hidrogênio e eliminadores de oxigênio. Alguns polifenóis são eficazes como antioxidantes, capazes de atuar como quelantes de íons de metais de transição, podendo induzir a oxidação por reações do tipo Fenton, no estado livre (GÜLÇIN, 2011).

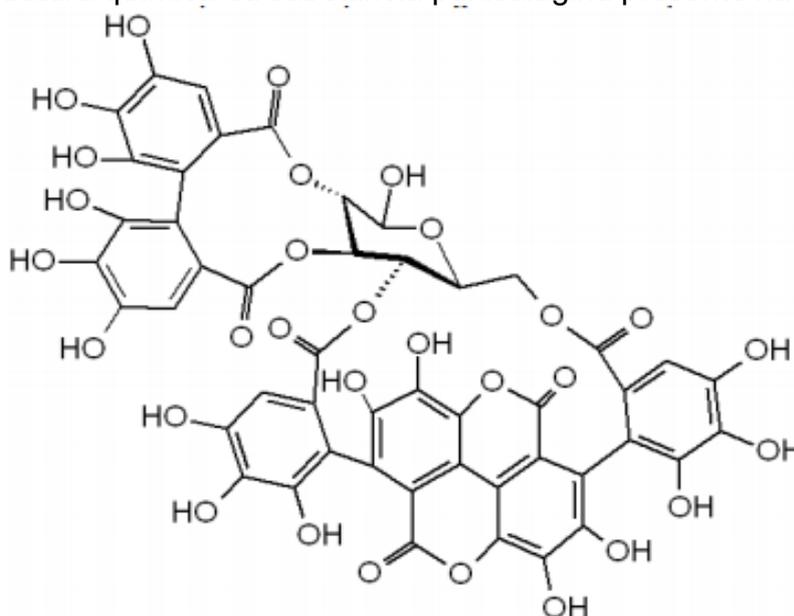
A romã (*Punica granatum L.*) é o fruto de um arbusto grande, com folhagem caducifólia e bela, pertencente à família *Punicaceae*, divisão *Magnoliophyta*, classe *Magnoliopsida* e ordem *Myrtales*. A romã é nativa da Ásia subtropical e está aclimatada à região mediterrânea (SARKHOSH *et al.*, 2006). Atualmente a romã é

cultivada em regiões de clima quente, pois necessita de altas temperaturas durante todo o período de frutificação.

A casca da romã equivale a cerca de 60% do peso da fruta e é considerada como resíduo, mas pode ser uma fonte potencial de antioxidantes, como fenóis, flavonoides, e também possui atividade antibacteriana e antifúngica (LANSKY; NEWMAN, 2007). A casca da romã possui maior teor fenólico e atividade antioxidante em relação à polpa, tendo também maior ação antioxidante em relação à flor, folha e semente do fruto (LI *et al.*, 2006).

Esse aumento da atividade antioxidante é devido à presença de vários taninos, flavonoides, alcaloides e ácidos orgânicos, como o ácido gálico (AMAKURA *et al.*, 2000). Os taninos que possuem atividades antioxidantes presentes na romã são apunicalina, punicalagina (Figura 24), pedunculagina e casuarinina (GIL *et al.*, 2000). Além disso, apresentam diversos flavonoides, como catequina, epicatequina, epigallocatequina, flavan-3-ol, Kaempferol, luteolina, naringina, pelargonidina. Prodelfindin, quercetina e rutina, que têm forte ação antioxidante, também foram encontrados em extratos de casca de romã (LANSKY; NEWMAN, 2007; MALVIYA *et al.*, 2014).

Figura 24 - Estrutura química da substância punicalagina presente na romã



Fonte: elaborada pelo autor (2020).

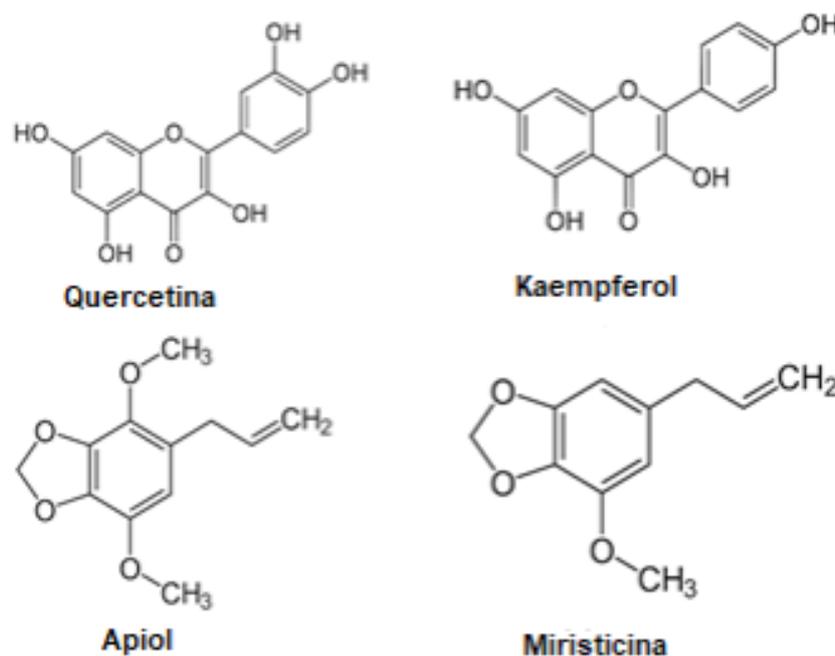
A salsa (*Petroselinum crispum*) pertence à família *Apiaceae* e tem sido utilizada como ingrediente alimentar, farmacêutico, de perfumaria e cosmético

(POPOVIĆ *et al.*, 2007). O nome *Petroselinum* vem da palavra grega “petros” que significa “pedra” e se refere ao hábito da planta de crescer em locais rochosos (MOR; SAHINDOKUYUCU; ERDOGAN, 2010). Fejes *et al.* (2000) estudaram o perfil fitoquímico da salsa e revelaram a presença de várias classes de polifenóis, em especial os flavonoides, que são os compostos dominantes dessa planta.

Os flavonoides apigenina, cosmosina, hidrato de oximetileno e celulose lipídica foram detectados no extrato aquoso de *Petroselinum*. Os compostos fenólicos são amplamente distribuídos no reino vegetal e são derivados principalmente da fenilalanina pela via de formação do fenilpropanoide.

Esses compostos funcionam naturalmente como metabólitos secundários para proteger as plantas contra estresses bióticos e abióticos (KESSLER; BALDWIN, 2002). Os principais flavonoides encontrados na salsa são os flavonóis (kaempferol e quercetina) (Figura 25) e as flavonas glicosiladas (apigenina e luteolina).

Figura 25 - Estrutura química de certos antioxidantes presentes na salsa



Fonte: elaborada pelo autor (2020).

Kaempferol e quercetina, que pertencem ao grupo dos flavonóis, possuem uma ampla gama de efeitos bioquímicos e farmacológicos, e se acredita que o mecanismo predominante de suas ações biológicas resulte de atividade antioxidante,

inibição enzimática e capacidade de eliminar os radicais livres (GUPTA *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2002; POTAPOVICH; KOSTYUK, 2003).

Portanto, acredita-se que o efeito protetor da salsa ocorra devido aos seus constituintes flavonoides e o teor desses compostos na salsa é de cerca de 100 mg/100 g de peso úmido.

As sementes de salsa produzem uma grande quantidade de óleo essencial, embora a raiz e a folha também o façam, mas apenas em menor volume. As combinações miridish e apiol são os dois principais componentes do óleo essencial *Petroselinum crispum*, responsáveis por sua atividade antioxidante (ZHENG; WANG, 2001).

Farzaei *et al.* (2013) identificaram a presença de compostos, tais como  $\alpha$ -pênis, sabineno,  $\beta$ -pênis,  $p$ -eneno,  $\beta$ -felland,  $\gamma$ -terpineno, miristicina, elemicina, 1-Alil-2,3,4,5-tetrametoxibenzeno, carotol, eugenol e apiol no óleo essencial de semente de salsa.

A espécie *Carica papaya L.* é o mamoeiro mais cultivado do mundo, tendo sido descoberto pelos espanhóis no Panamá. É uma das árvores frutíferas mais comuns em quase todos os países tropicais, amplamente conhecida no Oriente já no século XVIII e agora cultivada principalmente na Índia, Sirilanka, Malásia e outros países asiáticos, e também nos países da América do Sul, América Central e Antilhas, além da África Tropical, Havaí e Austrália. É utilizada para abastecer os mercados locais e os que se destinam à exportação de frutas frescas e também como fonte de papaína, uma enzima proteolítica com ação semelhante à da tripsina e da pepsina, bastante atuante na indústria têxtil, farmacêutica, alimentícia e cosmética (COSTA, 1983; MANCIN; SOUZA; MELO, [2002]).

O mamão é consumido principalmente in natura, mas tem diversos usos como produto processado. Na industrialização, o fruto maduro compreende principalmente a conservação da polpa, matéria-prima para a produção do néctar, sendo as sementes negligenciadas (OLUWATUYI; KAATZ; GIBBONS, 2004; VIANA, 2009). Compostos fenólicos como os ácidos cafeico, ferúlico e  $p$ -cumárico estão presentes nas estruturas das sementes de mamão, principalmente na sarcotesta, que é o filme gelatinoso que protege as sementes e contém maior concentração de fenóis em relação às estruturas (DIAS *et al.*, 2015).

A ação inibitória de diferentes partes do mamão papaia (folhas, sementes, interior e casca) sobre a corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$  foi estudada

por Okafor e Ebenso (2007) por meio de ensaios de vibração. Nesse estudo, as partes de papaia foram secas a 50 °C e trituradas para obtenção de um pó. Em seguida, 4 g do pó de cada uma das partes foram colocados em 1 L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> para obtenção dos extratos.

A solução resultante foi armazenada por 24 horas, filtrada e pressionada. A eficiência de inibição (EI) dos extratos da cobertura de parte do mamão seguiu a seguinte tendência: folhas > sementes > interior > touros. A EI aumentou com a concentração dos extratos e diminuiu com a temperatura. E a fitoquímica na superfície metálica foi proposta como mecanismo de inibição dos extratos. Os dados experimentais estão em conformidade com as isotermas de Langmuir e Temkin.

O extrato aquoso de folhas de mamão, um inibidor do aço carbono, também foi estudado em meio aquoso neutro contendo Cl<sup>-</sup>, que simula um meio presente em sistemas aquáticos, com a ausência e presença de íons Zn<sup>2+</sup>. Esse extrato é preparado colocando 10 g das folhas trituradas em 100 ml de água bidestilada. Os autores concluíram que existe um efeito sinérgico do extrato e dos íons Zn<sup>2+</sup> (KAVITHA; MANJULA; ANANDHA KUMAR, 2014).

O processamento de alimentos gera subprodutos e resíduos ricos em compostos fenólicos que podem fornecer uma fonte natural e disponível de compostos antioxidantes. Dai e Mumper (2010) sabem que o desempenho da extração química depende da natureza dos solventes, do tempo e da temperatura de extração, da proporção amostra/solvente, bem como da composição química e das características físicas das amostras.

Ao se investigar a ação inibitória de 2 extratos de sementes de mamão sobre a corrosão do aço carbono 1020 em uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, um extrato foi obtido mediante a submissão a temperaturas mais elevadas que as adjacentes e o extrato ácido foi obtido à temperatura ambiente. Dois procedimentos de extração foram realizados para observar a influência da temperatura e do pH na extração de biocomponentes com ação anticorrosiva. Esse estudo foi realizado mediante a aplicação de medidas de curvas polares dinâmicas de potência, medidas de impedância eletroquímica, testes gravimétricos, análise de memória de superfície por microscopia eletrônica de varredura e análise dos extratos sobre o conteúdo fenólico total.

Devido à alta demanda por inibidores e as preocupações atuais com o meio ambiente, os estudos começaram a apresentar como alternativa os inibidores

ecológicos (verdes) produzidos a partir de frutas, vegetais e outras matérias-primas naturais.

Os extratos de plantas como o cominho preto, o feijão, a camomila e o mel de acácia, assim como o extrato de raiz-forte (uma raiz vegetal semelhante ao rabanete) foram testados como inibidores de corrosão. Os estudos são geralmente realizados em instituições de ensino que atuam nas áreas de química, biotecnologia e alimentos.

Observa-se, a partir dos estudos relatados na literatura, que há uma tendência de desenvolvimento de pesquisas voltadas para a produção de inibidores verdes, diferentes fontes naturais que apresentam características antioxidantes em suas composições. Entre os antioxidantes, destacam-se os flavonoides.

Em 1930, o vencedor do Prêmio Nobel, Szent-Gyorgy, isolou o citrino, um flavonoide, da casca de limão. Essa classe de produtos naturais foi originalmente chamada de vitamina P, e mais tarde também foi conhecida como vitamina C<sub>2</sub>, pois algumas substâncias a ela pertencentes tinham propriedades semelhantes às da vitamina C. No entanto, essa classificação foi descontinuada em 1950, pela não confirmação dessas substâncias na forma de vitaminas (MARTÍNEZ-FLÓREZ *et al.*, 2002).

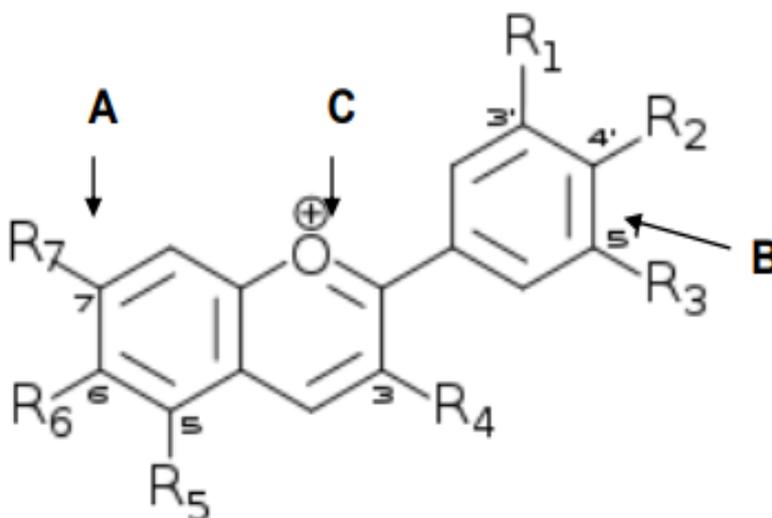
Os flavonoides, um grupo de pigmentos naturais com várias estruturas fenólicas, podem ser definidos como uma classe de metabólitos vegetais secundários derivados da condensação de uma molécula de ácido cinâmico com três grupos malonil-CoA. Essas substâncias participam da fotossíntese, catalisando o transporte de elétrons (MARTÍNEZ-FLÓREZ *et al.*, 2002).

São mais de 4 mil flavonoides, que se diferenciam em suas atividades bioquímicas e farmacológicas apresentando ação antioxidante, anti-inflamatória, antialérgica, antiviral e anticancerígena. Nas hortaliças, os flavonoides também inibem a atuação de substâncias tóxicas e produzem pigmentos e protetores de luz (SILVA; MERCADANTE, 2002).

Frutas cítricas, como o limão e a laranja, são as principais fontes de flavonoides ou bioflavonoides. Frutas como a cereja, a uva, a ameixa, a pera, a maçã e o mamão também são ótimas fontes de flavonoides, encontrados em maior quantidade na polpa do que no suco. Pimentão verde, brócolis, repolho roxo, cebola e tomate também são excelentes fontes de bioflavonoides (SILVA; MERCADANTE, 2002).

Os flavonoides são compostos de baixo peso molecular, com uma estrutura C6-C3-C6 básica (dois anéis fenil, A e B, conectados por um anel pirano, C), conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Estrutura base dos flavonóides



Fonte: Silva e Mercadante (2002).

Os flavonoides formam 14 classes, que variam de acordo com a substituição e o grau de desoxidação no anel C. Eles também variam dentro de uma mesma classe, dependendo das substituições dos anéis A e B (SILVA; MERCADANTE, 2002).

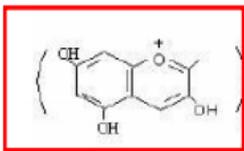
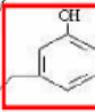
Dentro do grupo de substâncias conhecidas como flavonoides estão as antocianinas, componentes de frutas e vegetais escuros, com alta concentração na

casca de uvas escuras (DOWNHAM; COLLINS, 2000). Devido às suas propriedades antioxidantes, essas substâncias desempenham um papel importante na prevenção ou no retardo de várias doenças (MARTÍNEZ-FLÓREZ *et al.*, 2002).

Elas podem ser encontradas nas cores do vermelho ao azul, incluindo tons de roxo. Muitas frutas, vegetais, folhas e flores devem sua cor a esses pigmentos, que se distribuem nos vacúolos celulares. Os flavonoides são importantes pelo papel que desempenham na copigmentação das antocianinas e são pigmentos brancos ou amarelos claros encontrados nesses alimentos.

A Figura 27 mostra a estrutura do cátion flavílio e as possíveis estruturas do anel B produzidas pelas diferentes antocianinas. Vários alimentos também estão representados com as citadas antocianinas, que enfatizam a estrutura da cianidina nos extratos de repolho roxo investigados nesse trabalho.

Figura 27 – Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas

Estrutura do cátion flavilium	Estrutura do Anel B	Nome	Encontrado em
		Pelargonidina	Morango, amora vermelha, bananeira.
		Cianidina	Jaboticaba, figo, ecrója, uva, cecou, ameixa, jambolão, amora, repolho roxo
		Delfinidina	Berinjela, romã e maracujá.
		Malvidina	Uva, feijão.
		Peonidina	Uva, cereja.
		Petunidina	Frutas Diversas, petúlias.

Fonte: BOBBIO e BOBBIO (1995)

Fonte: Bobbio e Bobbio (1995).

O extrato de casca de banana (*Musa AAB de Silver Subgrupo*) como inibidor de corrosão de aço carbono 1020 verde em ácido clorídrico 1 Mol é a liga metálica mais usada no setor industrial e sua corrosão causa problemas em várias

atividades (KOCH *et al.*, 2016). O mecanismo de proteção de metal com inibidores consiste na formação de uma barreira na superfície do material, evitando ou atrasando as reações de oxidação, tornando o veículo menos agressivo ao metal (SINGH *et al.* 2016).

De acordo com Raja e Sethuramam (2008) e Schultz e Allison (1979), os inibidores mais sintéticos são tóxicos e apresentam riscos ambientais e de saúde. Portanto, as investigações foram realizadas para o desenvolvimento de inibidores extraídos de produtos naturais (LAUREANO *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2019). Extratos e resíduos vegetais, chamados de inundações "verdes", estão disponíveis e são alternativas renováveis que podem ser extraídas de procedimentos simples e de baixo custo (KUMAR, 2016; LAUREANO *et al.*, 2017).

Extratos de inibição eficiente contêm um longo composto bioativo com longas cadeias alifáticas com heteroátomos (N, S, O) que têm pares de elétrons disponíveis para amarrar a superfície do metal da adsorção. As moléculas foram encontradas no extrato da casca de banana, em galocateche e catequina, contendo essas estruturas químicas (ABDEL-GABER *et al.*, 2006a; CASALETTO *et al.*, 2018; Ji *et al.*, 2015).

Ji *et al.* (2015) e Casaletto *et al.* (2018) avaliaram a casca de banana (*Musa AAB de Silver Subgrupo*) como inibidor de corrosão de açúcar ácido, em diferentes graus de maturação. Em seus achados, a pele verde apareceu com até 78% de eficiência de inibição entre 100 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a casca de banana, responsável pela maioria dos resíduos após o consumo de frutas, apresentou eficiência de até 75%.

No Brasil, a banana é a segunda fruta mais produzida, com um aumento de 117.643 toneladas entre 2015 e 2016 (LIAO *et al.*, 2018; SENTHILVADIVU; ASWINI; KUMAR, 2017) com rendimento entre 47% m/m e 50% de m/m da fruta (SILVA *et al.*, 2009; SINGH; SINGH; QURASHI, 2013). Portanto, é válido concluir que, com o crescimento da produção de frutos no Brasil, uma grande quantidade de resíduos será gerada.

Os extratos de folhas de margosa (*Azadirachta indica*), dos frutos de melão-de-são-caetano (*Momordica charantia*), foram testados como inibidores da corrosão do aço carbono em água de refrigeração em solução aquosa de NaCl a 3%, e sua eficiência foi comparada com o Hidroxi Difosfato (HEDP - sigla em inglês para *HydroxyEthylidene DiPhosphonate*), o inibidor mais empregado nesse meio. A partir

dos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, os autores mostraram o aumento da eficiência de inibição (EI) com a concentração do inibidor. No entanto, esses resultados foram menos efetivos se comparados com aqueles obtidos com HEDP em torno de 93%, tendo sido encontrada uma EI máxima de 86% para o extrato de folhas de margosa (QURAISHI; FAROOQI; SAINI, 1999).

Segundo Gomes (1999), extratos aquosos e etanólicos das cascas de manga e abacate e das folhas de repolho apresentaram um bom efeito inibidor para o aço carbono 1020, em meio contendo ácido sulfúrico. Os resultados obtidos mediante o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica indicam que o mecanismo de inibição ocorre por intermédio da adsorção das moléculas inibidoras, unidas com o íon  $Fe^{+2}$ , na superfície do metal. Essa adsorção faz com que a carga na superfície metálica seja reduzida, diminuindo a capacitância da dupla camada elétrica. O extrato que apresentou a melhor eficiência inibidora foi o da casca de manga, com 91% em 15 minutos de imersão. É importante destacar que a eficiência inibidora diminuiu com o tempo em aproximadamente 10% para os três extratos estudados, mostrando com isso uma diminuição da sua estabilidade. Esse fato requer um estudo mais aprofundado, pois um inibidor deve apresentar alta eficiência inibidora e estabilidade ao longo do tempo.

A pimenta preta, fonte do alcaloide piperina, foi estudada como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Raja e Sethuramam (2008) fizeram uma extração ácida para retirar os componentes com caráter básico da pimenta preta. O extrato resultante apresentou uma eficiência de 90% para a concentração máxima de 20 ppm, enquanto com a concentração de 4 ppm obteve-se uma eficiência de 68%. Esses valores revelaram-se os melhores resultados de eficiência encontrados na literatura para uma concentração tão baixa. Os autores atribuíram essa eficiência na inibição da corrosão principalmente à presença dos constituintes alcaloides e de outros constituintes tais como amido, proteína e terpenoides, que podem sinergicamente contribuir na formação de um filme mais protetor sobre a superfície metálica. Torres (2008), em sua dissertação de mestrado, estudou extratos aquosos de coentro e borra de café como inibidores de corrosão do aço carbono 1020 em meio de NaCl a 70.000 ppm e em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ Mol L}^{-1}$ . Os resultados de perda de massa em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , encontrados na ausência e presença de 400 ppm dos extratos borra de café e coentro obtidos por decocção, mostraram uma eficiência de 97% e 95%, respectivamente,

para 24 horas de imersão. No extrato de borra de café houve uma diminuição da eficiência para o tempo de 72 horas de imersão que foi de 80%, mostrando que a estabilidade do extrato pode ser comprometida com o tempo. Os extratos de borra de café e coentro foram obtidos pelos métodos de extração, decocção e infusão. No seu estudo, os extratos obtidos pelo método de decocção apresentaram melhores resultados em quase todos os ensaios realizados para os produtos naturais. Inclusive, sob a avaliação das medidas de impedância eletroquímica, esse extrato mostrou maior estabilidade com o tempo. Extratos vegetais são vistos como uma fonte incrivelmente rica de compostos químicos naturalmente sintetizados, que podem ser extraídos por um procedimento simples e de baixo custo (ABDEL-GABER *et al.*, 2006a). Com esse pensamento em mente, LI *et al.* (2005) extraíram o alcaloide berberina da planta *Coptis chinensis* para testar sua eficiência como inibidor de corrosão do aço carbono utilizando ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  como meio corrosivo. Nos ensaios de perda de massa, a berberina apresentou eficiência de aproximadamente 98% para a concentração máxima estudada de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . As curvas de polarização indicaram que tanto o processo anódico quanto o catódico podem ser inibidos com concentrações de berberina maiores que  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As medidas de impedância foram caracterizadas por um simples arco capacitivo e a resistência de polarização aumentou com o aumento da concentração. Os extratos de folhas (F), sementes (S) e a combinação de folhas e sementes (FS) da planta quebra-pedra (*Phyllanthus amarus*) foram testados como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido utilizando as técnicas de perda de massa e gasometria, esta última para medir a quantidade de hidrogênio desprendido com o tempo. Os meios corrosivos utilizados foram os ácidos clorídrico e sulfúrico, com concentrações iguais a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \text{ Mol L}^{-1}$ . Comparando a eficiência máxima dos extratos analisados observou-se a seguinte ordem:  $F > FS > S$ , para todos os sistemas nos ensaios de perda de massa. A eficiência obtida para o extrato de folhas foi de 88,6% para o ácido sulfúrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e de 94,1% para o ácido clorídrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  para uma concentração de 4,0 g/L de extrato. Estudos utilizando a gasometria mostraram que a eficiência melhorou com o aumento da temperatura para todos os extratos e para os meios com a concentração de  $5 \text{ mol L}^{-1}$ . Nessa técnica, a eficiência dos extratos seguiu a mesma ordem citada anteriormente e, do mesmo modo, também os extratos se apresentaram mais eficientes na presença do ácido clorídrico do que na do ácido sulfúrico (OKAFOR *et al.*, 2008).

Existe uma quantidade significativa de estudos sendo desenvolvidos nos meios científico, acadêmico e industrial cujos autores se utilizam de produtos naturais como inibidores de corrosão, a maior parte deles referindo-se à corrosão do aço carbono, por se tratar de material muito usado na engenharia devido às características que apresenta: baixo custo, boa propriedade mecânica e disponibilidade (LI *et al.*, 2005). Além dos trabalhos já citados, estudos sobre a corrosão de outros materiais podem ser mencionados, como por exemplo, a corrosão do alumínio 14 utilizando a baunilha como inibidor em meio ácido (EL-ETRE, 2001) e utilizando extratos de talos de figueira-da-índia também em meio ácido (EL-ETRE, 2003); a corrosão do estanho utilizando mel natural e suco de rabanete preto como inibidores em meio aquoso de NaCl a 3% (REDOVNIKOVIC *et al.*, 2008); e a corrosão do aço SX 316 utilizando o extrato de sementes de maracujá em meio ácido (EL-ETRE, 2006). A maior parte dos estudos com inibidores naturais refere-se à corrosão do aço carbono em meio ácido. Além dos trabalhos citados anteriormente, os seguintes trabalhos recentes podem ser destacados: folhas e sementes de fenacho (*Trigonella foenum-graecum*) (NOOR, 2008), cálice das flores de rosela (*Hibiscus sabdariffa*) (OGUZIE, 2008), folhas de pimenta da Guiné (*Piper guinensis*) (EBENSO; EDDY; ODIONGENYI, 2008), cascas de banana (*Musa acuminata*) (EDDY; ODOEMELAM; ODIONGENYI, 2008), sementes de fava-de-santoinácio (*Strychnos nux-vomica*) (DAI; MUMPER, 2010; RAJA; SETHURAMAN, 2009), folhas de *Lasianthera africana* (EDDY *et al.*, 2009), folhas de limão (*Citrus aurantiifolia*) (SARATHA; PRIYA; THILAGAVATHY, 2009), goma da palmeira ráfia (*Raphia hookeri*) (UMOREN; OBOT; OBI-EGBEDI, 2009), folhas de gandarusa (*Justicia gendarussa*) (SATAPATHY *et al.*, 2009), folhas de henna (*Lawsonia inermis*) (OSTOVARI *et al.*, 2009), tremoços (*Lupinus albus L.*) (ABDEL-GABER *et al.*, 2006a), folhas de curry (*Murraya koenigii*) (QURAIISHI *et al.*, 2010; SHARMILA; PREMA; SAHAYARAJ, 2010), folhas de jasmim-de-inverno (*Jasminum nudiflorum Lindl.*) (LI; DENG; FU, 2010), cascas de frutas (laranja, maracujá, manga e caju) (ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010), davana (*Artemisia pallens*) (KALAISELVI *et al.*, 2010), damsissa (*Ambrosia maritime L.*) (ABDEL-GABER *et al.*, 2006b). Nota-se claramente que quase a integralidade dos estudos com inibidores naturais encontrados na literatura referem-se praticamente à corrosão em meio ácido.

A próxima subseção aborda um pouco mais detalhadamente os principais aspectos acerca dos inibidores de corrosão.

## 2.4 Inibidores de corrosão

As famílias químicas de inibidores são muito diferentes e, em sua maioria, protegidas por patentes. Atualmente, há pressão para regulamentar esses produtos. O mercado de hoje exige cada vez mais inibidores de corrosão e incrustação ecologicamente corretos, especialmente em ambientes offshore. Agências ambientais no Reino Unido, Noruega, Dinamarca e Holanda estabeleceram biodegradabilidade, limites de toxicidade marinha e critérios de bioacumulação para inibidores de corrosão e incrustação usados em North Mardo. Portanto, essas medidas e requisitos criam uma forte demanda por inibidores de corrosão ecológicos. A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de inibidores usados na indústria (OSTOVARI *et al.*, 2009; RIOS, 2011; ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010).

Tabela 4 - Exemplos de inibidores e suas funções

Produtos Químicos	Função
Amidas	Inibidores de corrosão
Aminas	Inibidores de corrosão
Sais de Amônio quaternário	Inibidores de corrosão
Sais de Aminas	Inibidores de corrosão
Sais de Amônio quaternário imidazolina	Inibidores de corrosão
Polisulfonato de vinila	Inibidores de incrustação (HTHP)
Ácido fosfônico	Inibidores de incrustação
Fosfonatos	Inibidores de incrustação
Copolímeros de ácido acrílico e sulfonato de vinila	Inibidores de incrustação

Fonte: elaborada pelo autor (2019).

### 2.4.1 Conceitos gerais e classificação dos inibidores

Tomando-se como base o entendimento de Gentil (2011), pode-se definir um inibidor como uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, pode reduzir ou eliminar o ataque de corrosão. Os inibidores de coral são usados em uma ampla variedade de segmentos industriais como medida de proteção contra corrosão em eletrodomésticos, estruturas metálicas,

sistemas de resfriamento, produção de vapor, produção, transporte e armazenamento de óleo e gás.

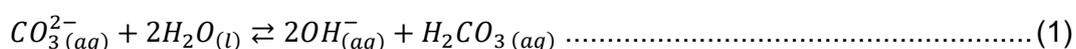
Ao se usar inibidores, alguns fatores devem ser considerados, tais como: as causas da corrosão, o custo dos inibidores e a vida útil dos dispositivos para avaliar a economia de seu uso e, por último, o grau de toxicidade para avaliar os padrões ambientais.

Os inibidores corrosivos atuam formando uma barreira ou filme na superfície do metal e prevenindo ou retardando as reações corrosivas. Pode-se até mesmo modificar o remédio contra corrosão para reduzir a agressividade desse remédio. Existem várias classificações para inibidores de corrosão, incluindo aquelas baseadas na composição e no comportamento. No primeiro caso, classificam-se em inibidores orgânicos ou inorgânicos. E em termos de comportamento, pode-se classificá-los como inibidores anódicos, inibidores catódicos e inibidores de adsorção (MAINIER; SILVA, 2004).

#### 2.4.1.1 Inibidores anódicos

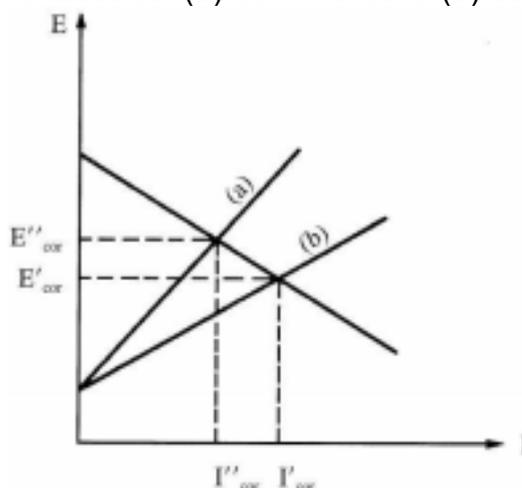
Os inibidores anódicos atuam suprimindo as reações anódicas, isto é, retardando ou prevenindo a reação anódica. Normalmente reagem com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando uma película aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, com a consequente polarização anódica. Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos e boratos são exemplos clássicos de inibidores anódicos. Essas substâncias reagem com os íons metálicos  $M^{n+}$  produzidos no anodo, dando origem a produtos insolúveis que possuem ação protetora na superfície do metal (GENTIL, 2011).

Nos inibidores anódicos, esses produtos insolúveis são quase sempre hidróxidos, resultantes da hidrólise de inibidores como carbonatos, silicatos, entre outros, que produzem íons hidróxido. Pode-se usar como exemplo os carbonatos que têm sua hidrólise com a formação do íon hidroxila, que reage com o íon metálico formado no anodo (MAINIER; SILVA, 2004).



Os inibidores anódicos têm uma concentração crítica para a inibição. Se a concentração do inibidor estiver abaixo dessa concentração crítica, o produto de proteção insolúvel não se forma ao longo de todo o comprimento da superfície a ser protegida e a corrosão localizada ocorre nas áreas desprotegidas. Portanto, a concentração do inibidor deve ser mantida acima do valor crítico, em todas as partes do sistema (GENTIL, 2011). A ação de um inibidor anódico faz com que o potencial de corrosão passe para valores maiores, com diminuição da densidade da corrente de corrosão (Figura 28).

Figura 28 - Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor



Fonte: Gentil (2011).

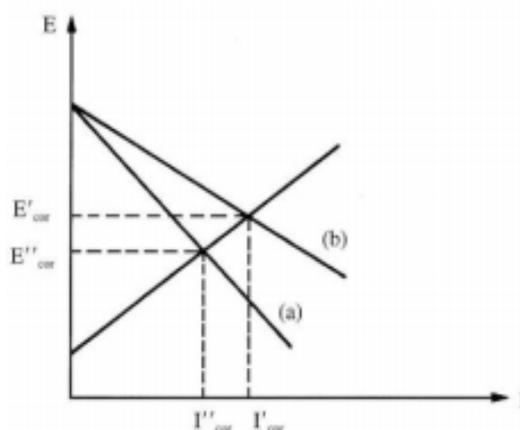
#### 2.4.1.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos atuam suprimindo as reações catódicas. Certas substâncias, a exemplo dos sais de arsênio, atuam como inibidores catódicos, reduzindo a liberação de hidrogênio. Outros exemplos desse tipo de inibidor são os sulfatos de zinco, magnésio e níquel, pois os íons desses metais formam seus

respectivos hidróxidos insolúveis com cinza-hidroxiil -  $Zn(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$  - produzindo precipitação, bloqueando a superfície e interrompendo o processo de corrosão. Os inibidores catódicos atuam realizando a polarização catódica (GENTIL, 2011).

O metal no catodo não se dissolve, mesmo que não esteja completamente coberto, e a corrosão localizada não tem possibilidade de ocorrer nessas áreas específicas. Nesse sentido, os inibidores catódicos, independentemente da concentração usada, são mais seguros do que os inibidores anódicos. A ação de um inibidor catódico (Figura 29) reduz o potencial de corrosão a valores menores, com diminuição da densidade da corrente de corrosão (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; WOLYNEC, 2003).

Figura 29 – Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor



Fonte: Gentil (2011).

#### 2.4.1.3 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção funcionam como filmes protetores na superfície do metal. Algumas substâncias têm a capacidade de formar filmes nas regiões do anodo e do catodo, interferindo na ação eletroquímica. Esse grupo inclui moléculas orgânicas com grupos fortemente polares. Entre as substâncias desse grupo

destacam-se os coloides e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Também podem ser mencionados aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia e tioureias substituídas (GENTIL, 2011).

Várias substâncias mostram potencial para o desenvolvimento de pesquisas que ao mesmo tempo atendam às exigências ambientais e promovam o crescimento econômico. É o caso da juçara (*Euterpe edulis*), palmeira pertencente à Mata Atlântica, no Brasil, amplamente pesquisada pela indústria alimentícia porque seu caule é utilizado para a produção de palmito de boa qualidade para comercialização, com grande demanda no mercado. Além do caule, a palmeira também produz frutos muito semelhantes ao açaí (DIAZ *et al.*, 2008).

A palmeira juçara está atualmente em perigo de extinção devido à prática indistinguível da extração do palmito e à redução efetiva da área que compõe o bioma. A palmeira possui grande potencial para pesquisas em termos ecológicos e econômicos, por isso é necessário propor projetos e ações como forma de evitar a extinção dessa planta e avaliar alternativas tecnológicas para o uso dos frutos. O beneficiamento da fruta da juçara para obtenção da polpa, um dos projetos de recuperação da palma, ainda é uma atividade recente.

Uma das alternativas muito viáveis a ser estudada e praticada seria o aproveitamento e processamento dos frutos da palma juçara, muito semelhantes, em termos de textura, cor, sabor e valor nutricional, ao açaí da espécie de palmeira *Euterpe oleraceae* (SILVA; BARRETTO; SERÔDIO, 2004).

A juçara pertence ao mesmo gênero botânico *Euterpe* que o açaí, e as palmeiras juçara e açaí produzem frutos muito semelhantes entre si em termos de sabor, cor e textura.

Porém, pesquisas mostram que a fruta juçara contém cerca de 4 vezes mais antocianinas (antioxidantes) do que a fruta açaí. Além disso, a fruta juçara também possui 30 vezes mais antocianinas do que o próprio vinho. A Tabela 5 traça uma comparação entre as frutas (FIGUEREDO, 2008).

Tabela 5 - Tabela comparativa entre juçaí<sup>1</sup> e açaí

---

<sup>1</sup> Juçaí é o nome dado ao fruto da palmeira juçara, em muito semelhante ao açaí.

Empresa	Sólidos Totais	Antocianinas <sup>a</sup> (mg/100g)	Atividade antioxidante ( $\mu$ mol/g)
Juçai <sup>b</sup>	14,40	162,06	55,38
Açaí fino <sup>c</sup>	10,4	36	19,9

a - expresso em cianidina-3-glucosídeo; b - polpa do fruto da juçara;

c - polpa do fruto do açaí.

Fonte: elaborada pelo autor (2019).

Em uma comparação nutricional entre juçara e açaí, observou-se que os frutos da juçara apresentam mais ferro (70% a mais), potássio (63% a mais) e pró-vitamina A do que os frutos do açaí. Muitas pesquisas têm se concentrado nesses compostos fenólicos, presentes na casca da uva preta e, conseqüentemente, no vinho tinto. A presença de polifenóis nos vinhos é mais abundante nos tintos do que nos brancos. Os componentes presentes no vinho tinto são conhecidos como poderosos antioxidantes, os já aqui citados flavonoides (TOMEI; SALVADOR, 2007).

Inada *et al.* (2015), em seu trabalho mais recente, traça um comparativo entre os compactadores fenólicos juçara e jabuticaba. A polpa de juçara apresenta um grupo de antocianinas, compostos fenólicos que pertencem ao grupo dos flavonoides, principalmente cianidina-3-rutinoide e cianidina-3-O-glicosídeo, conforme pode ser utilizado na Tabela 6. Os compostos fenólicos estão presentes nos frutos do jedearik superior, incluindo açaí, amora, mirtilo, framboesa e morango.

Tabela 6 - Tabela comparativa de compostos fenólicos entre juçara e jabuticaba

Composto	Juçara		Jaboticaba	
	Fruta inteira	Polpa	Fruta inteira	Polpa
Ácido gálico	28.4±0.1	2.8±0.2	54.3±1.0	21.6±0.3
Cianidina-3-O-glicosídeo	611.4±8.4	4251.8±77.6	2799.4±176.5	4.39±0.0
Cianidina-3-O-rutinosídeo	1951.9±195.6	12552.1±164.5	ND	ND

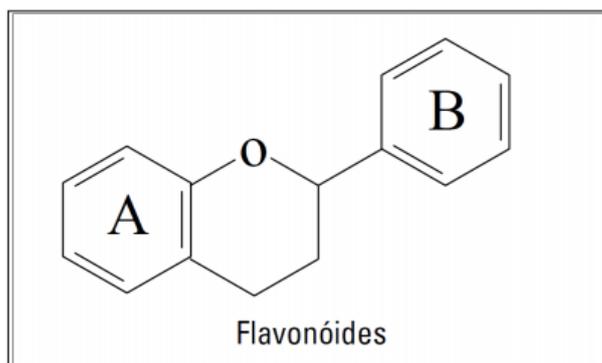
Fonte: elaborada pelo autor (2019).

As antocianinas são de grande importância devido ao seu oxidante em barril. Existem atualmente 20 antocianinas conhecidas, mas apenas 6 delas são encontradas na tecnologia de alimentos: peelgonidina, cianidina, drighinidina, peonidina, petunidina e malvidina. As outros são relativamente raras e são encontradas em flores e folhas (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

O termo antocianina vem do grego anthos, uma flor e kyanos, azul. Eles constituem o maior grupo de pigmentos de origem vegetal. Suas funções vegetais são variadas, atuam como antioxidantes, na proteção contra a ação da luz, como mecanismo de regência e exercendo função biológica. Os pesquisadores descrevem que o *antihocyaninosusum* tem um poderoso poder antioxidante em comparação com os demais antioxidantes. As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonoides, um grupo de escudos naturais com estruturas fenólicas variadas (SCHULTZ, 2008).

Os flavonoides, por sua vez, são compostos químicos com estruturas (Figura 30) de baixo peso molecular. Eles são responsáveis pelo colorido das pessoas e das flores. De acordo com Beecher (2003), mais de 8 mil componentes da família dos flavonoides foram identificados. Esse grande número de compostos teve uma grande variação de combinações de grupos metil e hidroxila como substituintes químicos básicos de flavonoides (SCHULT, 2008).

Figura 30 - Estrutura básica dos flavonóides



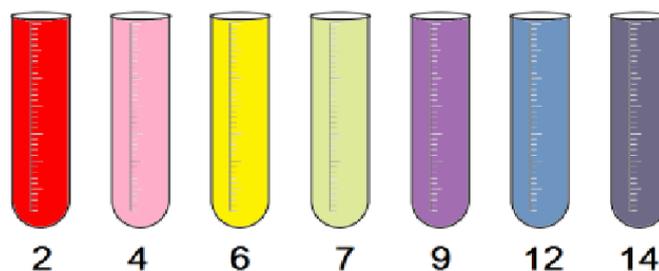
Fonte: Martínez-Flórez *et al.* (2002).

Os flavonoides têm uma estrutura química composta por 2 anéis aromáticos (A e B) unidos por uma cadeia de 3 átomos de carbono que formam um heterociclo contendo oxigênio. Eles são divididos em classes de acordo com sua estrutura molecular (compostos fenólicos). A estrutura básica dos flavonoides abrange estruturas com cerca de 15 carbonos, que se distribuem em 2 anéis aromáticos (ver Figura 30) (MARTÍNEZ-FLÓREZ *et al.*, 2002; VOLP *et al.*, 2008).

As antocianinas fazem parte da composição química de muitas frutas vermelhas e vegetais escuros com alta concentração nas cascas de uvas escuras, amoras, açaí, jabuticaba e frutas juçara. Elas desempenham um papel importante para a manutenção da vida e a preservação do ambiente, pois atuam como antioxidantes poderosos. O espectro de cores (Figura 31) varia de acordo com o valor de pH do meio, do vermelho ao azul, e também aparece como uma mistura de cores com tons roxos (BEECHER, 2003).

Figura 31 - Espectro de cores em soluções de antocianinas, variando o pH do meio

### Escala de cores em função do pH

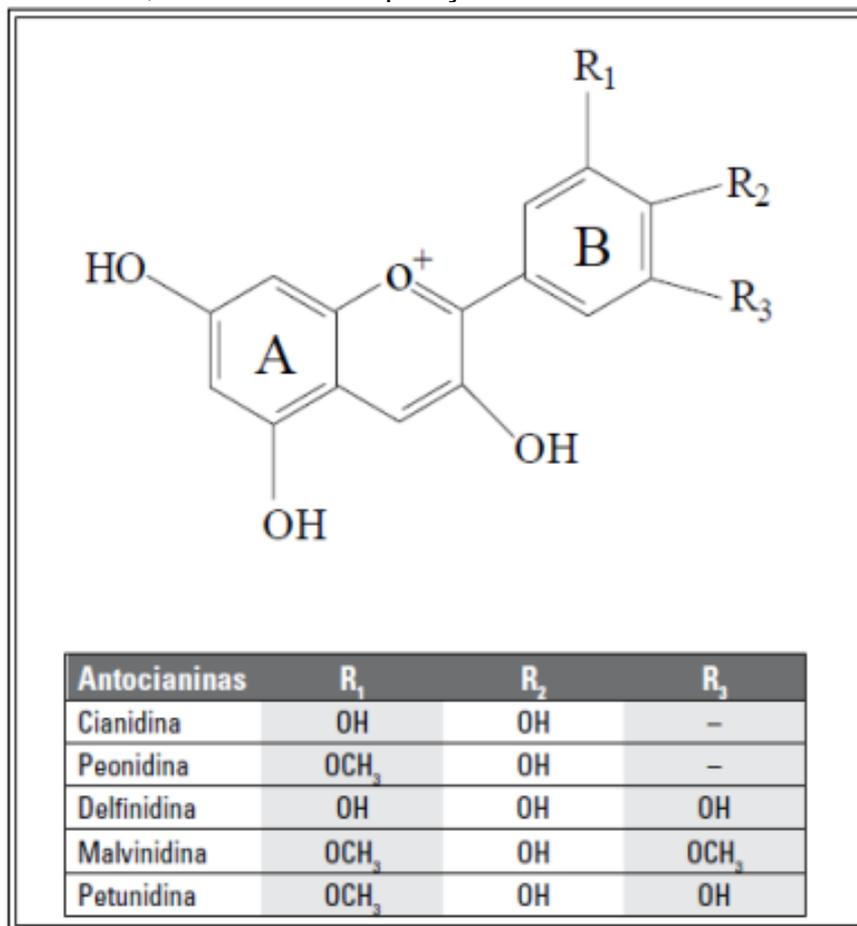


Fonte: elaborada pelo autor (2019).

Os polifenóis são doadores eficazes de hidrogênio. O povo antociano está incluído na lista de compostos naturais capazes de atuar como poderosos antioxidantes. O potencial antioxidante é regulado por suas diferenças em uma estrutura química. A variação na posição e tipos de grupos funcionais que passeiam pelos anéis aromáticos dos antórcicos, também afetam a pequena capacidade de aceitar elétrons desempregados. Seu potencial de ação também dependerá da posição dos grupos hidroxila, uma vez que a presença de elétrons no ringue da estrutura deve suportar o desaparecimento de elétrons devido à capacidade do grupo aromático (MARTÍNEZ-FLÓREZ *et al.*, 2002; VOLP *et al.*, 2008).

Trabalho recente mostrou os efeitos de dois antioxidantes, cianidin-3-glicosido e cianidin-3-rotina (incluídos na polpa da juçara), com relatórios informando que o antioxidante dessas duas moléculas foi maior do que o da vitamina E. Nos flavonoides, quanto mais elevados os grupos hidroxila, maior a atividade antioxidante (Figura 32) (VOLP *et al.*, 2008).

Figura 32 - Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos, de acordo com posição dos substituintes



Fonte: elaborada pelo autor (2019).

#### 2.4.2 Técnicas aplicadas em estudos com inibidores de corrosão

Discorre-se, nesta subseção, acerca das diversas técnicas empregadas na condução de experimentos com inibidores de corrosão, sistematizando-as, para uma abordagem mais didática, em duas categorias. Na primeira categoria, intitulada técnicas eletroquímicas, estudam-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a adsorção e a espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização. Na segunda categoria, denominada técnicas de preparo e isolamento de compostos, detém-se sobre os principais aspectos da liofilização, da cromatografia e da microscopia eletrônica de varredura.

##### 2.4.2.1 Técnicas eletroquímicas

A corrosão do metal pode se manifestar comumente em uma variedade de meios. O mecanismo corrosivo presente nesse meio eletroquímico formado possibilita a utilização de técnicas eletroquímicas para avaliação, controle e investigação da corrosão de metais que sofreram tipos de ataques corrosivos. O fenômeno da corrosão envolve mecanismos e pode ser agrupado em quatro grupos distintos, apresentados a seguir (WOLYNEC, 2003).

- Corrosão em ambiente aquático (~ 90%)
- Corrosão por calor (~ 8%)
- Corrosão em ambiente orgânico (~ 1,8%)
- Corrosão por metais líquidos (~ 0,2%)

Antes de se adentrar no estudo das técnicas propriamente ditas, discorre-se brevemente sobre as formas de determinação do potencial de corrosão e as medições da polarização.

Um metal, em dada solução de baixa resistividade elétrica, e que passa por um processo de corrosão, assumirá uma possibilidade específica de corrosão característica (WOLYNEC, 2003).

O aço carbono sofre corrosão de meio-tom, e as reações envolvidas nesse processo são basicamente a reação da oxidação do ferro anódico e a reação catódica de evolução do hidrogênio.

Quando um metal é imerso em uma solução iônica, ocorre a reação de redução do metal, resultando na formação de íons na solução, deixando o metal negativo. Um campo elétrico é criado entre o metal e a solução devido aos movimentos desses elétrons positivos e dos íons armazenados na interface do metal. Em seguida, o equilíbrio entre íons positivos e elétrons é alcançado, formando a dupla camada elétrica. Materiais que são capazes de criar uma camada elétrica segura quando imersos em uma solução iônica recebem a denominação de eletrodos (WOLYNEC, 2003).

No processo de corrosão, a velocidade da reação anódica é a mesma encontrada na reação catódica. Consequentemente, a densidade de corrente da reoperação de ferro (JA) é igual à densidade de redução de hidrogênio (JC), que por sua vez é igual à densidade de corrente de corrosão (Jcor) para corrosão de Aironon em meio HCL.

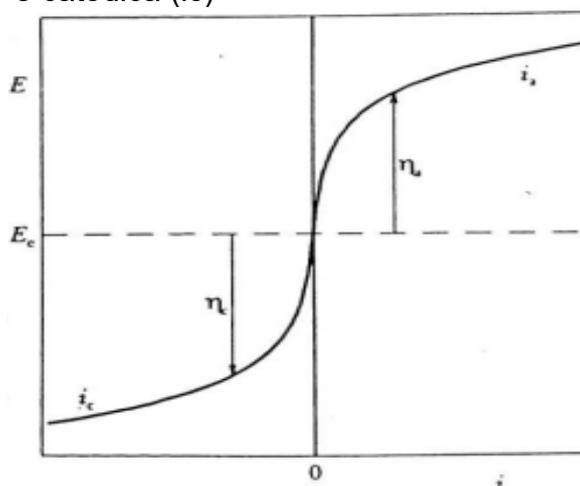
No momento em que o estado estacionário é alcançado, o sistema adquire um valor de potencial entre os dois equilíbrios potenciais. Esse potencial, constante ao longo do tempo, é determinado como potencial de corrosão ( $E_{coror}$ ).

Quando esse potencial é modificado por qualquer processo, significa que está sujeito a uma polarização. O potencial de corrosão é um parâmetro importante tanto na busca de processos corrosivos quanto na avaliação das densidades de eficiência de corrosão que promovem a proteção. É possível determinar a pelotologia da extrapolação de Tafel do anverso (WOLYNEC, 2003).

Desse modo, sempre que houver circulação de corrente no eletrodo, o potencial sofrerá e um novo valor de potencial será observado, dependendo da cadeia. A diferença entre os potenciais é chamada de sobretensão ( $\eta$ ), e ela afirma que o eletrodo está polarizado. A partir do momento em que a diferença entre os potenciais se manifesta, as reações ocorrerão até que o estado de equilíbrio se restabeleça.

A influência da polarização na densidade da corrente pode ser obtida plotando o potencial do eletrodo ( $E$ ) versus a densidade da corrente ( $j$ ) nos diagramas. A Figura 33 mostra as curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama no qual as densidades de corrente assumem valores relativos, geralmente valores positivos e negativos  $i_c$ , enquanto a densidade de corrente no potencial de equilíbrio ( $E_c$ ) assume o valor zero.

Figura 33 - Curvas de Polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ )



Fonte: Woly nec (2003).

A técnica de polarização potenciodinâmica é usada com o intuito de possibilitar a determinação das curvas de polarização por amostragem contínua do potencial (WOLYNEC, 2003).

O químico e metalúrgico suíço Tafel simplificou a equação geral da cinética do eletrodo, também conhecida como equação de Butler-Volmer, e assim estabeleceu a relação entre sobretensão ( $\eta$ ) e log linear  $j$ . A equação simplificada tornou-se conhecida como equação de Tafel e é representada da seguinte forma:

$$\eta = a \pm b \log j \dots\dots\dots(3)$$

Onde se dispõe para a polarização anódica das seguintes expressões:

$$\eta_a = a_a + b_a \log j \dots\dots\dots(4)$$

Onde:

$$a_a = \left(-2,3 \frac{RT}{\beta nF}\right) \log j_{corr} \dots\dots\dots(5)$$

$$b_a = 2,3 \frac{RT}{\beta nF} \dots\dots\dots(6)$$

Onde se dispõe para a polarização catódicas das seguintes expressões:

$$\eta_c = a_c + b_c \log j \dots\dots\dots(7)$$

Onde:

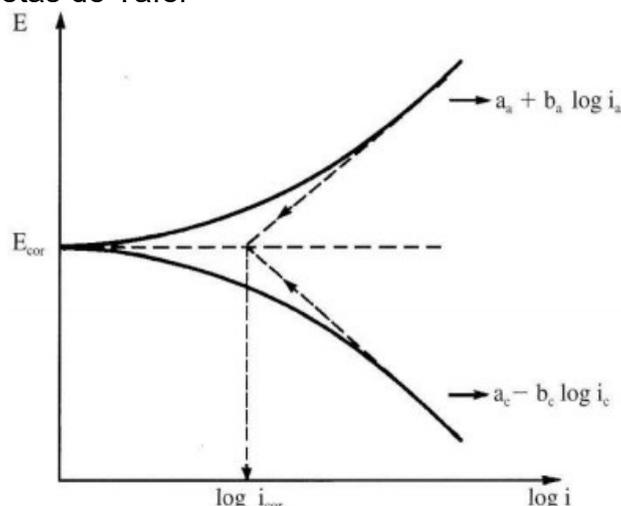
$$a_c = \left(-2,3 \frac{RT}{(1-\beta)nF}\right) \log j_{corr} \dots\dots\dots(8)$$

$$b_c = 2,3 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \dots\dots\dots(9)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  são conhecidos como constantes de Tafel, onde  $R$  é a constante de gás,  $\beta$  é o coeficiente de transferência de carga da reação e  $(1-\beta)$  é o coeficiente de transferência de carga da reação catódica,  $N$  é uma acentuação do elétron transferido e  $f$  a Constante de Faraday.

A equação Tafel pode ser representada por um gráfico de potencial ( $E$ ) em função do Log  $J$ , como pode ser visto na Figura 34. A polarização anódica catódica parte do potencial de circuito aberto, e a corrente é possível para cada sobretensão de valor ( $\eta$ ).

Figura 34 - Representação de um método da extrapolação das retas de Tafel



Fonte: do próprio autor (2019).

Nota-se que, à medida que a polarização aumenta, as reações catódica e anódica tornam-se cada vez mais independentes entre si. A extrapolação das retas de Tafel permite a determinação do potencial de corrosão, bem como o valor da densidade de corrente ( $j_{corr}$ ), já que no potencial de corrosão  $E_{corr}$  temos que:  $j_a = j_c = j_{corr}$  (GENTIL, 2011).

#### 2.4.2.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica fornece uma visão completa e altamente detalhada das características elétricas e análise dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, como transferência de carga, adsorção de compostos e fenômenos de transporte de materiais, entre outros. Essas informações são de grande interesse em eletroquímica básica ou aplicada. O método, em vez de aplicar um potencial de eletrodo devido à corrente contínua, aplica potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. O EIE é atualmente utilizado em uma ampla gama de estudos, desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos que ocorrem em células fotovoltaicas e sistemas de corrosão (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

O método da impedância eletroquímica tem muitas vantagens sobre outras técnicas que usam corrente contínua. A vantagem da técnica está, por exemplo, na

utilização de sinais extremamente pequenos de modo a não perturbar as propriedades do eletrodo, na possibilidade de estudar reações corrosivas e medir taxas de corrosão em meios condutores de baixa corrente e na possibilidade de resistência de polarização determinada nos mesmos (WOLYNEC, 2003).

A técnica da impedância eletroquímica consiste basicamente na aplicação de um potencial sinusoidal de pequena amplitude a um eletrodo embutido em um eletrólito. Nessa técnica, as perturbações de pequenas amplitudes impostas ao sistema não alteram as propriedades do eletrodo. Medidas de impedância, usando um sinal sinusoidal em uma ampla faixa de frequência, têm sido amplamente utilizadas.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico  $E(t)$  varia com o tempo  $t$  e pode ser expresso da seguinte forma:

$$E(t) = A \sin(\omega t) \dots\dots\dots(10)$$

Onde  $\omega$ , a frequência angular, é igual a  $\omega = 2\pi f$ ; e  $f$  é a frequência com que a corrente alternada oscila. A resposta da corrente elétrica  $I(t)$  à oscilação do potencial é descrita segundo a equação a seguir, em que  $\phi$  é o ângulo de fase, em outras palavras, é a defasagem da corrente com relação ao potencial.

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \dots\dots\dots(11)$$

O potencial e a corrente podem ser relacionados pela seguinte equação:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \dots\dots\dots(12)$$

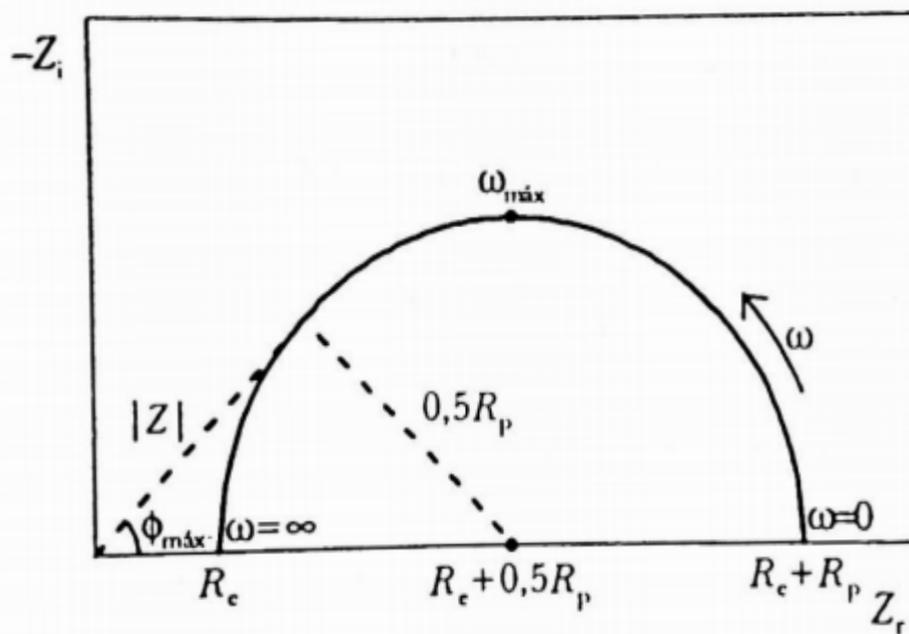
A impedância ( $z$ ) é um vetor, ela tem um módulo  $|z|$  e ângulo de fase  $\phi$ . Esse vetor também pode ser apresentado em um plano complexo devido à sua componente verdadeira ( $Z_R$ ) e sua componente imaginária ( $Z_I$ ), sendo representado pela seguinte equação (WOLYNEC, 2003):

$$Z = Z' - iZ'' \dots\dots\dots(13)$$

As medidas de impedância são obtidas por meio de um potenciostato, dispositivo eletrônico que envia o potencial alternado para a célula eletroquímica, e a resposta recebida pelo detector é uma corrente alternada. Os resultados podem ser expressos de duas formas, nos diagramas de Nyquist e nos de Bode (WOLYNEC, 2003).

Nos diagramas de Nyquist (Figura 35), os valores experimentais de  $Z_{real}$  ( $Z_r$ ) e  $Z$  imaginário ( $Z_i$ ) são apresentados por meio de um gráfico  $-Z_i$  em função de  $Z_r$ . No início do semicírculo, no qual podem ser visualizados os valores obtidos em alta frequência, o valor que intercepta o eixo  $Z$  é o valor da resistência do eletrólito,  $R_e$ . No final do semicírculo, em que são obtidos os valores de impedância nas frequências baixas, o ponto correspondente a  $\omega \rightarrow 0$  encontra-se no eixo real e corresponde ao valor de  $R_e + R_p$ , onde  $R_p$  é o valor da resistência de polarização (WOLYNEC, 2003).

Figura 35 - Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo simples de uma única constante de tempo



Fonte: do próprio autor (2019).

Em um processo eletroquímico simples, em que há apenas uma constante de tempo, o diagrama é representado por um único arco capacitivo. Assim, o valor da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) é igual ao valor de  $R_p$ . Com os valores de  $R_{ct}$  determinados, é possível obter informações sobre a solução metálica de interface. Dessa forma, o valor da capacitância da dupla camada elétrica pode ser determinado utilizando a seguinte expressão (WOLYNEC, 2003):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{máx}} \dots \dots \dots (14)$$

Onde  $f_{máx}$  é o valor da frequência correspondente ao valor máximo da impedância imaginária.

#### 2.4.2.1.2 Adsorção

A adsorção pode ser definida como a interação entre as moléculas do fluido circundante e a superfície de uma substância sólida chamada adsorvente. No fenômeno da adsorção pode-se distinguir duas classes diferentes de interação nas moléculas e na superfície do metal, que se unem a depender do tipo das forças de ligação envolvidas.

A adsorção química ou absorção química ocorre quando há uma interação entre o inibidor e as moléculas da superfície adsorvente, há uma concretização de ligações covalentes que ocorrem lentamente e com alto acúmulo de calor. A energia liberada na formação do composto varia de 50 a 400 Mol<sup>-1</sup>. Trata-se de processo irreversível, na qual ligações covalentes são formadas entre os ácidos de Lewis Ebasen, com o inibidor doando elétrons e o metal agindo como receptor (ATKINS; DE PAULA, 2012).

Esse tipo de adsorção é mais benéfico no processo de corrosão assim que ocorre uma diminuição na energia de ativação. Dessa forma, os inibidores nutridos de prótons produzidos pela interação metal/inibidor com a estrutura do inibidor de corrosão são adsorvidos quimicamente, sendo o inibidor da estrutura relacionada adequado às propriedades inibitórias (CARDOSO *et al.*, 2005).

Em análises de corrosão, o mecanismo de adsorção química, na presença de inibidor, por um lado provoca uma diminuição na ativação da corrosão energética e, por outro, um aumento na eficiência de inibição com a ausência de temperatura do inibidor.

Na adsorção física, também conhecida como revisão, as moléculas, adsorvidas e adsorventes, unidas por ligações intermoleculares do tipo ponto, com base nas forças de interatores como Dipolo, são rápidas e fracas. A adsorção física é geralmente processável (CARDOSO *et al.*, 2005; HOLLER; SKOOG; STANLEY, 2009).

É invariavelmente exotérmica, o que é comprovado pela termodinâmica. O gráfico da energia quando uma partícula é adsorvida é da ordem de 20 kJ Mol<sup>-1</sup>. A tal energia não é suficiente para quebrar ligações químicas para que um adsorvente molecular mantenha sua identidade, uma vez que não é modificado (ATKINS; DE PAULA, 2012; CARDOSO *et al.*, 2005).

Irving Langmuir apresentou seu modelo de adsorção de espécies em superfícies uniformes, simples e infinitas em 1918 e recebeu o Prêmio Nobel por seu trabalho em química de superfície em 1932. Langmuir sugeriu que uma dada superfície de um sólido tem um número equivalente de sítios de adsorção nos quais uma dada molécula pode ser adsorvida, nos quais uma monocamada é formada. O modelo leva em consideração que as moléculas adsorvidas em um ponto não interagem entre si e não saltam de um lugar para outro (ATKINS; DE PAULA, 2012; CARDOSO *et al.*, 2005).

Nesse sentido, a isoterma de Langmuir pode ser descrita a partir da equação a seguir:

$$\frac{c}{\theta} = \left( \frac{1}{K_{ads}} + C \right) \dots\dots\dots(15)$$

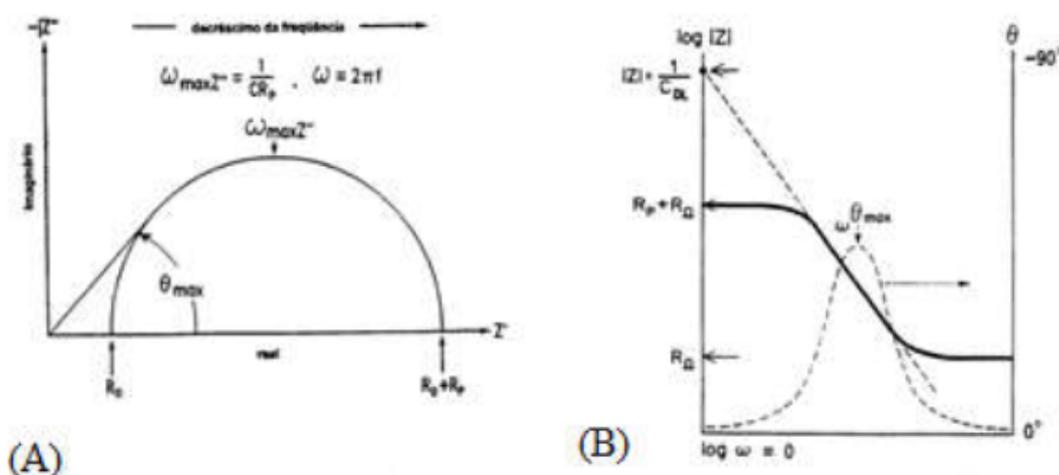
Onde  $\theta$  representa o grau de recobrimento,  $C$  é a concentração do inibidor e  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio da adsorção.

#### 2.4.2.1.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica e curvas de polarização

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Pode ser medido em relação a um eletrodo de referência. Essa medida também é designada como medida de potencial em circuito aberto estacionário (WOLYNEC, 2003). Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica por meio da qual se estabelece um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) ou um potencial de eletrodo misto ( $E_c$ ) característico da interface do material, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa, havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que se corrói. O que os ensaios eletroquímicos buscam é a determinação da intensidade dessa oxidação irreversível (GENTIL, 2011; POURBAIX, 1987; WOLYNEC, 2003). As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos eletroquímicos, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta da corrente

indica a velocidade dos processos eletroquímicos, que podem ser anódicos e/ou catódicos (SOUZA, 2007). A técnica de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva e não estacionária que tem como objetivo a caracterização dos processos que ocorrem na interface metal/eletrólito. Esse método baseia-se numa perturbação de pequena amplitude no sistema, para que se mantenha a linearidade da referida técnica ( $\sim 10\text{mV}$ ) (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; WOLYNEC, 2003). A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência à polarização. Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são os de Nyquist e de Bode, como os apresentados na Figura 36 (A-B). O diagrama de Nyquist (A) mostra medidas em diferentes frequências. O Diagrama de Bode (B) apresenta o logaritmo do módulo da impedância versus o logaritmo da frequência ( $\log Z \times \log$ ), e a diferença de fase versus o logaritmo da frequência  $2\pi \times \log$ . O interessante desse diagrama é a possibilidade de se acompanhar a frequência a cada ponto. Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo envolvido, porém a variável frequência não é apresentada explicitamente. Os diagramas de Bode, por sua vez, usualmente utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que pode ser particularmente interessante quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes (BUENO, 2008; CARDOSO, 2006).

Figura 36 - Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B)



Fonte: adaptada de Cardoso (2006).

Para mecanismos simples, pode-se considerar que a formação de arcos capacitivos significa a presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada à liberação de íons com a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico (CARDOSO, 2006).

#### 2.4.2.2 Técnicas de preparo e isolamento de compostos

Nesta subseção discute-se brevemente sobre as técnicas da liofilização, da cromatografia e da microscopia eletrônica de varredura.

##### 2.4.2.2.1 Liofilização

Trata-se de técnica de desidratação em que o extrato é congelado sob vácuo e o gelo formado, sublimado. Isso porque a liofilização retira a água sem danificar o extrato. A seguir, descrevem-se as etapas de aplicação dessa tecnologia.

1 O primeiro passo é congelar com nitrogênio líquido o extrato.

2 O segundo passo é levá-lo para o liofilizador em balões apropriados para que seja submetido ao processo. A sublimação a vácuo permite que os microcristais de gelo da água congelada evaporem sem romper as estruturas moleculares. Feito isso, as membranas das células de proteínas e vitaminas continuam intactas, para análise. A ausência de água resulta numa prevenção ao aparecimento de micro-organismos indesejáveis.

#### 2.4.2.2.2 Cromatografia

Cromatografia líquida de alta eficiência (Clae), do inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), é um método de separação de compostos químicos em solução, a qual é utilizada na química analítica para identificar e quantificar cada componente em uma mistura.

A Clae se desenvolveu muito nos últimos anos, recebendo o nome de cromatografia líquida porque a sua fase móvel é um solvente. Os componentes de um cromatógrafo líquido são: bomba, coluna cromatográfica, detector e registrador.

#### 2.4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural aplicada em diversos campos. O microscópio eletrônico de varredura surgiu comercialmente em 1965, e desde então se tornou uma ferramenta indispensável em muitos tipos de pesquisa nas áreas de odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

A ação do feixe de elétrons sobre a área a ser analisada, reproduz uma série de sinais (detecção de elétrons reemitidos) como uma resposta que será usada para caracterizar as propriedades de uma dada amostra. Essa técnica analisa com sucesso a composição de uma amostra, a morfologia de superfície, a cristalografia e outras aplicações. A resposta recebida pelos detectores é interpretada em uma varredura sincronizada com a do feixe, resultando em uma imagem (HOLLER; SKOOG; STANLEY, 2009).

Em obras sobre inibidores de corrosão, revestimentos anticorrosivos, entre outros temas, a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada, pois permite uma análise morfológica da superfície metálica submetida a ambientes corrosivos (PEREIRA *et al.*, 2012; ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2014; TORRES, 2008).

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesta seção descrevem-se os procedimentos metodológicos empregados no desenvolvimento do experimento da obtenção do rejeito das frutas e preparo dos extratos até a obtenção do extrato sólido, passando pelo processo de liofilização.

#### 3.1 Obtenção do rejeito das frutas e preparo dos extratos

Para a preparação dos extratos, foram coletados rejeitos do processo de produção de polpas de fruta da indústria Tropi Cássia, localizada na cidade de Fortaleza/CE. Ao todo, foram selecionados 12 rejeitos das seguintes frutas: goiaba (*Psidium grajava*), abacaxi (*Ananas comosus*), laranja (*Citrus sinensis L. Osbeck*), manga (*Mangifera indica*), limão (*Citrus × limon*), tangerina (*Citrus reticulata*), cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*), maçã (*Malus domestica*), maracujá (*Passiflora sp.*), berinjela (*Solanum melongema*), tamarindo (*Tamarindus indica L.*) e pepino (*Cucumis sativus*).

Esses rejeitos foram selecionados por serem os mais abundantes entre os fornecidos por essa indústria. Após a coleta, o material foi devidamente armazenado em ambiente refrigerado para efetuar a fungação. Depois foi pesado e só então passou pelo processo de extração em meio aquoso a 100 °C por 30 minutos. A quantidade de rejeito utilizado foi de 100 g para 300 mL de água deionizada. Após o preparo, cada extrato foi devidamente filtrado e posteriormente submetido ao processo de liofilização para gerar os respectivos extratos desidratados, cujas etapas descrevem-se a seguir:

1º passo: colocar aproximadamente 150 mL do extrato em cada balão, como mostra a Figura 37.

Figura 37 – Preparação do extrato



Fonte: do próprio autor (2019).

2º passo: colocar o balão com o extrato em um isopor e adicionar nitrogênio líquido até o congelamento do extrato (Figura 38).

Figura 38 – Congelamento do extrato



Fonte: do próprio autor (2019).

3º passo: levar o balão congelado ao liofilizador (Figura 39) e deixar até que toda a água, que está em estado sólido, seja retirada.

Figura 39 - Liofilizador



Fonte: do próprio autor (2019).

4º passo: retirar o sólido resultante do balão, pesar e calcular o rendimento da separação do extrato aquoso.

Após a pesagem, foram calculados os rendimentos de cada extrato e, em seguida foram preparadas soluções de extrato  $1 \text{ g L}^{-1}$  e levadas para os ensaios de corrosão.

### 3.2 Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados utilizando-se corpos de provas do aço carbono 1020 com geometria cilíndrica com as seguintes dimensões: 1,59 cm de diâmetro, 7,1 cm de altura com diâmetro menor de 2,9 cm, com área geométrica de aproximadamente  $7,22 \text{ cm}^2$ .

As medições de perda de massa foram realizadas em conformidade com o método padrão da American Society for Testing and Materials (ASTM) G1:03. Inicialmente foram produzidos 3 cupons de aço carbono cilíndrico 1020 (diâmetro = 1,59 cm e altura = 7,1 cm, área de superfície total de  $7,52 \text{ cm}^2$ ). Imagens dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa podem ser visualizadas na Figura 40.

Figura 40 - Foto dos corpos de provas usados nos ensaios de perda de massa



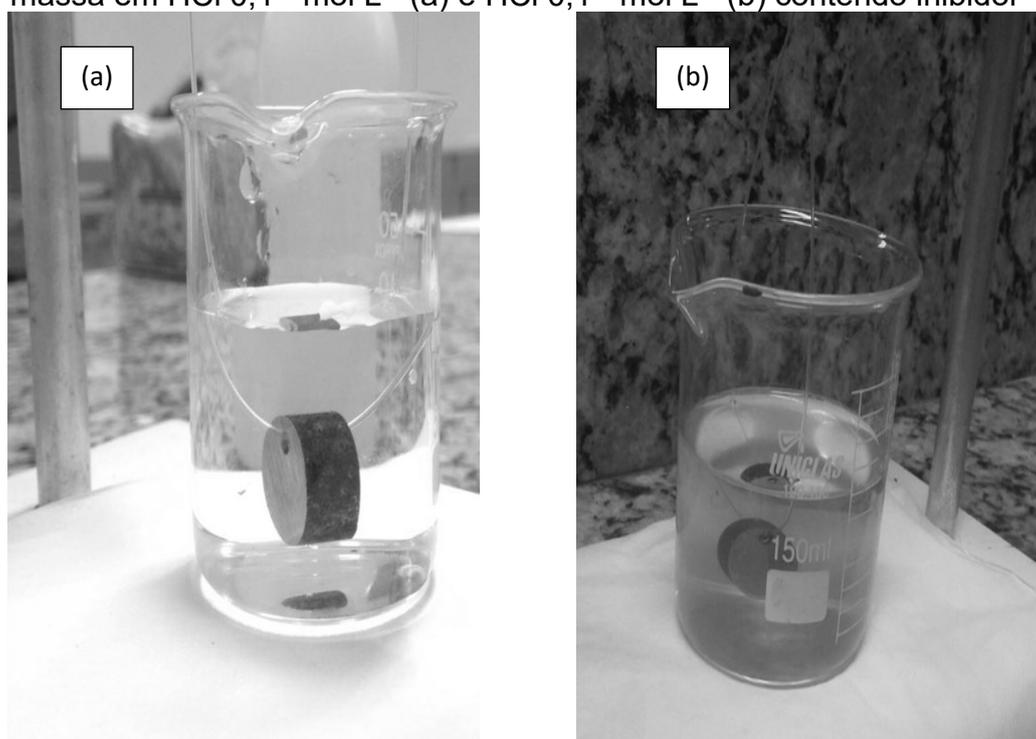
Fonte: do próprio autor (2019).

Em seguida, cada corpo de prova foi lixado com lixas de malha 100 a 600 para remoção de todos os esfregaços metálicos. Em seguida, os cupons foram pesados e imersos em um béquer contendo 80 mL de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, na presença e na ausência de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de extrato vegetal. Todas as medições de perda de massa foram realizadas em temperatura ambiente por até 4 horas. Após o término dos testes

de perda de massa, os cupons foram lavados com água deionizada, imersos em acetona e previamente secos com ar aquecido e, por fim, pesados.

Na continuidade, os corpos de prova foram imersos e suspensos na solução por meio de um suporte de isopor e um fio de náilon, usado para amarrá-los, como mostrado na Figura 40. Todos os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente e por um período de 4 horas. A cada hora de ensaio, os corpos de prova eram retirados, lavados com água deionizada, imersos em acetona PA e, finalmente, secados com jato de ar quente. Por fim, os corpos de prova eram pesados e imersos novamente na solução de trabalho, como se pode visualizar na Figura 41. O procedimento aqui descrito foi realizado em triplicata.

Figura 41 – Amostras de aço submetidas ao experimento de perda de massa em  $\text{HCl } 0,1^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (a) e  $\text{HCl } 0,1^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (b) contendo inibidor



Fonte: do próprio autor (2019).

### 3.3 Ensaios de corrosão eletroquímica

Os estudos eletroquímicos de corrosão foram feitos usando as técnicas de polarização linear potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e monitoramento de potencial de circuito aberto, enquanto os ensaios de perda de massa foram realizados em conformidade com a norma da Associação Brasileira de

Normas Técnicas (ABNT) NBR 6210:2008, que estabelece os procedimentos a serem adotados no “Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão” (ABNT, 2008).

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N da Metrohm® em uma célula convencional de três eletrodos, controlado pelo *software* NOVA® 2.1. Os experimentos realizados foram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização linear potenciodinâmica (PLP). O eletrodo de trabalho é um disco de aço carbono 1020 embutido em resina epóxi com área exposta de aproximadamente 0,78 cm<sup>2</sup>, o contra eletrodo é uma placa de platina e o eletrodo de referência é do tipo Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/KCl saturado. A Figura 42 mostra uma fotografia da célula eletroquímica utilizada.

Figura 42 – Célula convencional de três eletrodos utilizada neste trabalho



Fonte: do próprio autor (2019).

Os eletrodos de trabalho foram polidos com lixas de carbeto de silício (SiC) com granulação 100, 220, 400, 600 mesh, lavados com água destilada, desengordurados com etanol e secos com jatos de ar quente. Em seguida, as

amostras foram imersas em solução de 0,1 Mol/L de ácido clorídrico (HCl) e extrato, de modo que a solução final contivesse 1 g/L de extrato.

Para o estudo de EIE, a região de frequência utilizada foi de 20 kHz a 6 mHz, com amplitude de potencial aplicado de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto com uma hora de imersão antes do início das análises para a estabilização do potencial de circuito aberto. Todas as medidas de EIE foram conduzidas em gaiola de Faraday.

As curvas de polarização linear potenciodinâmica foram obtidas em uma faixa de potencial de  $\pm 100$  mV em torno do potencial de circuito aberto e a velocidade de varredura utilizada foi de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , com uma hora de imersão para a estabilização do potencial de circuito aberto. Os procedimentos aqui descritos foram realizados em triplicata. Os dados eletroquímicos foram tratados utilizando o modelo de extrapolação de Tafel descrito por McCafferty (fonte: MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 1 dez. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05002374>>. Acesso em: 30 jul. 2018.)

### 3.4 Isolamento e identificação

Trata-se, nesta subseção, dos procedimentos utilizados para isolar as principais moléculas presentes nos 12 extratos aquosos e identificar os compostos que atuam como inibidores de corrosão.

#### 3.4.1 Cromatografia

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Clae) foi utilizada neste experimento para isolar as principais moléculas orgânicas presentes nos 12 extratos aquosos. Um modelo Shimadzu equipado com detector UV-Vis de matriz de diodos e uma coluna Phenomenex® C18 semipreparativa 4,6 mm x 250 mm e 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, aquecido a 35 °C, e a fase móvel era um sistema de gradiente de solução: solvente

Embora o extrato aquoso primário tenha sido produzido em quantidade que poderia ser usada em experimentos eletroquímicos, apenas berinjela e maracujá tiveram eficiência de extração suficiente para utilização em experimentos eletroquímicos, e extratos isolados de pepino e tamarindo não puderam ser usados, uma vez que menos de 1% em massa foi alcançado. A concentração utilizada para as análises em Clae foram de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  de amostra em fluxo constante da fase móvel por  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A Figura 44 mostra uma imagem do equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Clae) utilizado neste experimento para a separação dos extratos.

Figura 44 – Fotografia do equipamento de Clae utilizado para separação dos extratos



Fonte: do próprio autor (2019).

### 3.4.2 IR and NMR analyses

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – sigla em inglês para *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) foram registrados no espectrômetro Shimadzu modelo IRTrace-100 usando pelotas de KBr, prensa hidráulica de 80 kg m<sup>2</sup> e 64 varreduras. Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H foram conduzidos para a obtenção de espectros dos principais compostos dos extratos. Um modelo Bruker Avance DPX 300 equipado com uma sonda de 5 mm operada em 300 MHz para ressonância de hidrogênio foi utilizado nas

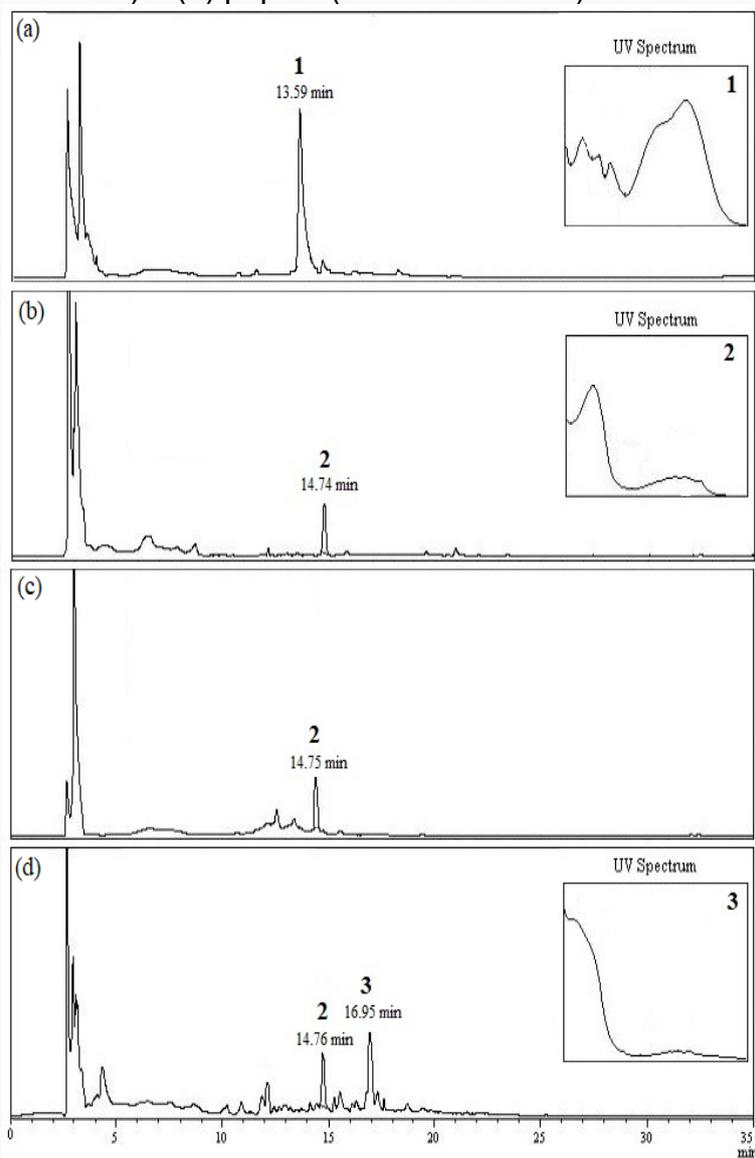
instalações do Centro Nordestino de Aplicação e Uso de Ressonância Magnética Nuclear (Cenauremn) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Metanol deuterado (MeOD, *Isotopic Chemistry Lab*) foi usado para solubilizar as amostras e todos os espectros foram obtidos a 27 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Identificação dos compostos dos extratos aquosos

A [H<sub>2</sub>O (Ácido CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 0,1%)] e solvente B [MeOH (ácido CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 0,1%)], variando de 10-100% B em 30 minutos, monitorado no canal de 210-410 nm, com fluxo de 3,0 mL min<sup>-1</sup>, para obter compostos: 1 (2,5 mg, tempo de retenção (t<sub>R</sub>) 13,6 min) foram isolados do extrato de berinjela (1,0 g), 2 (0,8 mg, t<sub>R</sub> = 14,7 min) e 3 (1,7 mg, t<sub>R</sub> = 16,9 min) foram isolados do extrato de pepino (1,0 g). O composto 2 foi identificado a partir de extratos de maracujá e tamarindo por meio do tempo de retenção e medidas de UV-Vis. Os cromatogramas dos extratos aquosos são mostrados na Figura 43. Os compostos isolados foram armazenados para estudos eletroquímicos posteriores.

Figura 43 - Cromatogramas dos extratos aquosos obtidos de (a) berinjela (*Solanum melongema*), (b) maracujá (*Passiflora sp.*), (c) tamarindo (*Tamarindus indica L.*) e (d) pepino (*Cucumis sativus*)



Fonte: do próprio autor (2019).

Os espectros de UV-Vis, IV e RMN de  $^1\text{H}$  dos Compostos 1-3 são mostrados nas Figuras 45 e 46.

Figura 45 - (a) UV-vis (b) IR and (c)  $^1\text{H}$  NMR 300 MHz in MeOD of chlorogenic acid, compound (1).

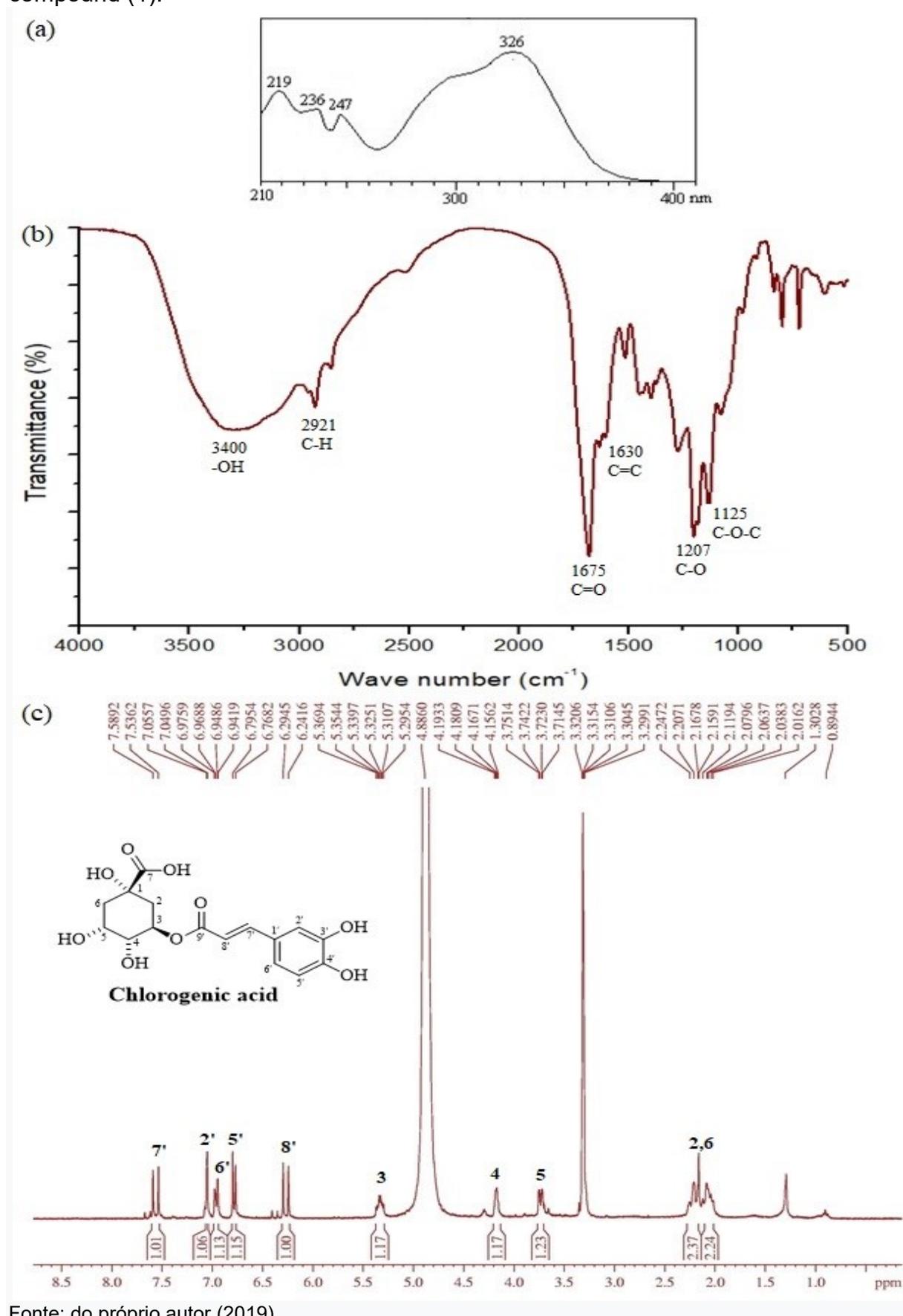
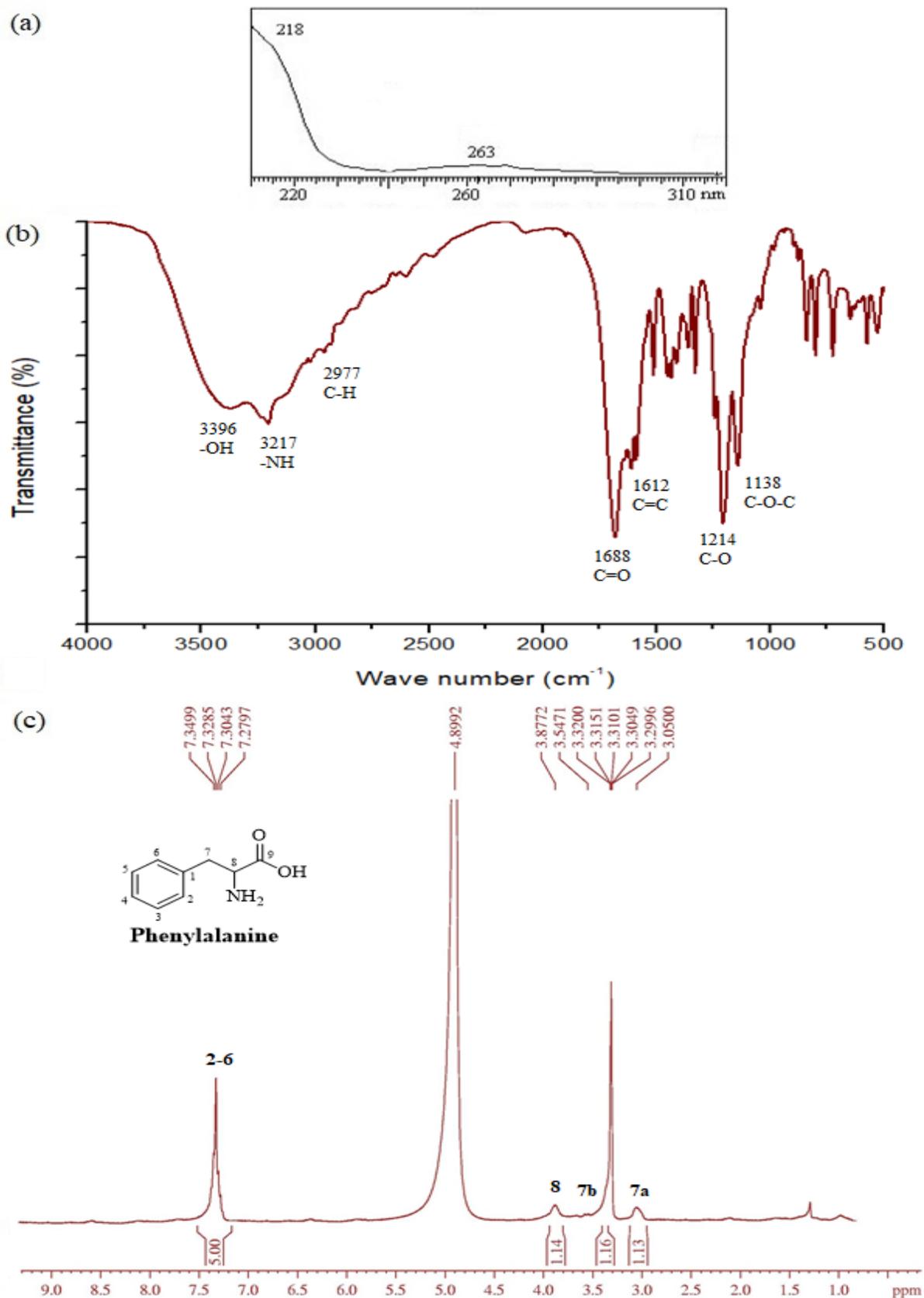
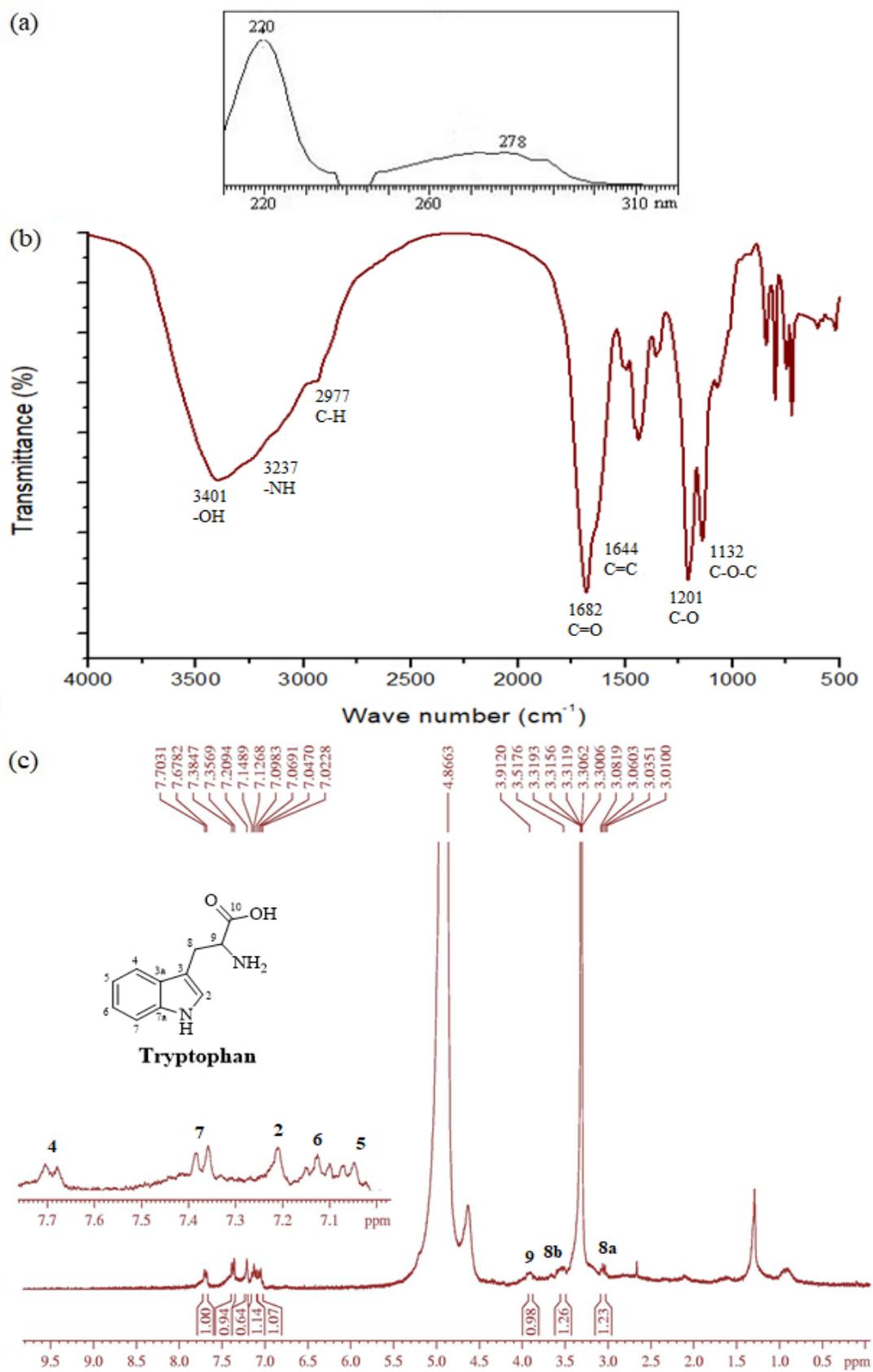


Figura 46 - (a) UV-vis (b) IR and (c)  $^1\text{H}$  NMR 300 MHz in MeOD of phenylalanine, compound (3).



Fonte: do próprio autor (2019).

Figura 46 - (a) UV-vis (b) IR and (c)  $^1\text{H}$  NMR 300 MHz in MeOD of phenylalanine, compound (3).



Fonte: do próprio autor (2019).

O composto 1 foi caracterizado como ácido clorogênico, exibindo nas bandas do espectro de IV de 3400 (ligação -OH), 2921 (ligação CH na porção de ácido quínico), 1675 (grupo carbonil em ácido quínico), 1640-1540 (C = C de fenolítico anel e cadeia alquílica de ácido cafeico e ligação CC conjugada). Os compostos 2 e 3 foram caracterizados como aminoácidos: triptofano e fenilalanina (SINGH *et al.* 2016), os quais estabilizaram uma estrutura zwitterion em estado sólido com grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{COO}^-$ . Uma banda selecionada de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo às vibrações acompanhantes para  $\text{NH}_3^+$  e em 3400  $\text{cm}^{-1}$  pertence ao grupo de hidrogênio OH. Uma região de 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  é incluída por várias bandas: 1684 (grupo carbonil) e 1548 (C = C fenólico). É também uma forte sobreposição de banda devido à presença de aromático, grupo indol, amida, armazenamento de  $\text{COO}^-$  e dobramento de pico de  $\text{NH}_3^+$ . (SILVERSTEIN, R M *et al.* 2014).

Dados de  $^1\text{H}$  NMR ácido clorogênico: (300 MHz, MeOD):  $\delta$  7,53 (1H, d, J = 15,9 Hz, H-7'), 7,05 (1H, d, J = 1,8 Hz, H-2'), 6,94 (1H, dd, J = 8,1; 1,8 Hz, H-6'), 6,76 (1H, d, J = 8,1 Hz, H-5'), 6,24 (1H, d, J = 15,9 Hz, H-8'), 5,32 (1H, td, J = 8,9; 4,5 Hz, H-3), 4,17 (1H, dd, J = 4,5; 3,7 Hz, H-4), 3,72 (1H, dd, J = 8,5; 3,7 Hz, H-5) e 2,24-2,01 (4H, m, 2H-2 e 2H-6).

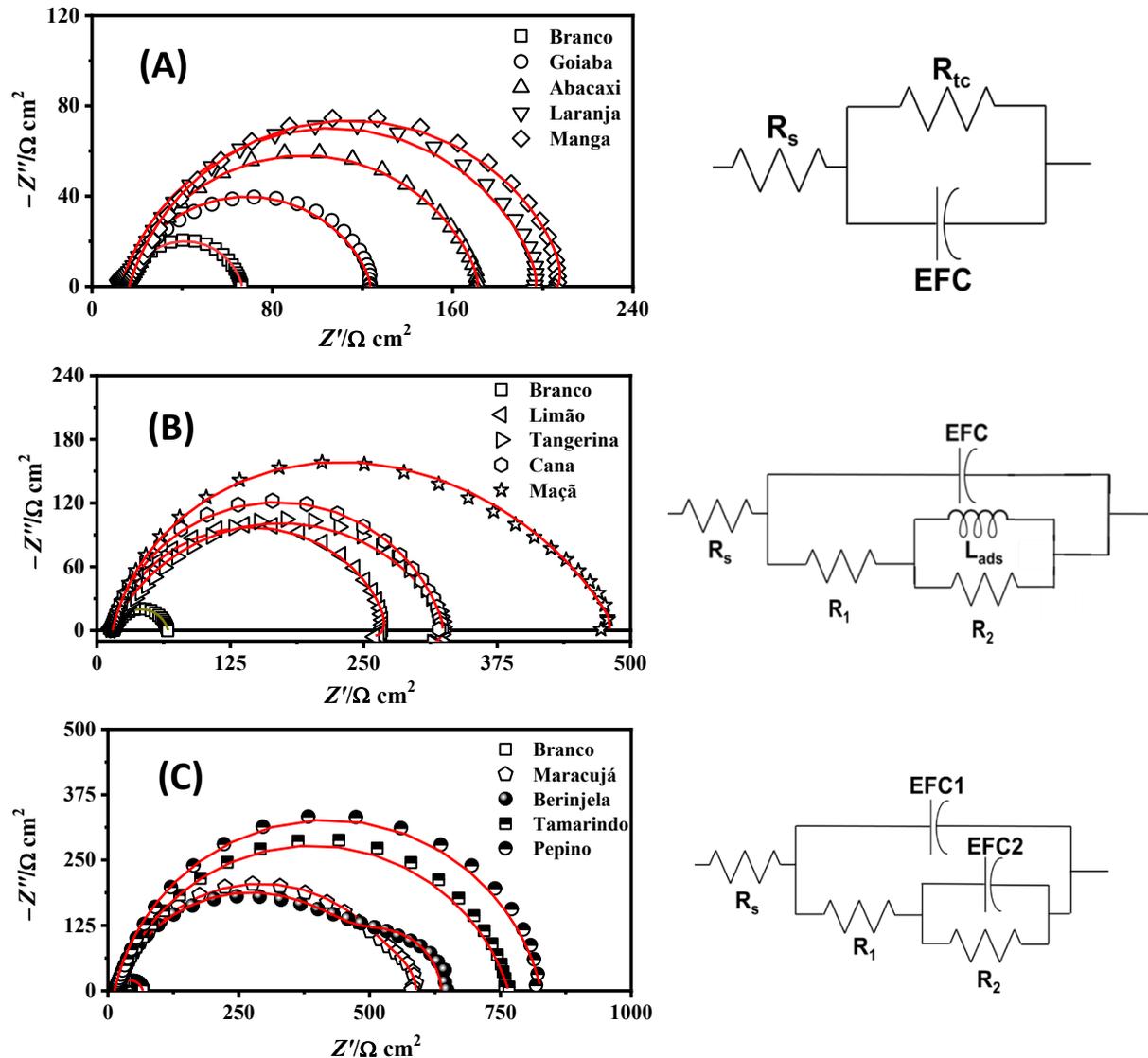
Dados de  $^1\text{H}$  NMR triptofano: (300 MHz, MeOD):  $\delta$  7,67 (1H, d, J = 7,5 Hz, H-4), 7,35 (1H, J = 8,0 Hz, H-7), 7,20 (1H, s, H-2), 7,12 (1H, t, J = 8,0 Hz, H-6), 7,04 (1H, t, J = 7,5 Hz, H-5), 3,91 (1H, m, H-9), 3,51 (1H, dd J = 16,2; 6,8 Hz, H-8b) e 3,05 (1H, dd, J = 16,2; 6,8 Hz, H-8a).

Dados de  $^1\text{H}$  NMR fenilalanina (SINGH *et al.* 2016): (300 MHz, MeOD):  $\delta$  7,30 (5H, m, H-2 / H-6), 3,87 (1H, m, H-8), 3,13 (1H, m, H-7b) e 3,05 (1H, m, H-7a).

#### 4.1 Triagem inicial usando espectroscopia de impedância eletroquímica

Uma triagem inicial dos extratos foi feita usando EIE, uma vez que existem muitos extratos que são potencialmente utilizáveis como inibidores de corrosão, e os resultados são mostrados na Figura 47.

Figura 47 - Diagramas de Nyquist para aço carbono em solução em branco, extratos de goiaba, abacaxi, laranja e manga (Figura 47A), limão, tangerina, cana-de-açúcar e maçã (Figura 47B), berinjela, maracujá, pepino e tamarindo (Figura 47C). Todos os dados eletroquímicos foram obtidos do eletrodo de aço carbono 1020 no meio de  $0,1 \text{ Mol L}^{-1} \text{ HCl}$ , com ausência e presença de extratos ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) em temperatura ambiente



Fonte: do próprio autor (2019).

Na Figura 47, os espectros de impedância foram registrados conforme mostrado na Figura 47A-47C que apresenta os gráficos de Nyquist e seus respectivos circuitos equivalentes ajustados e os valores de qui-quadrado estavam em torno de  $10^{-6}$ . Os resultados dos ajustes de círculo eletroquímico em relação à resistência total dos extratos são mostrados na Tabela 7 e a Figura 48 mostra o circuito equivalente para todos os espectros de impedância.

Tabela 7 – Dados de impedância eletroquímica obtidas a partir dos circuitos equivalentes aplicados nas figuras Figuras 47 e 48.

<b>Extrato</b>	<b>R<sub>1</sub></b> <b>(Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>2</sub></b> <b>(Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>CPE<sub>1</sub></b> <b>(mF cm<sup>-2</sup> s<sup>a-1</sup>)</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>CPE<sub>2</sub></b> <b>(mF cm<sup>-2</sup> s<sup>a-1</sup>)</b>	<b>n<sub>2</sub></b>	<b>L (mH)</b>	<b>ε (%)</b>
<b>Branco</b>	48,84 ± 3,02	----	0,28 ± 0,03	0,85 ± 0,01	----	----	----	----
<b>Goiaba</b>	82,45 ± 3,35	50,01 ± 6,65	0,31 ± 0,01	0,77 ± 0,03	3,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	494,50 ± 7,78	63,13
<b>Abacaxi</b>	106,40 ± 8,67	58,62 ± 1,08	0,18 ± 0,01	0,83 ± 0,03	2,10 ± 0,02	0,01 ± 0,01	566,09 ± 2,28	70,40
<b>Laranja</b>	140,29 ± 7,41	56,54 ± 5,73	0,24 ± 0,01	0,80 ± 0,01	2,07 ± 0,01	0,01 ± 0,02	495,00 ± 7,07	75,19
<b>Manga</b>	153,27 ± 4,26	75,54 ± 4,99	0,16 ± 0,01	0,81 ± 0,01	2,42 ± 0,01	0,01 ± 0,01	416,41 ± 5,40	78,65
<b>Limão</b>	220,32 ± 1,51	72,00 ± 2,84	0,18 ± 0,01	0,81 ± 0,01	2,41 ± 0,01	0,03 ± 0,02	485,76 ± 2,13	83,29
<b>Tangerina</b>	274,42 ± 4,93	35,70 ± 2,22	0,20 ± 0,01	0,69 ± 0,01	1,76 ± 0,06	0,02 ± 0,02	544,07 ± 5,38	84,25
<b>Cana de açúcar</b>	48,84 ± 3,02	----	0,28 ± 0,03	0,85 ± 0,01	----	----	----	84,84
<b>Maçã</b>	82,45 ± 3,35	50,01 ± 6,65	0,31 ± 0,01	0,77 ± 0,03	3,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	494,50 ± 7,78	89,63
<b>Maracujá</b>	551,65 ± 0,20	23,95 ± 4,39	1,57 ± 0,01	0,80 ± 0,02	4,75 ± 2,60	0,98 ± 0,05	----	91,51
<b>Berinjela</b>	523,76 ± 9,09	107,18 ± 0,71	0,14 ± 0,01	0,79 ± 0,03	5,09 ± 0,14	0,92 ± 0,10	----	92,26
<b>Tamarindo</b>	745,17 ± 6,40	----	0,16 ± 0,01	0,80 ± 0,01	----	----	----	93,45
<b>Pepino</b>	815,86 ± 4,62	----	0,16 ± 0,02	0,86 ± 0,01	----	----	----	94,01

Fonte: do próprio autor (2019).

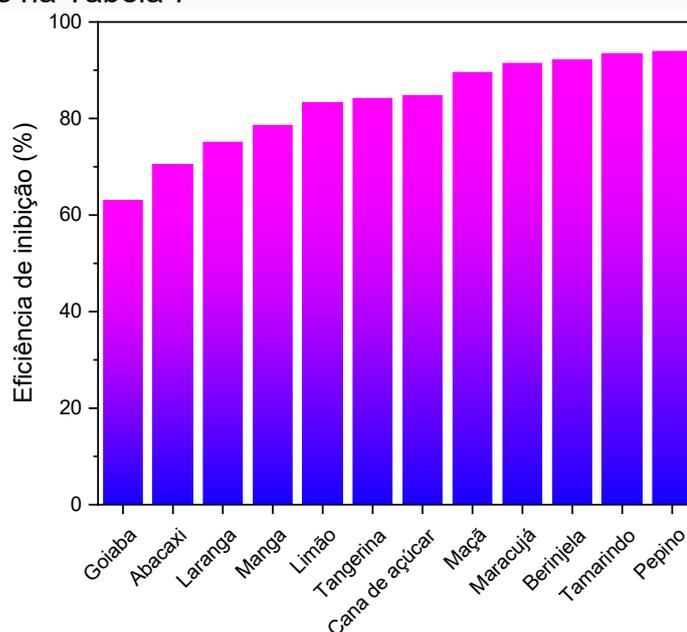
Na Figura 48, a eficiência de inibição traçada foi calculada usando a seguinte equação:

$$\epsilon = \left(1 - \frac{R_o}{R_p}\right) \times 100 \dots\dots\dots (15)$$

$$\epsilon = (1 - R_o / R_p) \times 100$$

Nesta equação,  $\epsilon$  é a eficiência de inibição,  $R_0$  é a resistência de transferência de carga obtida pela corrosão do aço carbono 1020 na solução em branco e  $R_p$  é o valor total da resistência relacionada ao arco capacitivo ( $R_p = R_1 + R_2$ ) obtido para a corrosão dos corpos de prova de aço na presença de cada um dos extratos. Os valores de  $\epsilon$  que correspondem a cada um dos extratos são mostrados na Figura 49.

Figura 49 - Eficiências de inibição de todos os extratos aquosos de frutas estudados ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) a partir dos dados de impedância obtidos na Tabela 7



Fonte: elaborada pelo autor (2019).

A partir da Figura 49, pode-se notar que todos os extratos preparados inibiram a corrosão do carbono 1020 em solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e que os valores de  $\epsilon$  variaram entre 63% para o extrato de goiaba e 94% para o pepino. Os extratos selecionados para experimentos posteriores de corrosão foram pepino, berinjela, maracujá e tamarindo, uma vez que esses extratos apresentaram eficiência anticorrosiva superior a 90%.

## 4.2 Experimentos de perda de massa

Os extratos selecionados (pepino, berinjela, maracujá e tamarindo) foram usados para experimentos de perda de peso e os resultados são mostrados na Figura 50. A taxa de corrosão foi calculada pela combinação das seguintes equações (GENTIL, 2003; ASTM INTERNATIONAL, 1999).

$$v_{corr} = -\frac{1}{A} \left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right) \dots\dots\dots (16)$$

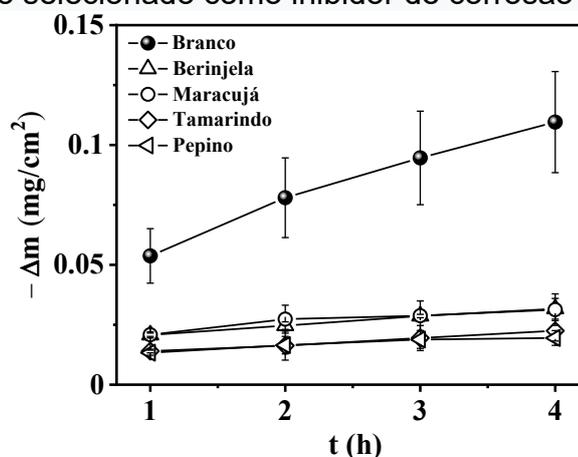
$$v_{corr} = \frac{\kappa \times \Delta m}{A \times t \times \rho} \dots\dots\dots (17)$$

onde  $v_{corr}$  se refere à taxa de corrosão (em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $-\frac{1}{A} \left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right)$  se refere ao coeficiente angular da regressão linear mostrados na Figura 49. Finalmente, os valores de  $\epsilon$  foram calculados aplicando a equação 4, onde  $v_{corr}$  e  $v_{0corr}$  se referem à taxa de corrosão na presença e ausência de inibidor, respectivamente. Os valores de  $\epsilon$  e  $v_{corr}$  para a corrosão do aço carbono 1020 em  $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  e na presença e ausência dos 4 extratos selecionados são apresentados na Tabela 8.

$$\epsilon = \left( 1 - \frac{v_{corr}}{v_{0corr}} \right) \dots\dots\dots (18)$$

onde  $v_{corr}$  e  $v_{0corr}$  referem-se à taxa de corrosão na presença e ausência de inibidor, respectivamente. A Figura 50 e a Tabela 8 mostram a eficiência de inibição em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ .

Figura 50 - Medidas de perda de massa de 1020 cupons de aço carbono em função do tempo de imersão em solução de HCl  $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  de extrato aquoso selecionado como inibidor de corrosão



Fonte: elaborada pelo autor (2019).

Tabela 8 – Perda de massa a partir das regressões lineares obtidas dos dados mostrados na Figura 48.

Inibidor	Equação da regressão linear	Taxa de corrosão (mpy)	$\epsilon$ (%)	$\epsilon_{t_0}$ (%)
<b>Branco</b>	$-\frac{\Delta m}{A} = 4.77 \times 10^{-3} + 2.55 \times 10^{-3}t$	284.2	---	---
<b>Berinjela</b>	$-\frac{\Delta m}{A} = 2.24 \times 10^{-3} + 0.519 \times 10^{-3}t$	5.786	79.65	46.96
<b>Maracujá</b>	$-\frac{\Delta m}{A} = 1.48 \times 10^{-3} + 0.516 \times 10^{-3}t$	5.775	79.76	31.03
<b>Tamarindo</b>	$-\frac{\Delta m}{A} = 1.50 \times 10^{-3} + 0.369 \times 10^{-3}t$	4.117	85.53	31.45
<b>Pepino</b>	$-\frac{\Delta m}{A} = 1.48 \times 10^{-3} + 0.298 \times 10^{-3}t$	3.327	88.31	31.03

Fonte: do próprio autor (2019).

Os dados listados na Tabela 9 mostram que os extratos aquosos selecionados inibiram a corrosão de 1020 cupons de aço carbono em até 88,31% em relação à solução em branco e que o extrato de pepino apresentou a maior eficiência de inibição da corrosão.

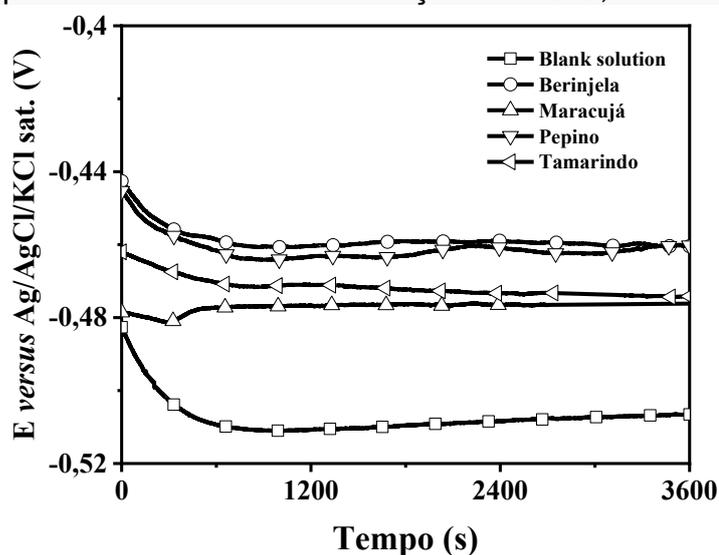
Além disso, os interceptos da função linear ajustada, mostrados na Tabela 8, são interpretados como sendo as taxas de corrosão iniciais ( $v_{(t_0)}$ ) do aço carbono na solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na presença ou ausência dos extratos. Os valores das eficiências de inibição de corrosão em  $t = 0$  ( $\epsilon_{t_0}$ ) foram calculados aplicando a equação 5, onde  $v_{t_0}$  (solução em branco) e  $v_{t_0}$  (inibidor) correspondem aos valores das taxas de corrosão iniciais obtidas na ausência e na presença dos extratos, respectivamente. Os valores de  $\epsilon_{t_0}$  apresentados na Tabela 8 são indicativos de que a adsorção das moléculas orgânicas existentes nos extratos na superfície do aço ocorre assim que o aço é imerso na solução, mostrando que todos os extratos inibem a corrosão do aço carbono desde os momentos iniciais de imersão dos corpos de prova na solução de teste. Por fim, a ordem decrescente de inibição segue a sequência: pepino > tamarindo > maracujá > berinjela.

$$\epsilon_{t_0} = \left( 1 - \frac{v_{t_0}(\text{branco})}{v_{t_0}(\text{inibidor})} \right) \quad (6)$$

### 4.3 Análise OCP

A Figura 51 mostra que a evolução do potencial de circuito aberto foi monitorada por 1 hora a fim de evidenciar o efeito do extrato na corrosão inicial do aço em solução de HCl 0,1 Mol L<sup>-1</sup>, na presença e ausência dos extratos. Inicialmente, os valores de OCP diminuem para valores mais negativos, o que se relaciona à corrosão inicial do aço carbono quando imerso em HCl 0,1 Mol L<sup>-1</sup> contendo ou não 1 g L<sup>-1</sup> de cada extrato. Após, os valores de OCP atingem um patamar de estabilização. Além disso, os valores de OCP obtidos na presença dos extratos são mais positivos do que os obtidos na solução em branco, indicando que as moléculas orgânicas presentes nos extratos se adsorvem na superfície do aço e bloqueiam os sítios anódicos. (fonte: COSTA, Stefane N. et al. Carbon steel corrosion inhibition in acid medium by imidazole-based molecules: Experimental and molecular modelling approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115330, mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732221000568>>.)

Figura 51 - Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo contendo 1 g L<sup>-1</sup> de extratos aquosos selecionados em solução de HCl 0,1 Mol L<sup>-1</sup>



Fonte: do próprio autor (2019).

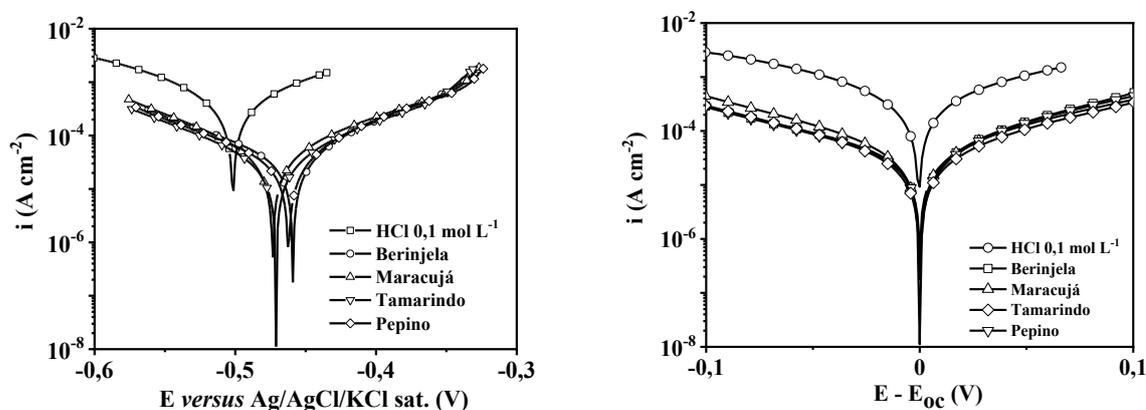
#### 4.4 Análise LPP

Os gráficos de polarização linear do eletrodo de aço carbono 1020 na ausência e na presença de extratos aquosos são mostrados na Figura 52A. As curvas de polarização obtidas na presença dos extratos mostraram o deslocamento do potencial de corrosão para os potenciais mais positivos e menores valores de densidade de corrente em comparação com a curva de polarização obtida na ausência dos extratos. Além disso, os resultados da Figura 52B indicaram que a presença dos extratos não modificou o mecanismo das reações catódicas e anódicas, uma vez que todas as curvas catódicas e anódicas são paralelas. E as densidades de corrente diminuíram cerca de 90% no ramo catódico ( $E - E_{OC} = -0,059 \text{ V}$ ) e 89% no ramo anódico ( $E - E_{OC} = 0,048 \text{ V}$ ), inibindo tanto a reação de redução de hidrogênio quanto a corrosão do aço, respectivamente.

Por fim, todas as curvas de polarização foram semelhantes e apresentaram comportamento do tipo Tafel, sendo possível calcular o  $E_{corr}$  e o  $i_{corr}$  por extrapolação das curvas catódica e anódica, conforme estabelecido por McCafferty. Os valores calculados de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) estão listados na Tabela 10. As eficiências de inibição determinadas a partir das curvas de polarização foram calculadas pela equação 4, em que  $i_{corr}$  e  $i_{0corr}$  são, respectivamente, a densidade de corrente de corrosão na presença e ausência de extrato aquoso.

$$\epsilon = 1 - \frac{i_{corr}}{i_{0corr}} \dots\dots\dots(19)$$

Figura 52 - Curvas de polarização (A) e gráficos de sobrepotencial (B) para extratos aquosos selecionados contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  dessas soluções em solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: do próprio autor (2019).

Tabela 9 – Valores de  $E_{\text{corr}}$  and  $i_{\text{corr}}$  a partir das curvas de polarização da Figura 51.

Extrato	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$\epsilon$ (%)
Branco	- 0,483	0,532	---
Pepino	- 0,473	0,0358	93,27
Maracujá	- 0,467	0,0351	93,40
Berinjela	- 0,467	0,0342	93,57
Tamarindo	- 0,475	0,0336	93,68

Fonte: do próprio autor (2019).

A Tabela 10 mostra a eficiência de inibição das curvas de polarização da Figura 49. Em termos de potencial de corrosão, todos os extratos mudaram seus valores para valores menos negativos em comparação com a solução em branco. Além disso, as densidades de corrente de corrosão na presença desses extratos foram reduzidas em 100 vezes em comparação com a solução em branco. Os valores de eficiências de inibição do processo de corrosão foram semelhantes, mas todos os extratos aquosos inibiram o processo de corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido.

#### 4.5 Análise eletroquímica das moléculas isolados

Nesta subseção, apresentam-se as análises OCP, LPP e de impedância.

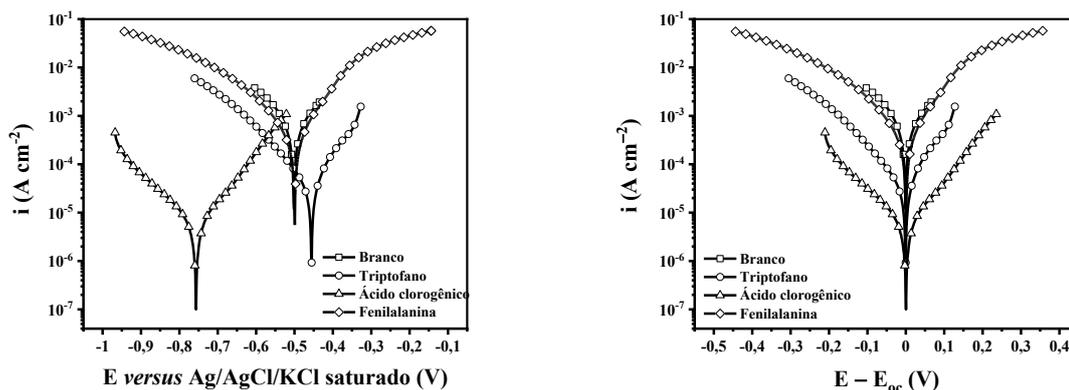
#### **4.5.1 Análise OCP**

Apesar de todos os extratos aquosos dos extratos selecionados apresentarem comportamento anticorrosivo positivo, buscou-se compreender qual a origem química da inibição dos extratos aquosos. Devido às baixas eficiências durante o processo de separação dos extratos aquosos, apenas berinjela e maracujá foram suficientes para preparar uma solução de  $1 \text{ g L}^{-1}$  para estudos eletroquímicos.

#### **4.5.2 Análise LPP**

A solução de triptofano e fenilalanina isolada de extratos de maracujá apresentou potencial mudando para potenciais mais positivos quando comparada à solução em branco e seus valores tendem a aumentar. O ácido clorogênico teve uma mudança potencial substancial quando comparado com a solução em branco (mais de 100 mV) e os valores potenciais em longos períodos ainda tendem a diminuir. Ao contrário da solução isolada de triptofano, o ácido clorogênico não apresentou queda acentuada nos valores iniciais, o que representa uma menor taxa  $dE / dt$  e, conseqüentemente, um regime estacionário nos estágios iniciais das medidas de OCP. Para avaliar o comportamento anticorrosão desses extratos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, as curvas de polarização linear foram obtidas para esses sistemas na Figura 54.

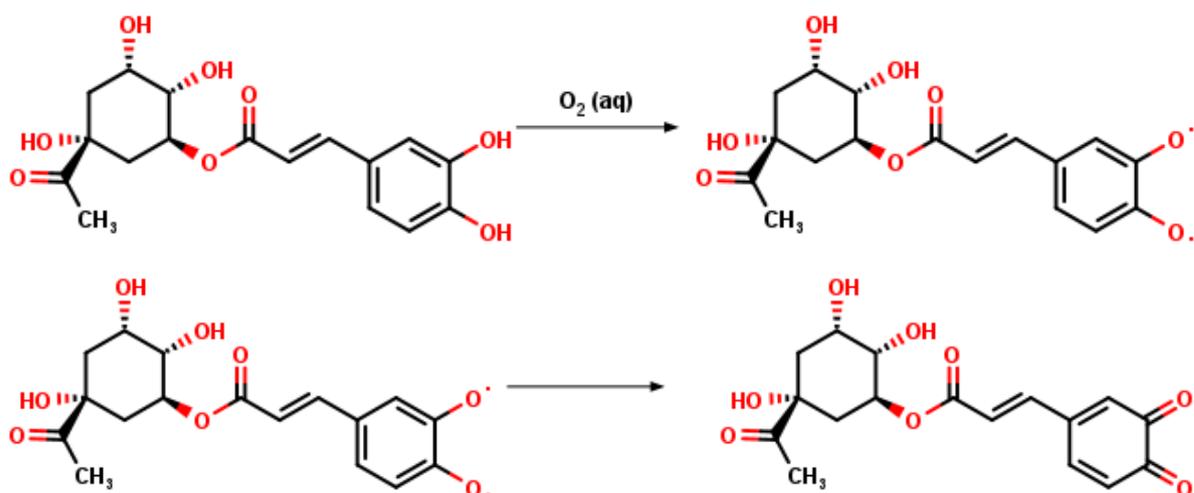
Figura 54 - Curvas de polarização de compostos isolados ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) de extratos aquosos de berinjela e maracujá em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl (A) e gráfico de superpotencial corrigido a partir dos valores OCP da Figura 54A



Fonte: do próprio autor (2019).

Na Figura 54A, as curvas de polarização mostraram um comportamento distinto da berinjela quando comparada com seu extrato aquoso: embora as densidades de corrente fossem notavelmente menores, o potencial de circuito aberto foi deslocado positivamente quando comparado com a solução em branco. Considerando as capacidades antioxidantes do ácido clorogênico (PEREIRA *et al.*, 2012; TOŠOVIĆ; MARKOVIĆ, 2019), o inibidor poderia reagir com o gás oxigênio dissolvido em solução para proteger o eletrodo de aço, em um comportamento semelhante de desempenho anticorrosivo do extrato de casca de alho que apresenta outros compostos antioxidantes à base de enxofre em sua composição (BARRETO *et al.*, 2017; IFESAN; FADIPE; IFESAN, 2014) Em relação ao ácido clorogênico (Figura 55) (LI *et al.*, 2015), sua característica de eliminação cria um radical devido ao grupo catecol na molécula após a reação (WILDERMUTH; YOUNG; WERE, 2016):

Figura 55 – Oxidação do ácido clorogênico na presença de oxigênio em meio ácido.



Fonte: do próprio autor (2019).

Inicialmente, a solução de eletrólito de trabalho é aerada, e sendo o ácido clorogênico um eliminador devido ao grupo catecol na molécula (BARD; FAULKNER, 2000; PEREIRA *et al.*, 2012; TOŠOVIĆ; MARKOVIĆ, 2019), a molécula dissolvida reage com o gás oxigênio em solução para a formação de água:



e o ácido clorogênico passa a ser uma molécula radical no anel catecol em direção à sua forma oxidada. Os valores de potencial de circuito aberto foram desviados para potenciais negativos mais de 85 mV, sugerindo um inibidor catódico (JIA-JUN *et al.*, 2010). Por outro lado, os extratos de triptofano do maracujá desviaram os valores do potencial de circuito aberto para valores positivos quando comparados com os valores de OCP em branco. Uma vez que a mudança de potencial foi de 85 mV do potencial de circuito aberto dos valores em branco, o triptofano pode ser considerado um inibidor anódico. Considerando o gráfico de superpotencial (Figura 54B), os ramos anódico e catódico foram notavelmente menores do que a solução em branco e a Tabela 11 mostra os dados eletroquímicos da análise de Tafel para as curvas de polarização de compostos isolados.

Tabela 11 - Dados eletroquímicos das curvas de polarização

obtidas a partir de 1 g L<sup>-1</sup> de ácido clorogênico e solução de triptofano para inibição da corrosão do eletrodo de aço 1020

Composto separado	E <sub>corr</sub> (V)	j <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	ε (%)
<b>Branco</b>	- 0.483	0.532 ± 0.068	110.09 ± 17.97	---
<b>Ácido clorogênico</b>	- 0.751	0.013 ± 0.001	499.83 ± 81.67	97.56
<b>Triptofano</b>	- 0.463	0.060 ± 0.010	315.4 ± 84.72	88.72

Fonte: do próprio autor (2019).

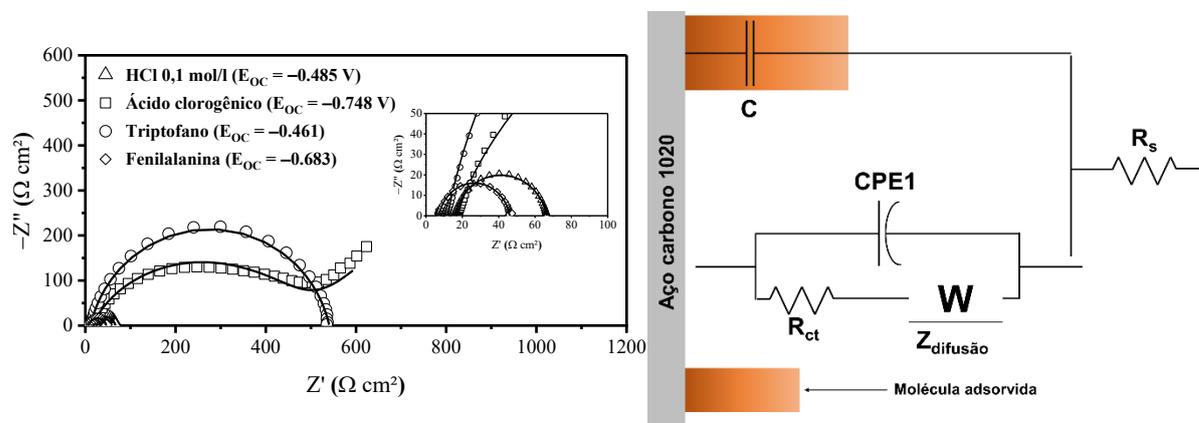
A Tabela 11 mostra os dados calculados das curvas de polarização na Figura 54. Quando se calcula a eficiência anticorrosão calculada usando a equação 7, verifica-se que a eficiência foi notavelmente alta: quase 98% para ácido clorogênico e 89% para soluções isoladas de triptofano, o que revela esses compostos como os verdadeiros inibidores de seus respectivos extratos aquosos. Para efeito de comparação, Jia-Jun *et al.* (2010) apresentaram o triptofano como um inibidor de corrosão para eletrodo de aço carbono 1020 em 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl e os resultados a 298 K foram muito semelhantes, considerando o triptofano como um inibidor anódico. Essa diferença em relação aos extratos aquosos pode estar relacionada com a composição química dessas soluções, uma vez que a molécula separada não sofre interferência de outros compostos que estão naturalmente presentes nesses extratos, quer seja essa interferência positiva, quer seja negativa.

#### 4.5.3 Análise de impedância

Visando um aspecto detalhado da eletroquímica desses compostos, experimentos de impedância foram conduzidos, e os resultados são mostrados na Figura 56 e na Tabela 12.

Figura 56 - Espectros de impedância para eletrodo de aço carbono 1020 em

solução contendo 1 g L<sup>-1</sup> de ácido clorogênico e triptofano (A) e o circuito equivalente aplicado para espectro de solução de ácido clorogênico (B)



Fonte: do próprio autor (2019).

Tabela 12 – Resistências à transferência de carga Obtidas a partir dos circuitos equivalentes mostrados na Figura 56

Extrato	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	ε (%)
Branco	48,84 ± 3,02	----
Ácido clorogênico	384,70 ± 10,15	87,30
Fenilalanina	38,8 ± 2,1	---
Triptofano	374,40 ± 68,24	86,96

Fonte: do próprio autor (2019).

Os gráficos de Nyquist na Figura 56A mostraram o comportamento das moléculas separadas dos extratos aquosos. Tendo um único semicírculo capacitivo, os dados de impedância do triptofano foram ajustados para um circuito RC regular (Figura 56B), enquanto o ácido clorogênico em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> tinha um comportamento difusivo em frequências mais baixas, o que estava relacionado com a difusão do gás oxigênio (MCCAFFERTY, 2015). A heterogeneidade da superfície do eletrodo não permitiu uma cobertura total desta área e aqueles não cobertos podem ser expostos à corrosão. A área coberta do eletrodo foi referida como C (elemento capacitor) e a área descoberta foi ajustada a um circuito de impedância difusional Warburg clássico (Figura 56B) (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008) e a eficiência anticorrosiva foi calculada usando a equação 1 e os valores R<sub>ct</sub> ajustados mostrados na Tabela 12. Os valores de eficiência seguiram a mesma sequência na análise Tafel na Tabela 11, exibindo 87% de eficiência de inibição. Esses resultados mostraram que

essas moléculas (polifenol e aminoácido) são inibidoras de corrosão potencialmente seguras para eletrodo de aço carbono 1020 em meio ácido.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A triagem inicial de resíduos vegetais aquosos mostrou que, em meio ácido, os extratos de maracujá, berinjela, tamarindo e pepino inibiram a atividade corrosiva do eletrodo de aço 1020 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Experimentos de perda de massa de extratos isolados de pepino, berinjela, tamarindo e maracujá apresentaram eficiências de inibição superiores a 79%, sendo que pepino apresentou a maior eficiência com 88,31%. Experimentos eletroquímicos mostraram que as correntes de densidade de corrosão diminuíram de 0,532 mA na solução em branco cm<sup>2</sup> para 0,0336 mA cm<sup>2</sup> no extrato de tamarindo, uma diminuição de dez vezes. Os dados de impedância mostraram um comportamento capacitivo dos inibidores em relação a 1020 eletrodos de aço se comparados com a solução em branco com eficiências superiores a 89% até 92,15% do extrato de pepino. Quando os principais compostos dos extratos foram separados dos extratos de berinjela e maracujá, o ácido clorogênico e o aminoácido triptofano apresentaram eficiência superior à dos extratos de frutas: a eficiência de inibição de 88,72% do triptofano e de 97,56% do ácido clorogênico comprovam esse fato. Nesse contexto, os extratos aquosos de resíduos de frutas podem ser usados com segurança como inibidores de corrosão para 1020 eletrodos de aço carbono em meio ácido.

Portanto, o uso de resíduos vegetais sem o uso de outros produtos químicos nocivos tem um grande potencial como um inibidor anticorrosão ecologicamente correto.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-GABER, Ashraf Moustafa *et al.* Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. **Corros. Sci.**, [s. l.], v. 48, n. 9, p. 2765–2779, Sept. 2006a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.09.017>.

ABDEL-GABER, Ashraf Moustafa *et al.* Effect of temperature on inhibitive action of damsissa extract on the corrosion of steel in acidic media. **Corrosion**, [s. l.], v. 62, n. 4, p. 293-299, Apr. 2006b. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3280662>.

ALI, A. I.; MAHROUS, Y. Sh. Corrosion inhibition of C-steel in acidic media from fruiting bodies of: *Melia azedarach* L extract and a synergistic Ni<sup>2+</sup> additive. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 38, p. 23687–23698, Jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7RA00111H>.

AMAKURA, Yoshiaki *et al.* Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries. **J Agric Food Chem.**, [s. l.], v. 48, n. 12, p. 6292-6297, Nov. 2000. DOI: 10.1021/jf000849z.

AS FORMAS de corrosão. **Engenheiro de materiais.com**, 2017. 1 figura. Disponível em: <https://images.app.goo.gl/FfDKveT5aSowAA2d7>. Acesso em: 20 abr. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 6210, de 17 de dezembro de 2008**: Materiais metálicos - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão. Esta Norma estabelece os requisitos exigíveis para o preparo de corpos-de-prova metálicos antes do ensaio, remoção dos produtos de corrosão após o ensaio e terminação da taxa de corrosão. 2008. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=28394>. Acesso em: 23 jun. 2019.

ASTM. Standard Guide for Stewardship for the Cleaning of Commercial and Institutional Buildings. **ASTM International**, [s. l.], v. 90, 1, 1999. Disponível em: <https://www.astm.org/HISTORIC...> Acesso em: 15 maio 2019.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. ASTM. West Conshohocken: ASTM Int'l. , 1999)

ATKINS, Peter W.; DE PAULA, Julio. **Physical Chemistry**. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2012.

BALESTRO, Eveline Angélica; SANDRI, Ivana Greice; FONTANA, Roselei Claudete. Utilização de bagaço de uva com atividade antioxidante na formulação de barra de cereais. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 13, n. 2, p. 203-209, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v13n2p203-209>.

BALTSCHUN, Dietmar *et al.* Singlet oxygen quenching abilities of carotenoids. **Liebigs Annalen**, [s. l.], v. 1997, n. 9, p. 1887-1893, Aug. 1997. DOI: <https://doi.org/>

[10.1002/jlac.199719970913](https://doi.org/10.1002/jlac.199719970913).

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods**: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, 2000.

BARRETO, Lhaira Souza *et al.* Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, e11852, 2017. DOI: [10.1590/s1517-707620170003.0186](https://doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0186).

BEECHER, Gary R. Overview of dietary flavonoids: nomenclature, occurrence and intake. **J Nutr.**, [s. l.], v. 133, n. 10, p. 32485-32545, Oct. 2003. DOI: [10.1093/jn/133.10.3248S](https://doi.org/10.1093/jn/133.10.3248S).

BERARDINI, Nicolai *et al.* Screening of mango (*Mangifera indica* L.) cultivars for their contents of flavonol O- and xanthone C-glycosides, anthocyanins, and pectin. **J Agric Food Chem.**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 1563-1570, Mar. 2005. DOI: [10.1021/jf0484069](https://doi.org/10.1021/jf0484069).

BERDAHL, Donald R.; MCKEAGUE, Jill. Rosemary and sage extracts as antioxidants for food preservation. *In*: SHAHIDI, Fereidoon (Eds.). **Handbook of antioxidants for food preservation**. London: Elsevier, 2015. p. 177- 217. *E-book*.

BEUTNER, Stefan *et al.* Quantitative assessment of antioxidant properties of natural colorants and phytochemicals: carotenoids, flavonoids, phenols and indigoids. The role of  $\beta$ -carotene in antioxidant functions. **J Sci Food Agric.**, [s. l.], v. 81, n. 6, p. 559-568, Mar. 2001. DOI: [https://doi.org/ 10.1002/jsfa.849](https://doi.org/10.1002/jsfa.849).

BLOCK, India. Ponte Morandi bridge collapses in Genoa during storm. **Dezeen.com**, 15 Aug. 2018. Disponível em: <https://www.dezeen.com/2018/08/15/ponte-morandi-bridge-collapse-geoa-riccardo-morandi/>. Acesso em: 25 out. 2020.

BOBBIO, Paulo A.; BOBBIO, Florinda Orsati. **Química do processamento de alimentos**: pigmentos. 2. ed. Campinas, SP: Varela, 1995.

BOURZEIX, Michel; ESCUDIER, Jean Louis; MOURGUES, Jean. Produits de diversification. *In*: FLANZY, Claude (coord.). **Oenologie**: fondements scientifiques et technologiques. Londres: Lavoisier Tec & Doc, 1998. p. 1143-1179. (Collection sciences et techniques agroalimentaires, v. 2).

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 221-247, June 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x>.

BUENO, Glorys Coromoto Villarroel de. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BUSTAMANTE, María Ángeles *et al.* Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 372-380, Apr. 2008. DOI: [10.1016/j.wasman.2007.01.013](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.013).

CARDOSO, Amauri dos Santos. **Aumento da confiabilidade no sistema de topo em Unidade de Destilação de Refinaria de Petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2006.

CARDOSO, Sheila Pressentin *et al.* Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Quím Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 756-760, out. 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000500004>.

CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Quím Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>.

CASALETTO, Maria Pia *et al.* Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 136, p. 91-105, May 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.059>.

CHAIIB, Kamel *et al.* The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. **Phytother Res.**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 501-506, June 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/ptr.2124>.

CHARLES, Denys. J. **Antioxidant properties of spices, herbs and other sources**. New York: Springer Science & Business Media, 2012.

COELHO, Pedro. Diferentes tipos e formas de corrosão. **Engquimicasantosp**, 15 jun. 2015. 9 figuras. Disponível em: <https://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>. Acesso em: 15 jan. 2019.

CORROSÃO: intergranular. **Blogspot.com**, [200-?]. Disponível em: <https://images.app.goo.gl/9MFDkb7VBnzCMk3fA>. Acesso em: 15 mar. 2020.

CORROSÃO por pite em aço inox – saiba identificar! **Losinox**, 2019. 1 figura. Disponível em: <http://blog.losinox.com.br/2019/03/06/corrosao-por-pite-em-aco-inox-saiba-identificar/>. Acesso em: 28 mar. 2020.

COSTA, Gabriel S. da; FARIA, Guilherme Picardi C. **Corrosão**, [2016]. 1 figura. Disponível em: <https://images.app.goo.gl/38k5iNJinAs4E5pVA>. Acesso em: 15 abr. 2019.

COSTA, J. M. Aproveitamento de subprodutos da vinificação: o bagaço como matéria-prima da indústria de óleos e grainha e de fabrico de rações para gado. *In*: CONGRESSO NACIONAL DAS INDUSTRIAS AGRO-ALIMENTARES, 1., 1983, Lisboa. **Anais** [...]. Lisboa: Junta Nacional dos Vinhos, 1983.

DAI, Jin; MUMPER, Russel J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 7313-7352, Oct. 2010. DOI: [10.3390/molecules15107313](https://doi.org/10.3390/molecules15107313).

DEGÁSPARI, Cláudia Helena; WASZCZYNSKYJ, Nina. Antioxidants properties of phenolic compounds. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/acd.v5i1.540>.

DIAS, Maristela Aparecida *et al.* Qualidade e compostos fenólicos em sementes de mamão alterados pela colheita e maturação dos frutos. **Cienc Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 4, p. 737-743, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20121353>.

DIAZ, Vinícius Sandri *et al.* Produção de açaí a partir dos frutos do palmito juçara. *In*: EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA FLORESTAS, 7., 2008, Curitiba. **Anais** [...]. Curitiba: Embrapa, 2008.

DOWNHAM, Alison; COLLINS, Paul. Colouring our foods in the last and next millennium. **Int J Food Sci Technol.**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 5-22, Dec. 2000. DOI: <http://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2000.00373.x>.

EBENSO, Eno E.; EDDY, Nnabuk Okon; ODIONGENYI, Anduang O. Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of *Piper guinensis* as a green corrosion inhibitor for mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Afr J Pure Appl Chem.**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 107-115, Nov. 2008. ISSN 1996-0840.

EDDY, Nnabuk Okon; ODOEMELAM, Steven A.; ODIONGENYI, Anduang O. Ethanol Extract of *Musa acuminata* peel as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Advances in Natural and Applied Sciences**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 35-42, 2008.

EL-ETRE, Ali Y. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 43, n. 1, p.1031-1039, June 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00127-X).

EL-ETRE, Ali Y. Inhibition of acid corrosion of aluminum using *Opuntia* extract. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 45, n. 11, p. 2045-2495, Nov. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00066-0).

EL-ETRE, Ali Y. Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. **Appl Surf Sci.**, [s. l.], v. 252, n. 24, p. 8521-8525, Oct. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.066>.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados. **Informe técnico**: maracujá. 2018. Disponível em: <http://www.cpac.embrapa.br/publico/usuarios/uploads/minicursomaracuja/informemaracuja.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2019.

FALEIRO, Fábio Gelape; JUNQUEIRA, Nilton Tadeu Vilela; BRAGA, Marcelo Fideles (ed.). **Maracujá**: germoplasma e melhoramento genético. Planaltina, DF: Embrapa

Cerrados, 2005.

FARZAEI, Mohammad Hosein *et al.* Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities. **J Tradit Chin Med.**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 815-826, Dec. 2013. DOI: [10.1016/s0254-6272\(14\)60018-2](https://doi.org/10.1016/s0254-6272(14)60018-2).

FEJES, S. Z. *et al.* Free radical scavenging and membrane protective effects of methanol extracts from *Anthriscus cerefolium* L. (Hoffm.) and *Petroselinum crispum* (Mill.) Nym. ex AW Hill. **Phytother Res.**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 362-365, Aug. 2000. DOI: [10.1002/1099-1573\(200008\)14:5<362::aid-ptr554>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/1099-1573(200008)14:5<362::aid-ptr554>3.0.co;2-g).

FERRARI, Valdecir. **A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos**. 2010. 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Econômicas) - Universidade de Caxias do Sul, Bento Gonçalves, 2010.

FERREIRA, Magna Maria Macedo; FERREIRA, Gilvan Barbosa; FONTES, Paulo Cezar Rezende. Eficiência da adubação nitrogenada do tomateiro em duas épocas de cultivo. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 2, p. 263-273, Apr. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000200019>

FIGUEREDO, Maria José Mazega *et al.* **Metodologia para obtenção de Antocianinas de frutos de juçara (*Euterpe edulis*)**. Colombo, PR: Embrapa Florestas, 2008. (Comunicado Técnico 209).

GAD, Ahmed. S.; SAYD, Ahmed F. Antioxidant properties of rosemary and its potential uses as natural antioxidant in dairy products: a review. **Food and Nutrition Sciences**, Cairo, v. 6, n. 1, p. 179, Jan. 2015. DOI: [10.4236/fns.2015.61019](https://doi.org/10.4236/fns.2015.61019).

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

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

GIL, Maria I. *et al.* Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. **J Agric Food Chem.**, [s. l.], v. 48, n. 10, p. 4581-4589, Sept. 2000. DOI: [10.1021/jf000404a](https://doi.org/10.1021/jf000404a).

GOMES, Antonio Wilson Moura. **Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais tropicais**. 1999. 100 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 1999. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249154>. Acesso em: 31 jul. 2020.

GÜLÇİN, İlhami. Antioxidant activity of eugenol: a structure–activity relationship study. **J Med Food**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 975-985, Sept. 2011. DOI: [10.1089/jmf.2010.0197](https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0197).

GUPTA, M. *et al.* Antioxidant and free radical scavenging activities of *Ervatamia coronaria* Stapf. Leaves. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 119-126, Apr. 2004. DOI: [10.22037/IJPR.2010.587](https://doi.org/10.22037/IJPR.2010.587).

HENZ, Gilmar Paulo; PORPINO, Gustavo. Food losses and waste: how Brazil is facing this global challenge? **Hortic Bras.**, Brasília, v. 35, n. 4, p. 472-482, out./dez. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-053620170402>.

HERVERT-HERNÁNDEZ, Deisy *et al.* Stimulatory role of grape pomace polyphenols on *Lactobacillus acidophilus* growth. **International Journal of Food Microbiology**, [s. l.], v. 136, n. 1, p. 119-122, Nov. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2009.09.016>.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; STANLEY, R. Crouch. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HRAS, Andreja Rižner *et al.* Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food chemistry**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 229-233, Nov. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00161-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00161-8).

IFESAN, B. O. T.; FADIPE, E. A.; IFESAN, B. T. Investigation of antioxidant and antimicrobial properties of garlic peel extract (*Allium sativum*) and its use as natural food additive in cooked beef. **J Sci Res Reports**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 711-721, Jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.9734/JSRR/2014/5726>.

IGATUBURCE, José M. *et al.* Study of agricultural by-products: extration ad amino acid composition of grape seed (*vitis vinifera*) proteins. **J Sci Food Agric.**, [s. l.], v. 54, p. 489-493, 1991.

INADA, Kim Ohanna Pimenta *et al.* Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions. **Journal of functional food**, [s. l.], v. 17, p. 422–433, Aug. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.002>.

JANEIRO, Daniele Idalino *et al.* Efeito da farinha da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Deg.) nos níveis glicêmicos e lipídicos de pacientes diabéticos tipo 2. **Rev bras farmacogn.**, João Pessoa, v. 18, supl., p. 724-732, dez. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-695X2008000500016>.

JL, Gopal *et al.* *Musa paradisiaca* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 90, p. 107-117, Jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.002>.

JIA-JUN, Fu *et al.* L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution. **J Mater Sci.**, [s. l.], v. 45, p. 979–986, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4028-0>.

JIANG, H. G.; RÜHLE, M.; LAVERNIA, Enrique J. On the applicability of the x-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials. **J Mater Res.**, Cambridge, v. 14, n. 2, p. 549-559, Feb. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0079>.

KALAISELVI, Patchaiah *et al.* *Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 120, n. 2-3, p. 643-648,

Apr. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.015>.

KAVITHA, N.; MANJULA, P.; ANANDHA KUMAR, N. Syneristic [*sic*] effect of C. Papaya Leaves Extract-Zn<sup>2+</sup> in corrosion inhibition of mild steel in aqueous medium. **Res J Chem Sci.**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 88-93, Aug. 2014. ISSN 2231-606X.

KESSLER, Andre; BALDWIN, Ian T. Plant responses to insect herbivory: the emerging molecular analysis. **Annual Review of Plant Biology**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 299-328, Feb. 2002. DOI: [10.1146/annurev.arplant.53.100301.135207](https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135207).

KOCH, Gerhardus *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston: Nace, 2016.

KUMAR, Shanmugan. Eco-friendly corrosion inhibitors: synergistic effect of ethanol extracts of calotropis for corrosion of mild steel in acid media using mass loss and thermometric technique at different temperatures. **Prot Met Phys Chem Surf.**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 376–380, Apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205116020167>.

LANSKY, Ephraim P.; NEWMAN, Robert A. Punica granatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. **J Ethnopharmacol.**, [s. l.], v. 109, n. 2, p. 177-206, Jan. 2007. DOI: 10.1016/j.jep.2006.09.006.

LAUREANO, A. C. *et al.* Utilização de resíduo de maracujá como inibidor de corrosão em aço 1020 em meio contendo HCl. *In*: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS (COTEQ), 14., 2017, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Belo Horizonte, 2017.

LI, Xiang-Hong; DENG, Shu-Duan; FU, Hui. Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. Leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution. **Journal Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1641-1649, June 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0151-5>.

LI, Xican *et al.* Flos *Chrysanthemi Indici* protects against hydroxyl-induced damages to DNA and MSCs via antioxidant mechanism. **J Saudi Chem Soc.**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 454-460, July 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.06.004>.

LI, Yan *et al.* Berberine as a Natural source inhibitor for Mild Steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Appl Surf Sci.**, [s. l.], v. 252, n. 5, p. 1245-1253, Dec. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.094>.

LI, Yunfeng *et al.* Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. **Food chemistry**, [s. l.], v. 96, n. 2, p. 254-260, May 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.033>.

LIAO, Liu Li *et al.* Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee fruit in HCl solution: experimental and theoretical studies. **J Colloid Interface Sci.**, [s. l.], v. 520, p. 41-49, June 2018. DOI: [10.1016/j.jcis.2018.02.071](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.071).

LIN, Chun-Mao *et al.* Molecular modeling of flavonoids that inhibits xanthine oxidase. **Biochem Biophys Res Commun.**, [s. l.], v. 294, n. 1, p. 167-172, May 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(02\)00442-4](https://doi.org/10.1016/S0006-291X(02)00442-4).

LIU, Jiping *et al.* Reducing spread in climate model projections of a September ice-free Arctic. **PNAS**, San Diego, v. 110, n. 31, p. 12571-12576, July 2013. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1219716110>.

LÓPEZ-VARGAS, Jairo *et al.* Chemical, physico-chemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of dietary fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora adulis* var. *flavicarpa*) co-products. **Food Research International**, [s. l.], v. 51, n. 2, p. 756-763, May 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.055>.

LUO, Xiaohu *et al.* 4-aminoazobenzene modified natural glucomannan as a green eco-friendly inhibitor for the mild steel in 0.5 M HCl solution. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 151, p. 132-142, May 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.027>.

MAGALHÃES, Ana Carolina *et al.* The Effect of an Experimental 4% TiF<sub>4</sub> Varnish Compared to NaF Varnishes and 4% TiF<sub>4</sub> Solution on Dental Erosion in vitro. **Caries Res.**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 269-274, Aug. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1159/000135672>.

MAINIER, Fernando Benedicto; SILVA, Rosenir Rita de Cassia Moreira da. Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente. **Engevista**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 106-112, dez. 2004. DOI: <https://doi.org/10.22409/engevista.v6i3>.

MALVIYA, Shalini *et al.* Antioxidant and antibacterial potential of pomegranate peel extracts. **J Food Sci Technol.**, [s. l.], v. 51, n. 12, p. 4132-4137, Dec. 2014. DOI: 10.1007/s13197-013-0956-4.

MANCIN, C. A.; SOUZA, O. P.; MELO, B. Cultura do mamoeiro. **Fruticultura**, [2002]. Disponível em: [http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/mamao.html#\\_Toc43655428](http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/mamao.html#_Toc43655428). Acesso em: 14 jan. 2014.

MARTÍNEZ, Ruth *et al.* Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate. **Food chemistry**, [s. l.], v. 135, n. 3, p. 1520-1526, Dec. 2012. DOI: [10.1016/j.foodchem.2012.05.057](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.057).

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 1 dez. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05002374>>. Acesso em: 30 jul. 2018.)

MARTÍNEZ-FLÓREZ, S. *et al.* Los flavonóides: propiedades y acciones antioxidantes. **Nutr Hosp.**, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 271-278, 2002. ISSN 0212-1611.

MELETTI, Laura Maria Molina; BRUCKNER, Claudio Horst. Melhoramento genético. *In*: BRUCKNER, Claudio Horst; PICANÇO, Marcelo Coutinho (ed.). **Maracujá: tecnologia de produção, pós-colheita, agroindústria, mercado**. Porto

Alegre: Cinco Continentes, 2001. p. 345-385.

MOBIN, Mohammad; ZEHRA, Saman; PARVEEN, Mosarrat. L-Cysteine as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl and synergistic effect of anionic, cationic and non-ionic surfactants. **J Mol Liq.**, [s. l.], v. 216, p. 598-607, Apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.087>.

MOR, Firdevs; SAHINDOKUYUCU, Fatma; ERDOGAN, Neslihan. Nitrate and nitrite contents of some vegetables consumed in south province of Turkey. **Agricultural Journal**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 142-145, 2010. DOI: [10.3923/aj.2010.142.145](https://doi.org/10.3923/aj.2010.142.145).

NOOR, Ehteram A. Comparative study on the corrosion inhibition of mild steel by aqueous extract of fenugreek seeds and leaves in acidic solutions. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 23-30, 2008.

OGATA, Masahiro *et al.* Antioxidant activity of eugenol and related monomeric and dimeric compounds. **Chem Pharm Bull.**, Tokyo, v. 48, n. 10, p. 1467-1469, Oct. 2000. DOI: <https://doi.org/10.1248/cpb.48.1467>.

OGUZIE, Emeka E. Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of hibiscus sabdariffa extract on mild steel in acidic media. **Portugaliae Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 26, p. 303-314, 2008.

OKAFOR, Peter C.; EBENSO, Eno E. Inhibitive action of carica papaya extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics. **Pigm Resin Technol.**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 134-140, May 2007. DOI: <https://doi.org/10.1108/03699420710748992>.

OKAFOR, Peter C. *et al.* Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 50, n. 8, p. 2310-2317, Aug. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.009>.

OLUWATUYI, Moyosoluwa; KAATZ, Glenn W.; GIBBONS, Simon. Antibacterial and resistance modifying activity of *Rosmarinus officinalis*. **Phytochemistry**, London; Detroit, v. 65, n. 24, p. 3249-3254, Dec. 2004. DOI: [10.1016/j.phytochem.2004.10.009](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.10.009).

ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008.

OSTOVARI, A. *et al.* Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: a comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonic acid, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid). **Corros Sci.**, [s. l.], v. 51, n. 9, p. 1935-1949, May 2009. DOI: [10.1016/j.corsci.2009.05.024](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.024).

PARTHASARATHY, Villupanoor A.; CHEMPAKAM, Bhageerathy; ZACHARIAH, T. John (Eds.). **Chemistry of spices**. India: Cabi, 2008.

PATHAK, S. B. *et al.* TLC densitometric method for the quantification of eugenol and gallic acid in clove. **Chromatographia**, [s. l.], v. 60, n. 3-4, p. 241-244, Aug. 2004.

DOI: [10.1365/s10337-004-0373-y](https://doi.org/10.1365/s10337-004-0373-y).

PATO, Octávio. **O vinho**: sua preparação e conservação. 8. ed. Lisboa: Livraria Clássica Editora, 1988.

PEREIRA, Simone Santana de Assunção Araújo *et al.* Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 65, p. 360-366, Dec. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.038>.

PING, Lan *et al.* Condensed tannins extraction from grape pomace: characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 907-914, July 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.009>.

POPOVIĆ, Mira *et al.* Effect of parsley (*Petroselinum crispum* (Mill.) Nym. ex A.W. Hill, Apiaceae) extracts on some biochemical parameters of oxidative stress in mice treated with CCl<sub>4</sub>. **Phytother Res.**, [s. l.], v. 21, n. 8, p. 717-723, July 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/ptr.2134>.

POTAPOVICH, A. I.; KOSTYUK, V. A. Comparative study of antioxidant properties and cytoprotective activity of flavonoids. **Biochemistry**, Moscow, v. 68, n. 5, p. 514-519, May 2003. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1023947424341>.

POURBAIX, Marcel. **Lições de corrosão eletroquímica**. 3. ed. Bruxelas: Cebelcor, 1987.

PROJETISTA da ponte que desabou na Itália alertou sobre risco de corrosão em 1979. **Independente.com**, 20 ago. 2018. Disponível em: <https://independente.com.br/projetista-da-ponte-que-desabou-na-italia-alertou-sobre-risco-de-corrosao-em-1979/>. Acesso em: 20 maio 2019.

QURAIISHI, Mumtaz Ahmad; FAROOQI, Izharul Haq; SAINI, P. A. Investigation of some green compounds as corrosion and scale inhibitors for cooling systems. **Corrosion**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 493-497, May 1999. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3284011>.

QURAIISHI, Mumtaz Ahmad *et al.* Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 122, n. 1, p. 114-122, July 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.066>.

RAJA, Pandian Bothi; SETHURAMAN, Mathur Gopalakrishnan. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media: a review. **Materials Letters**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 113-116, Jan. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>.

RAMÍREZ, Nardo *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy: An effective tool for a fast microbiological diagnosis. **Biotecnol Apl.**, La Habana, v. 26, n. 1, p. 72-78, Mar. 2009. Available from: [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1027-28522009000100008&lng=en&nrm=iso](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1027-28522009000100008&lng=en&nrm=iso). Access on: 28 Apr. 2021.

REDOVNIKOVIC, Ivana Radojic *et al.* Natural honey and black radish juice as tin

corrosion inhibitors. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 1498-1504, May 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.013>.

RIOS, Emerson da Costa. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

ROCHA, Janaina Cardozo da; GOMES, José Antônio da Cunha Ponciano; D'ELIA, Eliane. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 52, n. 7, p. 2341-2348, July 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.033>.

ROCHA, Janaina Cardozo da; GOMES, José Antônio da Cunha Ponciano; D'ELIA, Eliane. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Mat Res.**, São Carlos, v. 17, n. 6, p. 1581-1587, Dec. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.285014>.

SANTOS, Tiago Manuel Heleno dos. **Corrosão das armaduras do betão armado: causas, consequências, prevenção e projeto de durabilidade**. 2014. 323 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2014.

SARATHA, R.; PRIYA, S. V.; THILAGAVATHY, Palanisamy. Investigation of *Citrus Aurantiifolia* Leaves Extract as corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl. **E-Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 785-795, July 2009. DOI: [10.1155/2009/107807](https://doi.org/10.1155/2009/107807).

SARKHOSH, A. *et al.* RAPD markers reveal polymorphism among some Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) genotypes. **Scientia Horticulturae**, [s. l.], v. 111, n. 1, p. 24-29, Dec. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.07.033>.

SATAPATHY, A. K. *et al.* Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. **Corros Sci.**, [s. l.], v. 51, n. 12, p. 2848-2856, Dec. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.016>.

SAURA-CALIXTO, Fulgencio. Antioxidant dietary fiber product: a new concept and a potential food ingredient. **J Agric Food Chem.**, [s. l.], v. 46, n. 10, p. 4303-4306, Sept. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf9803841>.

SAXENA, Akhil; PRASAD, Dwarika; HALDHAR, Rajesh. Use of *Asparagus racemosus* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **J Mater Sci.**, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 8523–8535, Feb. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2123-9>.

SCHULTZ, Juliano. **Compostos fenólicos, antocianinas e atividade antioxidante de açais de *Euterpe edulis* Martius e *Euterpe oleracea* Martius submetidos a tratamentos para sua conservação**. 2008. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SCHULTZ, T. Wayne; ALLISON, Terry C. Toxicity and toxic interaction of aniline and pyridine. **Bull Environ Contam Toxicol.**, [s. l.], v. 23, p. 814–819, Dec. 1979. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01770047>.

SENTHILVADIVU, D. B.; ASWINI, V.; KUMAR, K. S. Anti-corrosive behavior of ethanolic extract of banana peel against acidic media and their thermodynamic studies. **Internacional Journal of Science and Research (IJSR)**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 1762-1768, July 2017. ISSN 2319-7064.

SHARMILA, A.; PREMA, A. Angelim; SAHAYARAJ, P. Arockia. Influence of *Murraya koenigii* (Curry leaves) extract on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution. **Rasayan J Chem.**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 74-81, 2010. ISSN 09747-1496.

SILVA, J. *et al.* Avaliação da corrosão interna de um duto de gás natural. *In*: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., 2002, Salvador. **Anais [...]**. Salvador, 2002.

SILVA, Maria das Graças C. Parada Costa; BARRETTO, Waldemar de Sousa; SERÔDIO, Maria Helena. **Comparação nutricional da polpa dos frutos de juçara e de açaí**. Brasília, DF: Centro de Pasquisa do Cacau, Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento, 2004.

SILVA, Mariana Borges de Lima da *et al.* Qualidade físico-química e sensorial de aguardentes de polpa de banana e banana integral submetidas à hidrólise enzimática. **Alim Nutr.**, Araraquara, v. 20, n. 2, p. 217-2214, abr./jun. 2009. ISSN 0103-4235.

SILVA, Sandra Regina da; MERCADANTE, Adriana Z. Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) in natura. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 254-258, dez. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612002000300010>.

SINGH, Ambrish; SINGH, Vinod Kumar; QURAIISHI, Mumtaz Ahmad. Inhibition of mild steel corrosion in HCl Solution using pipali (*Piper longum*) fruit extract. **Arab J Sci Eng.**, [s. l.], v. 38, p. 85–97, Jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0409-9>.

SINGH, Dharmendra Kumar *et al.* 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: an experimental and theoretical study. **J Mol Liq.**, [s. l.], v. 216, p. 738-746, Apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.012>.

SOUZA, E. A. **Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com elevado ciclo de concentração**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SPANGHERO, Mauro; SALEM, Abdelfattah Z. M.; ROBINSON, P. H. Chemical composition, including secondary metabolites, and rumen fermentability of seeds and pulp of Californian (USA) and Italian grape pomaces. **Animal Feed Science and Technology**, [s. l.], v. 152, n. 3-4, p. 243–255, Aug. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ansci.2009.05.001>.

[1016/j.anifeedsci.2009.04.015](https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2009.04.015).

STAHL, Wilhelm; SIES, Helmut. Antioxidant activity of carotenoids. **Mol Aspects Med.**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 345-351, Dec. 2003. DOI: [10.1016/s0098-2997\(03\)00030-x](https://doi.org/10.1016/s0098-2997(03)00030-x).

SUN, Baoshab; SPRANGER, M. Isabel. Review: Quantitative extraction and analysis of grape and wine proanthocyanidins and stilbenes. **Ciência Téc Vitiv.**, Sobral de Monte Agraço, v. 20, n. 2, p. 59-90, 2005.

SILVERSTEIN, R M et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds, 8th Edition**. [S.l.]: Wiley, 2014. Disponível em:

<<https://books.google.com.br/books?id=Zf5EBQAAQBAJ>>.)

TESTEZLAF, Roberto; MATSURA, Eddon Eiji. **Engenharia de irrigação: tubos e acessórios**. Campinas, SP: Unicamp/Faculdade de Engenharia Agrícola, 2015. *E-book*. 1 figura. Disponível em: [https://condor.feis.unesp.br/irrigacao/pdf/testezlaf\\_irrigacao\\_tubos\\_acessorios.pdf](https://condor.feis.unesp.br/irrigacao/pdf/testezlaf_irrigacao_tubos_acessorios.pdf). Acesso em: 25 abr. 2019.

TOMEI, Rafael Rodrigues; SALVADOR, Marcos José. Metodologias analíticas atuais para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais. *In*: XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11.; ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 7., 2007, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos: Univap, 2007.

TORRES, Vanessa Vasconcelos. **Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

TOŠOVIĆ, Jelena; MARKOVIĆ, Svetlana. Antioxidative activity of chlorogenic acid relative to trolox in aqueous solution – DFT study. **Food Chem.**, [s. l.], v. 278, p. 469-475, Apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.070>.

UMOREN, Saviour A.; OBOT, Imi B.; OBI-EGBEDI, Nelson Okpako. Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid. **J Mater Sci.**, [s. l.], v. 44, p. 274-279, Jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3045-8>.

UNIÃO EUROPEIA. Conselho da União Europeia. Regulamento (CE) nº 1493/1999 do Conselho de 17 de Maio de 1999 que estabelece a organização comum do mercado vitivinícola. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, Portugal, L179, p. 1-84, 1999. Disponível em: [https://www.ivv.gov.pt/np4/file/446/1493\\_1999.pdf](https://www.ivv.gov.pt/np4/file/446/1493_1999.pdf). Acesso em: 15 maio 2020.

VIANA, Gil Mendes. **Avaliação do isotiocianato de benzila natural como inseticida e precursor sintético de tiouréias e derivados**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

VOLP, Ana Carolina Pinheiro *et al.* Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Rev Bras Nutr Clin.**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 141-149, 2008.

WILDERMUTH, Sabrina R.; YOUNG, Erin E.; WERE, Lilian M. Chlorogenic acid oxidation and its reaction with sunflower proteins to form green-colored complexes. **Compr Rev.**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 829-843, Sept. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12213>

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

XU, Juan; CHEN, Shubing; HU, Qihui. Antioxidant activity of brown pigment and extracts from black sesame seed (*Sesamum indicum* L.). **Food chemistry**, Nanjing / Changshu, v. 91, n. 1, p. 79-83, June 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.051>.

ZERAIK, Maria Luiza *et al.* Analysis of passion fruit rinds (*Passiflora edulis*): isoorientin quantification by HPTLC and evaluation of antioxidant (radical scavenging) capacity. **Quím Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 541-545, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300019>.

ZHENG, Wei; WANG, Shiow Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **J Agric Food Chem.**, Beltsville, v. 49, n. 11, p. 5165-5170, Nov. 2001. DOI: 10.1021/jf010697n.