



Universidade Federal de Alagoas-UFAL
Centro de Tecnologia-CTEC
Programa de Pós-Graduação em Materiais-PPGMaterias



WILLIAMS RAPHAEL DE SOUZA MORAIS

**DESENVOLVIMENTO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO
DERIVADOS DE EXTRATOS VEGETAIS**

Maceió - AL
2023

WILLIAMS RAPHAEL DE SOUZA MORAIS

**DESENVOLVIMENTO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO
DERIVADOS DE EXTRATOS VEGETAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGMateriais) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro

Maceió – AL

2023

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M828d Morais, Williams Raphael de Souza.

Desenvolvimento de inibidores verdes de corrosão derivados de extratos vegetais / Williams Raphael de Souza Morais. – 2023.
170 f. : il. color.

Orientador: Josealdo Tonholo.

Coorientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió,
2023.

Bibliografia: f. 143-170.

1. Inibidores de corrosão. 2. Inibidores verdes. 3. Extratos vegetais. I.
Título.

CDU: 620.19 : 66.097.8

Williams Raphael de Souza Morais

**DESENVOLVIMENTO DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO
DERIVADOS DE EXTRATOS VEGETAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 30 de junho de 2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Josealdo Tonholo (Orientador – PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br ADRIANA SANTOS RIBEIRO
Data: 03/07/2023 12:38:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro (Coorientadora - PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCOS VINICIUS DIAS VERMELHO
Data: 07/07/2023 10:17:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br NATHALIA MARCELINO PEREIRA QUEIROZ
Data: 07/07/2023 11:23:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Nathalia Marcelino Pereira Queiroz (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO JORGE DA SILVA FONSECA
Data: 10/07/2023 09:13:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br LIU YAO CHO
Data: 10/07/2023 10:57:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Liu Yao Cho (Univap)

Dedico a todos os professores que passaram pela minha trajetória, pois eles foram alicerce das minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho, pois sem Ele nada seria possível.

Ao Professor Dr. Josealdo Tonholo pela orientação, por toda ajuda, paciência e por estar sempre disposto a me receber, mesmo na sua agenda apertada e até nos finais de semana. À Professora Dr.^a Adriana Santos Ribeiro pela coorientação e por todo o crescimento e aprendizado proporcionado na área de eletroquímica.

Ao Professor Dr. Ticiano Nascimento (UFAL) e ao Professor Dr. Johnnatan Duarte (IFAL) por todo suporte na realização dos experimentos de caracterização dos extratos.

Aos membros da banca examinadora por contribuírem com sua experiência para o aperfeiçoamento do conteúdo desta tese.

À minha família, especialmente minha mãe e meu irmão, que estão comigo em todos os momentos.

Ao meu companheiro, Prof. Dr. Jaceguai Soares da Silva, pela sua contribuição pessoal e científica na minha vida.

A todos os meus amigos que tornam a caminhada mais leve.

A todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

E por fim, à CAPES/CNPq pela bolsa concedida.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o SENHOR, o seu Deus, estará com você por onde você andar”.

Josué 1:9

RESUMO

Os materiais metálicos e ligas metálicas, são amplamente empregados como materiais nas mais diversas áreas, devido às suas vantagens. O aço carbono, por exemplo, é a liga metálica mais utilizada e um dos materiais mais produzidos no mundo. Em contrapartida, a maioria dos metais e suas ligas em sua forma pura são altamente reativos e sofrem corrosão, processo termodinamicamente espontâneo, resultando na sua deterioração. Um dos métodos mais práticos de proteção de materiais é o uso de inibidores de corrosão. Alguns inibidores, no entanto, são potencialmente poluidores e nocivos à saúde humana, isso motiva a busca por novas formulações. A literatura relata a utilização de produtos naturais, denominados de “inibidores verdes”, os extratos vegetais se destacam dentro dessa classe de inibidores. Nessa perspectiva, no presente trabalho foi realizada uma prospecção acerca da aplicabilidade de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão e o desenvolvimento desses inibidores a partir de extratos vegetais de diferentes fontes: folhas do *Eucalyptus globulus* Labill, alga marinha *Sargassum vulgare* e grãos da *Paullinia cupana* (guaraná), na proteção do aço carbono 1020. Na prospecção bases de artigos científicos e patentes foram consultadas e os documentos encontrados foram analisados. Os extratos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e cromatográficas, e suas atividades de inibição foram avaliadas por técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Foram recuperados 335 artigos e 42 patentes relacionados ao tema, sendo a maior parte dos extratos preparados a partir de folhas para a proteção do aço carbono em meio ácido. Na caracterização dos extratos foram identificados tipos de ligações e compostos, como terpenos e ácidos fenólicos, que demonstram a possibilidade de aplicação desses extratos como inibidores de corrosão. As técnicas utilizadas mostraram que em todas as concentrações estudadas os extratos aumentaram a resistência a transferência de carga, provocaram deslocamento de potencial e diminuíram os parâmetros relacionados à corrosão, atingindo 89,97 % de eficiência máxima anticorrosiva. Além disso, a adsorção de moléculas, na presença dos extratos, em sítios ativos da superfície do aço carbono foi de fisissorção e obedeceram à isoterma de adsorção de *Frumkin*. Os inibidores propostos se apresentam como não tóxicos, baratos, disponíveis na natureza em abundância e de fácil extração, caracterizando-os como inibidores verdes de corrosão.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidor verde. Extratos vegetais. *Eucalyptus globulus* Labill. *Sargassum vulgare*. *Paullinia cupana*. Guaraná.

ABSTRACT

Metallic materials and metallic alloys are widely used as materials in the most diverse areas, due to their advantages. Carbon steel, for example, is the most used metal alloy and one of the most produced materials in the world. In contrast, most metals and their alloys in their pure form are highly reactive and undergo corrosion, a thermodynamically spontaneous process, resulting in their deterioration. One of the most practical methods of protecting materials is the use of corrosion inhibitors. Some inhibitors, however, are potentially polluting and harmful to human health, which motivates the search for new formulations. The literature reports the use of natural products, called "green inhibitors", plant extracts stand out within this class of inhibitors. In this perspective, in the present work a survey was carried out regarding the applicability of plant extracts as green corrosion inhibitors and the development of these inhibitors from plant extracts from different sources: leaves of *Eucalyptus globulus* Labill, seaweed *Sargassum vulgare* and grains of *Paullinia cupana* (guaraná), in the protection of carbon steel 1020. In the prospection, databases of scientific articles and patents were consulted and the documents found were analyzed. The extracts were characterized by spectroscopic and chromatographic techniques, and their inhibition activities were evaluated by gravimetric and electrochemical techniques. 335 articles and 42 patents related to the subject were retrieved, most of the extracts being prepared from leaves for the protection of carbon steel in an acid medium. In the characterization of the extracts, types of bonds and compounds were identified, such as terpenes and phenolic acids, which demonstrate the possibility of using these extracts as inhibitors of corrosion. The techniques used showed that in all studied concentrations the extracts increased the resistance to charge transfer, caused potential displacement and decreased the parameters related to corrosion, reaching 89.97% of maximum anticorrosive efficiency. Furthermore, the adsorption of molecules, in the presence of extracts, on active sites on the carbon steel surface was of physisorption and obeyed the Frumkin adsorption isotherm. The proposed inhibitors are presented as non-toxic, cheap, available in nature in abundance and easy to extract, characterizing them as green corrosion inhibitors.

Keywords: Corrosion. Green inhibitor. Plant extracts. *Eucalyptus globulus* Labill. *Sargassum vulgare*. *Paullinia cupana*. Guarana.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1-** Ciclo dos metais. 25
- Figura 2-** Classificação das formas de corrosão baseada no mecanismo e na morfologia de corrosão, no meio corrosivo e nas tensões mecânicas. 26
- Figura 3-** Principais formas morfológicas de corrosão (a) uniforme, (b) irregular, (c) por placas, (d) aveolar, (e) por pite, (f) interna, (g) intergranular, (h) transgranular, (i) inter-transgranular, (j) filiforme, (k) por manchas, (l) em trincas, (m) em fendas, (n) em juntas soldadas, (o) seletiva. 28
- Figura 4-** Representação do mecanismo de corrosão eletroquímica. 31
- Figura 5-** Exemplo da extrapolação de Tafel numa curva de polarização de ferro; I_{corr} = corrente de corrosão, E_{corr} = potencial de corrosão, b_a = constante de Tafel anódica, b_c = constante de Tafel catódica. 34
- Figura 6-** (a) Modelo de circuito elétrico equivalente usado para representar uma interface eletroquímica em corrosão na ausência de controle de difusão. R_p é a resistência de polarização, Cdl é a capacitância da dupla camada elétrica e R_s é a resistência da solução; (b) Modelo de circuito elétrico equivalente quando o controle de difusão se aplica; W é a impedância de Warburg. 36
- Figura 7-** Representação gráfica do diagrama de Nyquist. 38
- Figura 8-** Diagrama de polarização potencioestática: comportamento eletroquímico de um metal em uma solução com inibidor anódico (a) e sem inibidor (b). 40
- Figura 9-** (a) Estrutura química da Carboximetilquitosana; (b) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de aço carbono 1020 em NaCl 3,5% na presença e ausência de diferentes concentrações do inibidor de CMC a 25 °C. 40
- Figura 10-** Estrutura química da (a) 8-aminoquinolina (8-AQ) e (b) 8-nitroquinolina (8-NQ); (c) Curvas de PCA para liga de alumínio em solução de NaCl a 3%; (d) Curvas de polarização da liga de alumínio AA5052 em solução de NaCl a 3% sem e com inibidor. 41
- Figura 11-** Diagrama de polarização potencioestática: comportamento eletroquímico do metal em uma solução de inibidores catódicos (a), e sem inibidor (b). 42
- Figura 12-** (a) Microscopia de transmissão das nanopartículas de ZrO_2 , (b) Curvas de polarização da liga de alumínio em solução de água do mar simulada sem e com nanopartículas de ZrO_2 . 43

Figura 13- Diagrama de polarização potencioestática: comportamento eletroquímico do metal em uma solução de inibidores mistos (a), e sem inibidor (b). 44

Figura 14- Estrutura química da (a) berberina; (b) Curvas de PCA para o aço carbono e (c) curvas de polarização do aço carbono em solução de 1 M de H₂SO₄ na ausência e na presença da berberina. 45

CAPÍTULO 2

Figura 1- Quantidade de artigos científicos e patentes publicados nos últimos 10 anos relacionados a inibidores de corrosão, (a) *Web of Science* e *Derwent*, (b) *SciELO* e INPI. 51

Figura 2- Percentuais dos 10 principais códigos IPC para as patentes recuperadas na base *Derwent* com o grupo de descritores B. 53

Figura 3- Distribuição ao longo dos últimos 10 anos para as patentes recuperadas no *Orbit* com o grupo de descritores B. 54

Figura 4- Os 20 maiores *players* e seus respectivos países de publicação recuperados no *Orbit* com o grupo de descritores B. 55

Figura 5- Distribuição ao longo dos anos para os artigos recuperados na *Web of Science* com o grupo de descritores C. 57

Figura 6- Informações dos artigos recuperados na *Web of Science* com o grupo de descritores C referentes à (a) parte da planta utilizada, (b) material metálico a ser protegido pesquisado, (c) meio agressivo/corrosivo testado e (d) tipo de atuação do inibidor proposto. 58

Figura 7- Sítios de ligação de metais de transição em flavonoides. 59

CAPÍTULO 3

Figura 1- Folhas, flores e exsicata da espécie *Eucalyptus globulus* Labill. 69

Figura 2- Corpos de prova antes (a) e depois (b) do tratamento com ácido. 73

Figura 3- Sistema e concentrações utilizadas no ensaio de perda de massa. 74

Figura 4- Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência). 76

Figura 5- Espectro de UV-Vis obtido a partir do extrato das folhas de EGL. 78

Figura 6- Espectro de FTIR do extrato etanólico das folhas de EGL. 79

Figura 7- Cromatogramas de CLAE/UV do (a) extrato das folhas de EGL e (b) dos compostos padrões utilizados na análise. 80

Figura 8- Cromatograma do extrato das folhas de EGL. 82

Figura 9- Espectros de massa e estruturas dos compostos majoritários na composição do óleo das folhas de EGL: (a) Eucaliptol ou 1,8-cienol (78,49%), (b) 1R- α -pineno (6,09%) e (c) γ -terpineno (5,96%).	83
Figura 10- Relação massa e área dos corpos de prova utilizados.	84
Figura 11- Perda de massa percentual (a) e corpos de prova (b) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, em 30 dias de ensaio.	85
Figura 12- Carga acumulada (a) e densidade de corrente de corrosão (b) do aço carbono 1020, em solução de 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, em 30 dias de ensaio.	86
Figura 13- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.	88
Figura 14- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.	89
Figura 15- (a) Gráfico de <i>Nyquist</i> do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL; (b) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.	91
Figura 16- Isotermas de <i>Langmiur</i> (a), <i>Temkin</i> (b) e <i>Frumkin</i> (c) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v na presença do extrato de EGL.	93

CAPÍTULO 4

Figura 1- Estruturas dos flavonóides e ácidos fenólicos mais representativos em amostras de <i>Sargassum vulgare</i> .	99
Figura 2- <i>Sargassum vulgare</i> coletado (a) e ponto de coleta na praia de Suaçui (b).	100
Figura 3- Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência); e por um eletrólito (NaCl ou HCl).	103
Figura 4- Espectro de FTIR do extrato da alga <i>Sargassum vulgare</i> .	105
Figura 5- Espectro UV-Vis obtido a partir do extrato de <i>sargassum vulgare</i> .	106
Figura 6- Perfil cromatográfico (a) dos compostos padrões utilizados na análise por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm e (b) do extrato metanólico de <i>Sargassum vulgare</i> .	107
Figura 7- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de <i>Sargassum vulgare</i> .	109

- Figura 8-** Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. 109
- Figura 9-** Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. 111
- Figura 10-** Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl (0,5 mol.L⁻¹) (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. 112
- Figura 11-** Gráfico de Nyquist do aço carbono 1020, (a) em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco), (b) em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (branco); e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. (c) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância. 114
- Figura 12-** Isotermas de adsorção do aço carbono 1020 na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*, em meio salino (NaCl a 3,5% m/v) (*Langmiur* (a), *Temkin* (b) e *Frumkin* (c)) e em meio ácido (HCl a 0,5 mol.L⁻¹) (*Langmiur* (d), *Temkin* (e) e *Frumkin* (f)). 117

CAPÍTULO 5

- Figura 1-** (a) Grãos, (b) casquilhos e (c) sementes de *Paullinia cupana*. 124
- Figura 2-** Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência); e por um eletrólito (HCl). 126
- Figura 3-** Espectro de FTIR dos extratos de casquilho e semente de guaraná. 128
- Figura 4-** Perfis cromatográficos dos extratos do (a) casquilho e (b) semente de guaraná; e (c) dos compostos padrões utilizados na análise por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm. 129
- Figura 5-** Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 900 s e final para cada concentração, em solução de HCl a 0,5 mol.L⁻¹ (controle) e na presença do extrato de casquilho de guaraná. 131
- Figura 6-** Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 900 s e final para cada concentração, em solução de HCl a 0,5 mol.L⁻¹ (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná. 131
- Figura 7-** Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl a 0,5 mol.L⁻¹ (controle) e na presença do extrato de casquilho de guaraná. 132
- Figura 8-** Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl (0,5 mol.L⁻¹) (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná. 133

- Figura 9-** Gráfico de *Nyquist* do aço carbono 1020, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença dos extratos de (a) casquilho e (b) semente de guaraná. 134
- Figura 10-** Circuito equivalente utilizado para ajustar as impedâncias para o aço carbono 1020 em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e na presença de diversas concentrações dos extratos de casquilho e semente de guaraná. 135
- Figura 11-** Isotermas de adsorção do aço carbono 1020 na presença dos extratos do casquilho de guaraná (*Langmiur* (a), *Temkin* (b) e *Frumkin* (c)) e da semente de guaraná (*Langmiur* (d), *Temkin* (e) e *Frumkin* (f)); em meio ácido com HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. 138

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1

Quadro 1- Reações catódicas a depender da condição reacional no processo de corrosão. 31

CAPÍTULO 2

Quadro 1- Descritores utilizados na busca dos artigos e patentes. 49

Quadro 2- Principais informações referentes aos artigos recuperados na base *SciELO* para o grupo de descritores B. 52

Quadro 3- Inibidores verdes de corrosão de aço nos documentos de patentes recuperados na base do INPI. 56

Quadro 4- Principais informações referentes às patentes recuperadas no *Orbit* para o grupo de descritores C. 64

CAPÍTULO 3

Quadro 1- Composição química majoritária determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) nos extratos das folhas de espécies de *Eucalyptus globulus* relatadas na literatura. 70

Quadro 2- Equações utilizadas no tratamento de dados da perda de massa para a obtenção dos parâmetros físicos relacionados ao processo de corrosão. 74

Quadro 3- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C= concentração do extrato (g.L^{-1}), K= constante de equilíbrio de adsorção e g= grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. 77

CAPÍTULO 4

Quadro 1- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C= concentração do extrato (ppm), K= constante de equilíbrio de adsorção e g= grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. 103

CAPÍTULO 5

Quadro 1- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C= concentração do extrato (ppm), K= constante de equilíbrio de adsorção e g= grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. 127

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1- Quantitativo de artigos e patentes resgatados com a combinação de descritores nas bases *Web of Science*, *SciELO*, *Derwent* e INPI. 49

CAPÍTULO 3

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.). 72

Tabela 2- Principais compostos fenólicos identificados no extrato das folhas de EGL analisados por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm. 80

Tabela 3- Composição química do extrato das folhas de EGL. 82

Tabela 4- Taxas de corrosão calculadas do aço carbono 1020, em solução de 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, e eficiências máximas de inibição obtidas nos 30 dias de ensaio. 87

Tabela 5- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL. 89

Tabela 6- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL. 92

Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r^2), angular (A) e linear (B) obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) na presença do extrato de EGL. 93

CAPÍTULO 4

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.). 101

Tabela 2- Principais compostos fenólicos identificados no extrato de *sargassum vulgare* analisados por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm. 108

Tabela 3- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. 111

Tabela 4- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. 112

Tabela 5- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato de <i>Sargassum vulgare</i> .	115
Tabela 6- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de HCl a 0,5 mol.L ⁻¹ (controle) e na presença do extrato de <i>Sargassum vulgare</i> .	116
Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r ²), angular (A) e linear (B) obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e HCl a 0,5 mol.L ⁻¹ , na presença do extrato da alga de <i>Sargassum vulgare</i> .	117

CAPÍTULO 5

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.).	124
Tabela 2- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl (0,5 mol.L ⁻¹) (branco) e na presença do extrato do casquilho guaraná.	133
Tabela 3- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl (0,5 mol.L ⁻¹) (controle) e na presença do extrato de semente guaraná.	133
Tabela 5- Parâmetros da impedância para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol.L ⁻¹ na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato de casquilho de guaraná.	136
Tabela 6- Parâmetros da impedância para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol.L ⁻¹ na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato de semente de guaraná.	137
Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r ²), angular (A) e linear (B) obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, dos extratos de casquilho e semente de guraná, em meio ácido com HCl a 0,5 mol.L ⁻¹ .	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

8-AQ	8-aminoquinolina
8-NQ	8-nitroquinolina
HPPA	Acido 2-Hidroxyfosfonocarboxílico
AS	Área superficial
CPE2	Capacitância aos fenômenos na interface metal/eletrólito
Cdl	Capacitância da dupla camada elétrica
Q_{ox}	Capacitância da dupla camada elétrica
CPE1	Capacitância de transferência de carga através do filme formado na superfície
Q_f	Capacitância do filme de passivação
Q	Carga
Z''	Componente de impedância imaginária
Z'	Componente de impedância real
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
F	Constante de Faraday
β_a	Constante de Tafel anódica
β_c	Constante de Tafel catódica
R	Constante universal dos gases
I_{corr}	Corrente de corrosão
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE/UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
D	Densidade
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
Derwent	<i>Derwent Innovations Index</i>
ΔG_{ads}	Energia livre de adsorção
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
EGL	<i>Eucalyptus Globulus</i> Labill
COE	Extrato aquoso das cascas de Laranja
CME	Extrato aquoso das cascas de manga
FTLE	Extrato de folhas de <i>Ficus tikoua</i>
GLE	Extrato de folhas de <i>Ginkgo</i>
Θ	Fração de recobrimento

Z	Impedância
W	Impedância de Warburg
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IZA	<i>International Zinc Association</i>
MM	Massa molar
AMF	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	<i>Myrtus communis</i>
NBR	Norma Regulamentadora Brasileira
ONU	Organização das Nações Unidas
PI	Pedido de inserção
PCA	Potencial de Circuito Aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
PIB	Produto Interno Bruto
R_p	Resistência à polarização
R_{p_0}	Resistência à transferência de carga na ausência do extrato
R_{p_x}	Resistência à transferência de carga na presença do extrato
R1	Resistência aos processos de transferência de carga através do filme formado na superfície
R_s	Resistência da solução
R_{ox}	Resistência de transferência de carga de metal
R_f	Resistência do filme de passivação
R2	Resistência relativa aos fenômenos na interface metal/eletrólito
TC	Taxa de corrosão
T_c^0	Taxa de corrosão na ausência de extrato
T_c	Taxa de corrosão na presença de extrato
T	Temperatura
Δt	Tempo de corrosão
USP	Universidade de São Paulo
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	21
OBJETIVOS	24
CAPÍTULO 1- ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CORROSÃO	25
1.1 Corrosão	25
1.2 Tipos de Corrosão	26
1.2.1 Classificação baseada na morfologia	26
1.2.2 Classificação baseada no mecanismo	28
1.3 Métodos de Análise	33
1.3.1 Perda de massa	33
1.3.2 Potencial de circuito aberto	33
1.3.3 Curvas de polarização com extrapolação de Tafel	34
1.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica	36
1.4 Inibidores de Corrosão	38
1.4.1 Inibidores anódicos	39
1.4.2 Inibidores catódicos	42
1.4.3 Inibidores mistos	44
CAPÍTULO 2- PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E CIENTIFICA DE INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO A BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA METAIS E LIGAS EM MEIO CORROSIVO	46
RESUMO	46
ABSTRACT	46
2.1 Introdução	47
2.2 Metodologia	48
2.3 Resultados e Discussões	49
2.3.1 Inibidores de corrosão	50
2.3.2 Inibidores de corrosão verde	51
2.3.3 Inibidores de corrosão verdes derivados de extratos vegetais	56
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
CAPÍTULO 3- AVALIAÇÃO DO EXTRATO ETANÓLICO DAS FOLHAS DO EUCALYPTUS GLOBULUS LABILL (EGL) COMO UM POTENCIAL INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020 EM MEIO SALINO	66
RESUMO	66
ABSTRACT	66

3.1 Introdução	67
3.2 Metodologia	70
3.2.1 Extrato etanólico	70
3.2.2 Espectrofotometria UV-vis	71
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
3.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)	71
3.2.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)	72
3.2.6 Substrato metálico e meio agressivo	72
3.2.7 Perda de massa	73
3.2.8 Testes eletroquímicos	75
3.2.9 Isotermas de adsorção e dados termodinâmicos	76
3.3 Resultados e Discussões	77
3.3.1 UV-vis	77
3.3.2 FTIR	78
3.3.3 CLAE/UV	79
3.3.4 GC-MS	81
3.3.5 Perda de massa	84
3.3.6 Potencial de circuito aberto (PCA)	87
3.3.7 Polarização potenciodinâmica	88
3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	90
3.3.9 Isoterma de adsorção	92
3.4 Considerações Finais	94
CAPÍTULO 4- ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO EXTRATO DA ALGA SARGASSUM VULGARE COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO NA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO E EM MEIO ÁCIDO	96
RESUMO	96
ABSTRACT	96
4.1 Introdução	97
4.2 Metodologia	100
4.2.1 Extrato etanólico, substrato metálico e meio agressivo	100
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	101
4.2.3 Espectrofotometria UV-vis	101
4.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)	101
4.2.5 Testes eletroquímicos	102

4.2.6 Isotermas de adsorção e dados termodinâmicos	103
4.3 Resultados e Discussões	104
4.3.1 FTIR	104
4.3.2 UV-Vis	105
4.3.3 CLAE/UV	106
4.3.4 Potencial de circuito aberto	108
4.3.5 Polarização potenciodinâmica	110
4.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	113
4.3.7 Isotermas de Adsorção	116
4.4 Considerações Finais	118
CAPÍTULO 5- AVALIAÇÃO DA PAULLINIA CUPANA COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO COM A APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	120
RESUMO	120
ABSTRACT	120
5.1 Introdução	121
5.2 Metodologia	123
5.2.1 Extrato etanólico, substrato metálico e meio agressivo	123
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	124
5.2.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)	125
5.2.4 Testes eletroquímicos	125
5.2.5 Isotermas de adsorção e dados termodinâmicos	126
5.3 Resultados e Discussões	127
5.3.1 FTIR	127
5.3.2 CLAE/UV	129
5.3.3 Potencial de circuito aberto	130
5.3.4 Polarização potenciodinâmica	132
5.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	134
5.3.6 Isotermas de Adsorção	137
5.4 Considerações Finais	139
CONCLUSÕES	141
REFERÊNCIAS	143

INTRODUÇÃO GERAL

Os materiais metálicos, especialmente as ligas, são amplamente empregados nas mais diversas áreas, nas indústrias química e petrolífera, em transportes, na construção civil, dentre outros, devido às suas vantagens, incluindo alta resistência mecânica e natureza econômica. No entanto, a maioria dos metais e suas ligas em sua forma pura são altamente reativos e sofrem degradação corrosiva pela interação de seus constituintes com o meio ambiente (ALREFAEE ET AL., 2021; REIS, 2011, *apud* FRAUCHES, 2014). A corrosão é um processo termodinamicamente espontâneo, resultando na deterioração de um metal devido à ação do meio ambiente, fazendo com que esse metal perca sua massa e/ou suas qualidades mecânicas essenciais, tornando-se inadequado para o uso prático (MATLAKHOV e MATLAKHOV, 2021). Esse processo corrosivo pode ser intensificado por outros fatores como a umidade natural do ar, polimento opressivo de metais, águas dos oceanos/mares e produtos químicos. Os fluidos são os agentes de corrosão mais identificados, contribuindo significativamente para o início e propagação das reações corrosivas (FAYOMI, AKANDE e ODIGIE, 2019).

A maioria dos processos de corrosão são eletroquímicos. As duas reações primárias que mantêm um processo de corrosão contínuo são: a evolução do hidrogênio (predominantemente em meios ácidos) e a redução do oxigênio (predominantemente em ambientes neutros ou alcalinos) (MARZORATI, VEROTTA e TRASATTI, 2018). Como quase todos os processos de corrosão são de natureza eletroquímica, os métodos eletroquímicos são considerados ferramentas eficientes de monitoramento e detecção. No entanto, a detecção e o monitoramento de corrosão para aplicações de campo são mais complicados em comparação com os de experimentos de laboratório (XIA et al., 2021). As técnicas eletroquímicas mais utilizadas na avaliação da corrosão são o Potencial de Circuito Aberto (PCA), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização potenciodinâmica; e em alguns casos, a depender do tipo de estudo, é utilizado o método físico, como perda de massa, por se tratar de processo destrutivo.

Apesar dos avanços tecnológicos, infelizmente, a corrosão não pode ser totalmente eliminada; ela pode apenas ser controlada e reduzida drasticamente

(FAYOMI, AKANDE e ODIGIE, 2019; BORISOVA, MÖHWALD e SHCHUKIN). Dentre as diversas formas de atenuar a corrosão, a aplicação de compostos químicos ou produtos de base natural, identificados como inibidores de corrosão, tem sido uma das estratégias básicas de atenuação desse problema. Curiosamente, diferentes tipos de inibidores de corrosão estão sendo investigados, incluindo inibidores verdes derivados de produtos naturais, inibidores orgânicos e agentes anticorrosivos sintéticos. Apesar da eficiência significativa de vários inibidores sintéticos, eles mostraram alta toxicidade para humanos e meio ambiente. O efeito tóxico dos agentes químicos sintéticos pode aparecer tanto durante o processo de síntese quanto durante o seu uso (EL MOUDEN et al., 2021; SHOKRY et al., 1998).

Devido ao aumento da necessidade de proteção do meio ambiente nos últimos anos, tem ocorrido uma tendência crescente de usar abordagens de tecnologias verdes alternativas, caracterizadas por um baixo impacto ambiental. O desenvolvimento de inibidores verdes de corrosão é basicamente focado em materiais que sejam derivadas de fontes renováveis (NOFRIZAL et al., 2012), estejam prontamente disponíveis (ARTHUR et al., 2013), não sejam tóxicos (SINGH e BOCKRIS, 1996), apresentem baixo custo (ASIPITA et al., 2014), sejam derivados de processos ecologicamente corretos (RANI e BASU, 2012) e produtos amigáveis ambientalmente (FINŠGAR e JACKSON, 2014). Várias fontes comuns de inibidores verdes incluem extratos de plantas, drogas farmacêuticas, líquidos iônicos e inibidores sintéticos. Os extratos de plantas são conhecidos como uma rica fonte de compostos químicos naturais que podem ser facilmente extraídos com baixo custo e mínima poluição ambiental. Trabalhos sobre a utilização de extratos vegetais na inibição da corrosão continuam aumentando a cada ano (SALLEH et al., 2021). O crescente número de publicações comprova a relevância desse tema para remediar problemas de corrosão, e essa crescente também indica que extratos vegetais têm grande potencial para essa aplicação.

Dessa maneira, essa tese de doutoramento visa tratar os aspectos relacionados à corrosão e inibidores verdes derivados de extratos vegetais, bem como o desenvolvimento desses inibidores a partir de 3 extratos vegetais de diferentes fontes. O trabalho está organizado em 5 capítulos, conforme descritos nos próximos parágrafos:

O Capítulo 1 contempla os princípios e fundamentos da corrosão, tratando das definições, classificações, métodos de análise e como método de proteção com foco nos inibidores de corrosão.

O Capítulo 2 desenvolve uma prospecção científica e tecnológica sobre os inibidores verdes de corrosão a base de extratos vegetais para metais e ligas em meio corrosivo.

O Capítulo 3 apresenta a avaliação do extrato das folhas do *Eucalyptus globulus Labill* (EGL) como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio salino, caracterizou-se o extrato por UV-vis, FTIR, CLAE/UV e GC-MS, e avaliou-se a eficiência anticorrosiva por perda de massa, potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

O Capítulo 4 apresenta a avaliação do extrato da alga marinha *Sargassum vulgare* como inibidor de corrosão no aço carbono nos meios salino e ácido, o extrato foi caracterizado por FTIR, UV-Vis e CLAE/UV, e a eficiência anticorrosiva foi avaliada por potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

O Capítulo 5 apresenta a avaliação dos extratos derivados do grão do guaraná (*Paullinia cupana*), que foi seccionado em casquilho e semente, como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio ácido, caracterizou-se os extratos por FTIR e CLAE/UV, e suas atividades anticorrosivas avaliadas por potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Desenvolver potenciais inibidores de corrosão derivados de extratos vegetais oriundos do *Eucalyptus globulus* Labill, *Sargassum vulgare* e *Paullinia cupana*.

Objetivos Específicos

- Realizar prospecção tecnológica e científica da utilização de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão;
- Caracterizar a composição dos extratos de *Eucalyptus globulus* Labill, *Sargassum vulgare* e *Paullinia cupana*, por técnicas espectroscópicas e cromatográficas;
- Investigar o potencial de inibição à corrosão em meio salino do extrato etanólico das folhas do *Eucalyptus globulus* Labill por técnicas gravimétrica e eletroquímicas;
- Investigar o potencial de inibição à corrosão em meio ácido e salino do extrato etanólico da alga *Sargassum vulgare* por técnicas eletroquímicas;
- Investigar o potencial de inibição à corrosão em meio ácido dos extratos etanólicos do casquilho e semente da *Paullinia cupana* por técnicas eletroquímicas;
- Ajustar as isotermas de adsorção aos processos de inibição de corrosão promovidos pelos extratos na superfície metálica.

CAPÍTULO 1- ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CORROSÃO

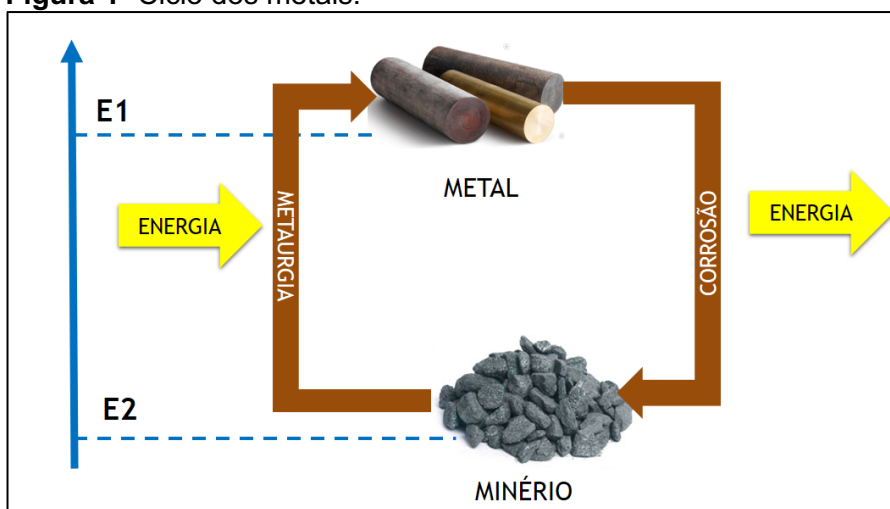
1.1 Corrosão

De uma forma mais simples, podemos definir a corrosão como o ataque destrutivo de um metal por reação química ou eletroquímica com seu ambiente. A deterioração por causas físicas não é chamada de corrosão, mas é descrita como erosão, escoriação ou desgaste. Em alguns casos, o ataque químico acompanha a deterioração física, como por exemplo, a corrosão em concreto armado, que gera o aparecimento de fissuras do elemento estrutural, até chegar ao seu colapso (REVIE, 2008).

Gentil (2017) define corrosão de um ponto de vista mais químico, caracterizando-a como um processo de natureza eletroquímica que ocorre como resultado da formação de pilhas ou células de corrosão em regiões diferentes de um mesmo metal, com eletrólito e diferença de potencial entre os trechos da superfície do aço.

De uma perspectiva termodinâmica, a corrosão é um processo espontâneo em que o metal ou a liga metálica tenta atingir seu estado natural, por exemplo, o ferro retorna de forma espontânea aos óxidos que lhe deram origem, o que constitui um estado de energia de menor potencial, permitindo que eles se estabilizem termodinamicamente. A corrosão é o processo inverso ao da siderurgia (Figura 1) (GNECCO et al., 2003; JAVAHERDASHTI, 2008).

Figura 1- Ciclo dos metais.



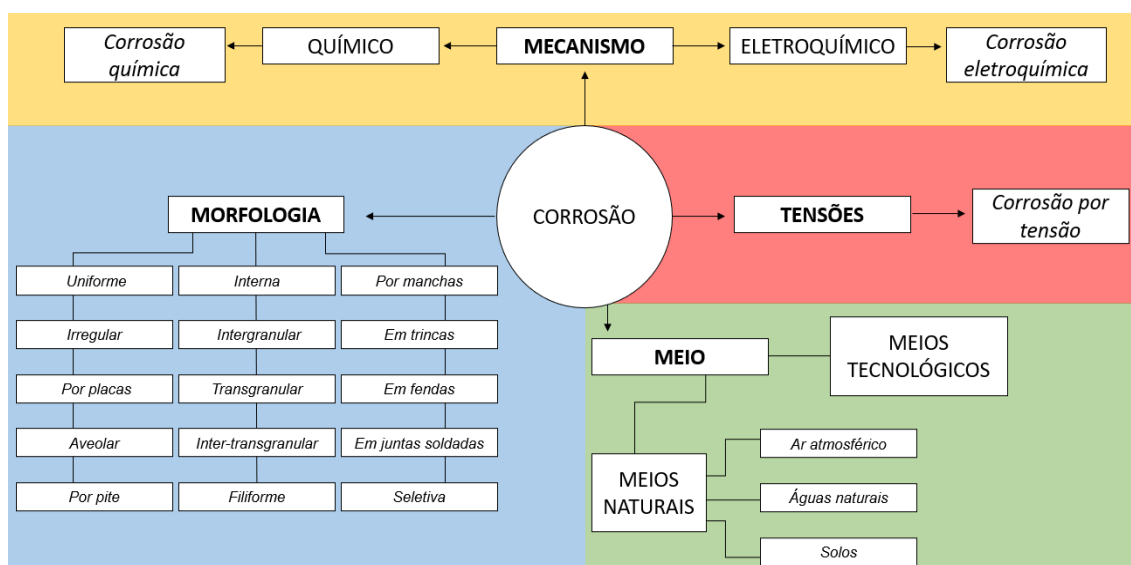
Fonte: Adaptado de NUNES (2008).

A intensidade do processo corrosivo está intimamente ligada à interação material/meio, em outras palavras, a corrosão de um material vai depender da interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, ou seja, toda vez que ocorre interação isso determina ou não a destruição do material. Sendo assim, a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, dependendo do metal, do meio, da intensidade e das condições do sistema corrosivo.

1.2 Tipos de Corrosão

Para o estudo da corrosão, os processos podem ser classificados (Figura 2) de acordo com o mecanismo de corrosão, a morfologia de corrosão, a natureza do meio corrosivo e o estado de tensão do metal (MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021; GENTIL, 2017; PANOSSIAN, 1993). Embora existam quatro formas de classificar a corrosão, nesse estudo discutiremos sobre as duas classificações mais usuais, que são por morfologia e mecanismo.

Figura 2- Classificação das formas de corrosão baseada no mecanismo e na morfologia de corrosão, no meio corrosivo e nas tensões mecânicas.



Fonte: Adaptado de MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021.

1.2.1 Classificação baseada na morfologia

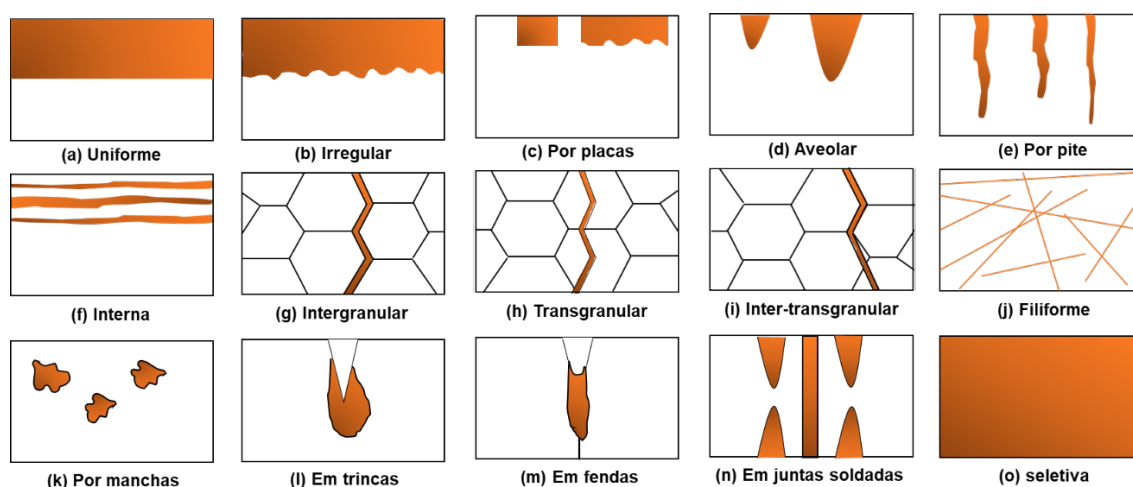
A corrosão pode ser classificada de acordo com a morfologia (Figura 3) que ela apresenta, a qual nos auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. As principais formas morfológicas

de corrosão são (MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021; GENTIL, 2017; PANNONI 2015):

- Corrosão uniforme (Figura 3.a) se processa em toda a superfície metálica e propaga-se uniformemente no metal.
- Corrosão irregular (Figura 3.b) se processa em toda a superfície metálica e propaga-se irregularmente no metal.
- Corrosão por placas (Figura 3.c) se processa em áreas separadas de superfície metálica e propaga-se uniformemente, ou não, no metal tendo a extensão maior que a profundidade.
- Corrosão alveolar (Figura 3.d) se processa em áreas separadas da superfície metálica tendo diâmetro aproximadamente igual a profundidade.
- Corrosão por pites (Figura 3.e) se inicia em pequenas áreas separadas da superfície metálica e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente à sua superfície.
- Corrosão interna (Figura 3.f), também chamada de corrosão por esfoliação, inicia-se em pequenas áreas separadas da superfície do metal e propaga-se nos contornos de grãos paralelamente à superfície.
- Corrosão intergranular (Figura 3.g) se processa nos contornos de grãos e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente à sua superfície.
- Corrosão transgranular (Figura 3.h) se processa nos grãos e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente (normalmente) à superfície.
- Corrosão intertransgranular (Figura 3.i) se processa nos contornos de grãos e nos grãos e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente à sua superfície.
- Corrosão filiforme (Figura 3.j) se processa ao longo dos riscos presentes na superfície metálica e não se propaga a grandes distâncias no metal
- Corrosão por manchas (Figura 3.k) se processa em áreas separadas da superfície metálica e não se propaga a grandes distâncias no metal.

- Corrosão em trincas (Figura 3.l) se processa dentro de estreita trinca, preferencialmente na sua extremidade, e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente a sua superfície.
- Corrosão em fendas (Figura 3.m) se processa dentro da estreita fenda, preferencialmente na sua parte mais estreita, e propaga-se a grandes distâncias no metal, perpendicularmente a sua superfície.
- Corrosão em juntas soldadas (Figura 3.n) se processa em torno do cordão de solda, preferencialmente na Zona Termicamente Afetada (ZTA), e propaga-se a grandes distâncias no metal, normalmente à sua superfície.
- Corrosão seletiva (Figura 3.o), que consiste na remoção seletiva de um dos componentes da liga, propagando-se a grandes distâncias no metal, normalmente na sua superfície.

Figura 3- Principais formas morfológicas de corrosão (a) uniforme, (b) irregular, (c) por placas, (d) aveolar, (e) por pite, (f) interna, (g) intergranular, (h) transgranular, (i) intertransgranular, (j) filiforme, (k) por manchas, (l) em trincas, (m) em fendas, (n) em juntas soldadas, (o) seletiva.



Fonte: Adaptado de MATLAKHOV e MATLAKHOVA (2021).

1.2.2 Classificação baseada no mecanismo

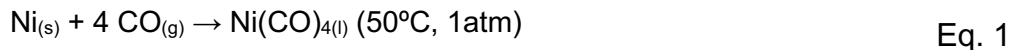
Conforme descrito anteriormente, os processos corrosivos podem apresentar diferentes mecanismos: químico ou eletroquímico. A corrosão química ou corrosão seca, possui como principal característica a ausência do eletrólito, são processos menos frequentes na natureza, e acontece na presença de meios não iônicos tais como: gases secos aquecidos ou não, gases úmidos

acima de 100°C, solventes orgânicos anidros e metais fundidos (MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021; GENTIL, 2017).

Com relação ao mecanismo, a corrosão química ocorre por meio da interface gás/metálico, gerando assim uma película de óxido. Esse tipo de mecanismo ocorre de forma mais lenta, e não apresenta estrago substancial nas superfícies metálicas, exceto quando se trata de gases extremamente agressivos. O ataque acontece de forma homogênea na maior parte dos casos, não existindo reações de oxidação nem de redução, e, por conseguinte, geradores de corrente elétrica. Em outros casos ele pode ocorrer também em solventes orgânicos isentos de água e em materiais não metálicos (GENTIL, 2017).

GENTIL (2017), demonstra alguns exemplos desse tipo de mecanismo. Dentre eles tem-se:

Ataque de metais (níquel, por exemplo) por monóxido de carbono, CO, com formação de carbonila de níquel, Ni(CO)₄ (Equação 1), líquido volátil.



Ataque de metais, como ferro, alumínio e cobre, por cloro em temperaturas elevadas (Equação 2), com formação dos respectivos cloretos.



Ataque de metais por solventes orgânicos, na ausência de água – caso de magnésio reagindo com halogenetos de alquila, RX, para obtenção dos reagentes de Grignard (Equação 3).



e, exemplificando com brometo de etila (Equação 4),



Deterioração de concreto por sulfato – ataque da massa de concreto e não da armadura de aço-carbono.

A corrosão eletroquímica, conhecida também como corrosão úmida, pode ser definida como um processo espontâneo passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. Trata-se de um processo híbrido que envolve (1) uma reação química que muda o estado químico dos átomos de metal para íons metálicos e (2) a transferência de elétrons de valência de metal para íons eletroquimicamente ativos e moléculas no ambiente do metal, gerando uma diferença de potencial (TAIT, 2018; GENTIL, 2017; ANDRADE, 2001).

O mecanismo da corrosão eletroquímica é desencadeado devido ao fluxo de elétrons, que se desloca de uma região da superfície metálica para a outra, esse movimento de elétrons acontece pela diferença de potencial, que se estabelece entre as regiões do metal. Esse fluxo provoca a ocorrência de reações anódicas e catódicas, ou reações de oxidação e redução. São três as principais etapas desse processo:

Processo Anódico – passagem de íons para solução;

Deslocamento dos elétrons e íons – Transferência de elétrons das regiões anódicas para catódicas pelo circuito metálico e a difusão de ânions e cátions na solução;

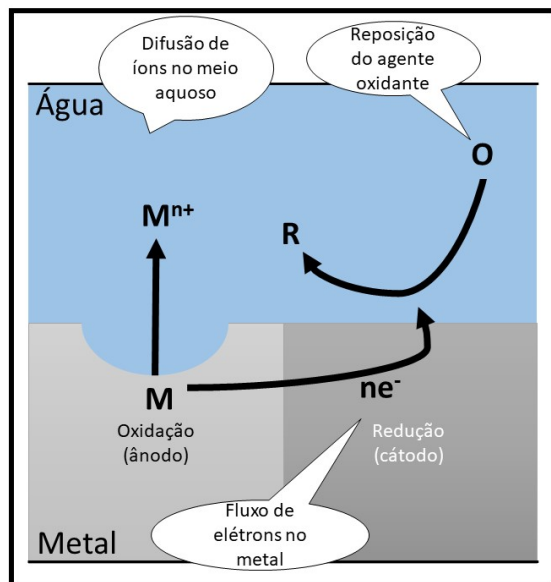
Processo catódico – recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes.

A intensidade pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que passam à solução no ânodo como pelo número de cargas dos íons que se descarregam no cátodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo (GENTIL, 2017), uma vez que o processo segue a lei de Faraday.

A Figura 4 representa um esquema simplificado do processo eletroquímico de um metal imerso em água. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo. Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário ocorre equilíbrio eletroquímico. A reação de redução

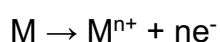
de hidrogênio (ou oxigênio) que ocorre simultaneamente só tem prosseguimento se receber elétrons. Assim, os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal são utilizados pela reação de redução do hidrogênio e simultaneamente as reações têm prosseguimento (SILVA, 2018).

Figura 4- Representação do mecanismo de corrosão eletroquímica.



Fonte: Adaptado de PANNONI e LAZARI (2011).

A reação anódica em todo processo de corrosão é a oxidação do metal que resulta em seu íon (Equação 5).



Eq. 5

A depender do meio corrosivo, existem diferentes reações catódicas que podem estar envolvidas no processo de corrosão metálica (GENTIL, 2017), as quais estão dispostas no Quadro 1.

Quadro 1- Reações catódicas a depender da condição reacional no processo de corrosão.

Condição reacional	Reação catódica
Evolução do Hidrogênio	$2 H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
Redução do oxigênio em soluções ácidas	$O_2 + 4 H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$
Redução do oxigênio em soluções neutras ou básicas	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$
Redução do íon metálico	$M^{+3} + e^{-} \rightarrow M^{+2}$
Deposição do íon metálico	$M^{+} + 2e^{-} \rightarrow M$

Fonte: Adaptado de GENTIL (2017).

Essas reações podem ser utilizadas para avaliar qualquer problema de corrosão metálica. Uma ilustração prática é a oxidação do aço quando exposto à atmosfera (Equação 6). A reação anódica é:



Devido à exposição à atmosfera, existe oxigênio dissolvido no meio, logo as reações catódicas podem ser:



ou



A reação da Equação 7 é mais comum em ácidos e na faixa de pH 6,5 - 8,5, porém a reação catódica mais importante é a redução de oxigênio (Equação 8). Neste último caso, a corrosão é geralmente acompanhada pela formação de detritos de corrosão sólidos da reação entre os produtos anódico e o catódico (ASWORTH, 2012). Os íons metálicos Fe^{2+} migram em direção ao cátodo e os íons hidróxidos, OH^- , migram em direção ao ânodo. Em região intermediária formam $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Equação 9).



O hidróxido ferroso é precipitado, mas devido a sua instabilidade em soluções oxigenadas, ocorre sua oxidação, gerando o hidróxido férrico, conhecido como ferrugem. A equação 10 representa esta transformação.



Em linhas gerais, na corrosão eletroquímica, o meio corrosivo é o grande responsável pelo aparecimento do eletrólito e, portanto, da oxidação. Como por exemplo tem-se a atmosfera, onde o ar contém umidade, sais em suspensão, gases industriais, poeira etc. Essa água presente no ar condensa na superfície metálica em presença de sais e gases do ambiente, formando o eletrólito.

1.3 Métodos de Análise

Os métodos de monitoramento para investigação do processo corrosivo são geralmente baseados em técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Essas técnicas são capazes de medir variação de corrente e potencial, para assim estimar o verdadeiro mecanismo de corrosão, a taxa com que a mesma ocorre e a eficiência de inibição à corrosão, neste caso, quando existe a presença de um inibidor. Apesar de existirem outras técnicas de avaliação deste processo, neste trabalho serão tratadas as mais comuns, que são amplamente utilizadas na literatura, como perda de massa, potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica com extrapolação das curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica.

1.3.1 Perda de massa

A técnica de perda de massa ou ensaio de gravimetria é uma metodologia básica, de baixo custo e que demanda pouca instrumentação para a realização; é utilizada comumente na avaliação da corrosão para a grande maioria dos sistemas corrosivos, pois se constitui na mais confiável evidência física destes processos. De acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) G1–90, por meio desse ensaio é possível avaliar a taxa de corrosão sofrida por determinado material através da sua variação de massa, após exposição a um ambiente corrosivo por um determinado período.

1.3.2 Potencial de circuito aberto

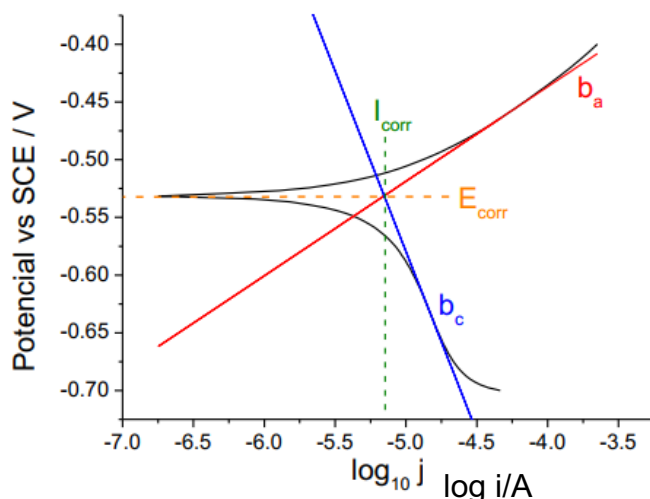
O Potencial de Circuito Aberto (PCA) é técnica mais simples que se pode aplicar num sistema eletroquímico. Consiste na medição do potencial de equilíbrio no sistema, ou seja, na medida do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência até que se estabeleça um equilíbrio. Assim, medindo a variação de potencial *versus* tempo sem a inserção de corrente no sistema. Nesses testes, o potenciostato/galvanostato atua como um voltímetro de alta impedância e sua função é apenas monitorar a variação do potencial ao longo do tempo, obtendo assim, para testes de corrosão, o potencial de corrosão (E_{corr}), parâmetro importante para executar a polarização potenciodinâmica e o tempo necessário para este se estabilize o eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Alguns fatores podem modificar estas condições de

potencial ao longo do tempo. Dentre estes fatores, pode-se citar a formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, alteração morfológica destas camadas, preenchimento de poros e variação da composição da solução (GENTIL, 2017; WOLYNEC, 2003).

1.3.3 Curvas de polarização com extrapolação de Tafel

Essa técnica consiste nas medições de corrente em função de uma aplicação de potencial. O método de extrapolação de Tafel (Figura 5) fornece uma medição direta da taxa de corrosão, por meio da corrente de corrosão (i_{corr}), e do potencial de corrosão (E_{corr}) e é muito útil na previsão das propriedades de vários sistemas de corrosão. Esta técnica monitora as taxas de corrosão com uma precisão igual ou maior do que os métodos convencionais de perda de massa. Usando o método de extrapolação de Tafel, é possível medir taxas de corrosão extremamente baixas. A rápida determinação das taxas de corrosão com gráficos de Tafel mostra-se muito vantajosa para a avaliação de inibidores e a comparação de ligas (POPOV, 2015).

Figura 5- Exemplo da extrapolação de Tafel numa curva de polarização de ferro; i_{corr} = corrente de corrosão, E_{corr} = potencial de corrosão, b_a = constante de Tafel anódica, b_c = constante de Tafel catódica.



Fonte: Adaptado de LEE, LEE e JEONG (2016).

Segundo a equação de Tafel, é possível calcular o coeficiente de transferência de carga a partir do declive. Para este fim, realizar-se um ajuste linear em cada ramo, no ramo catódico e anódico, de forma a obter o valor correspondente ao declive.

$$\eta = \alpha + \beta \log i \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{Ramo anódico } \beta = \beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha_c nF} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\text{Ramo catódico } \beta = -\beta_c = \frac{2,3RT}{\alpha_c nF} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

η -	Sobrepotencial;
α -	Coeficiente de transferência;
α_c -	Coeficiente de transferência de carga;
i -	Corrente;
n -	Número de mols;
F -	Constante de Faraday;
R -	Resistência global;
T -	Temperatura;
β_a -	Constante de Tafel anódica;
β_c -	Constante de Tafel catódica.

Normalmente, em corrosão representa-se o potencial em função do logaritmo da densidade de corrente, sendo que, desta forma, os declives das retas correspondem diretamente aos β (Equações 12 e 13). As constantes de Tafel podem ser usadas com o valor de R_p (resistência à polarização) para calcular a corrente de corrosão, I_{corr} , (Equação 14), que está relacionada com a resistência de polarização por uma constante, o valor da proporcionalidade de Stern-Geary, Equação 15, que dependente das constantes de Tafel (β_a e β_c). A resistência à polarização é definida como a resistência do espécime à oxidação, quando submetido a um potencial externo (TAIT, 2018; GENTIL, 2017; RIVIE, 2008).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. 14}$$

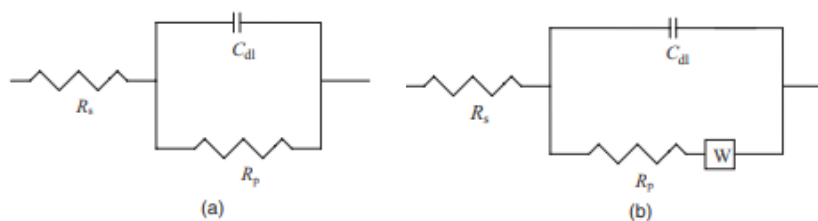
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 15}$$

Esta é uma técnica vantajosa para estudos da avaliação de inibidores, efeitos oxidantes e comparação entre ligas metálicas, pois as respostas são obtidas numa escala de tempo muito pequena.

1.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma ferramenta utilizada em investigações de mecanismos das reações eletroquímicas, identificações de processos que acontecem na interface metal/eletrólito, tais como adsorção, resistência à transferência de carga, difusão etc. Métodos eletroquímicos baseados em correntes alternadas podem ser usados para obter informações sobre os mecanismos de corrosão e para estabelecer a eficácia dos métodos de controle de corrosão, como inibidores e revestimentos. Em um circuito de corrente alternada, a impedância determina a amplitude da corrente para uma dada tensão. A impedância é o fator de proporcionalidade entre a tensão e a corrente. Nessa técnica, a resposta de um eletrodo a sinais de potencial alternado de frequência variável é interpretada com base em modelos de circuito da interface eletrodo/eletrólito. A Figura 6 mostra dois modelos de circuito que podem ser usados para analisar os espectros de EIE (REVIE, 2008; LASIA, 2002).

Figura 6- (a) Modelo de circuito elétrico equivalente usado para representar uma interface eletroquímica em corrosão na ausência de controle de difusão. R_p é a resistência de polarização, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_s é a resistência da solução; (b) Modelo de circuito elétrico equivalente quando o controle de difusão se aplica; W é a impedância de Warburg.



Fonte: REVIE (2008).

Em termos práticos, o princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) num intervalo de frequências (10 mHz-100 kHz) no sistema de um eletrodo inserido num eletrólito, medindo a sua

corrente de resposta como uma função da frequência e calculando a evolução de frequência da impedância, Z , (Equação 16).

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi)} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde E_0 corresponde à amplitude do sinal, ω à frequência angular ($\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência em Hz), t ao tempo, I_0 corresponde a resposta do sistema e Φ corresponde ao ângulo de fase. Com a relação de Euler (Equação 17).

$$e^{j\Phi} = \cos\Phi + j\text{sen}\Phi \quad (\text{Eq. 17})$$

onde j corresponde a densidade de corrente. Pode-se obter

$$Z(\omega) = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \Phi}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Assim, pode-se exprimir a impedância (Z) como um número complexo,

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{Eq. 19})$$

onde $Z'(\omega)$ (Equação 20) corresponde a parte real da impedância e $Z''(\omega)$ (Equação 19) a parte imaginária, sendo que

$$Z'(\omega) = |Z| \cos\Phi \quad (\text{Eq. 20})$$

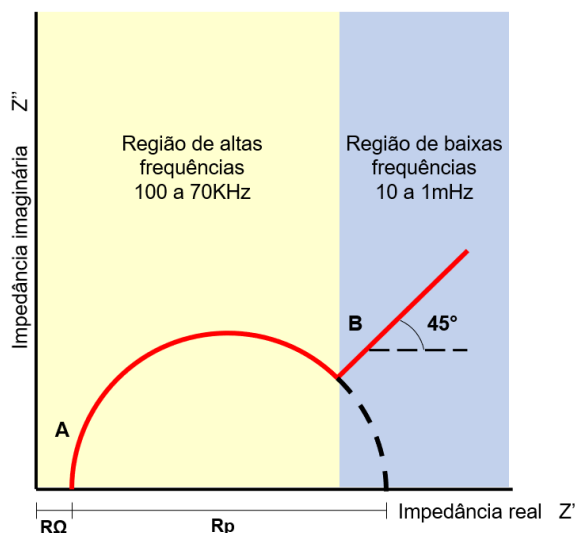
$$Z''(\omega) = Z \text{sen}\Phi \quad (\text{Eq. 21})$$

a representação de Z' (componente de impedância real) no eixo das abscissas e de Z'' (componente de impedância imaginária) nas ordenadas leva ao gráfico de *Nyquist*, essa é uma das formas mais usuais de representar os dados de impedância, baseado na resposta em frequência a partir de uma perturbação no potencial do sistema, usando corrente alternada (REVIE, 2008; WOLYNEC, 2003).

A Figura 7 ilustra um exemplo desse tipo de representação, onde o diâmetro do semicírculo extrapolado até o eixo horizontal mede a resistência de

polarização (R_p), que ao ser multiplicada pelo valor da área do eletrodo se torna a resistência à transferência de carga em altas frequência (região a). Então, quanto maior o arco, maior a resistência à transferência de carga. $R\Omega$ é uma medida da resistência da solução. A região linear corresponde apenas ao processo de migração, que é observado em frequências baixas (região b).

Figura 7- Representação gráfica do diagrama de *Nyquist*.



Fonte: Adaptado de SACCO (2017) e WOLYNEC (2003).

Vale ressaltar que no gráfico de *Nyquist* os eixos real e imaginário devem ser representados no mesmo intervalo de frequência, para que não ocorra distorções na compreensão do processo que está ocorrendo. Foi visto anteriormente que cada espectro de impedância vai estar relacionado a um circuito elétrico, então, pode-se dizer que o gráfico de *Nyquist* representado na Figura 7, pelo seu perfil, está relacionado com o circuito da Figura 6.b. A impedância permite obter informação sobre processos eletroquímicos com relação ao mecanismo de corrosão e aos efeitos eletroquímicos através dos diversos parâmetros, pois estes podem ter constantes de relaxamento diferentes, fazendo com que apareçam em zonas com frequências distintas (GENTIL, 2017).

1.4 Inibidores de Corrosão

Uma das opções para o retardamento da corrosão é a utilização de inibidores de corrosão. Inibidores são substâncias que quando presentes em

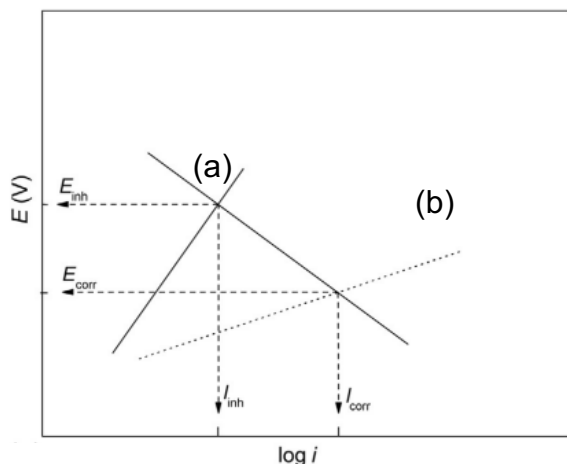
concentrações adequadas no meio corrosivo, possuem a capacidade de reduzir ou eliminar a corrosão e não tem efeitos contrários às suas propriedades (GENTIL, 2017; POPOV, 2002). Os inibidores geralmente funcionam adsorvendo-se para formar um filme na superfície metálica e, assim, protegê-la por desacelerar os processos de corrosão por uma das seguintes formas: (1) aumentando o comportamento de polarização anódica ou catódica (curvas de Tafel); (2) reduzindo o movimento ou difusão de íons para a superfície metálica; e (3) aumentando a resistência elétrica da superfície metálica (SHERIF, 2014). Eles são comumente classificados pela sua ação (catódicos, anódicos, mistos) ou pela sua composição (inorgânicos e orgânicos) (FINK, 2012).

1.4.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos, também chamados de inibidores da passivação, são aqueles que atuam suprimindo as reações anódicas. Desta forma, a reação no ânodo é retardada ou impedida devido à formação de um filme insolúvel adsorvido no metal. Em geral, esses inibidores reagem com o produto de corrosão formado inicialmente, resultando em um filme coesivo e insolúvel na superfície do metal (DARIVA e GALIO, 2016; GENTIL, 2017).

Essa classe de inibidores reduzem a densidade de corrente das reações de oxidação parcial sem afetar as reações de redução parcial. Isso está associado ao deslocamento do potencial de corrosão na direção positiva e a redução da densidade de corrente de corrosão. Na Figura 8 está representado um diagrama de polarização de um sistema com a adição de um inibidor anódico.

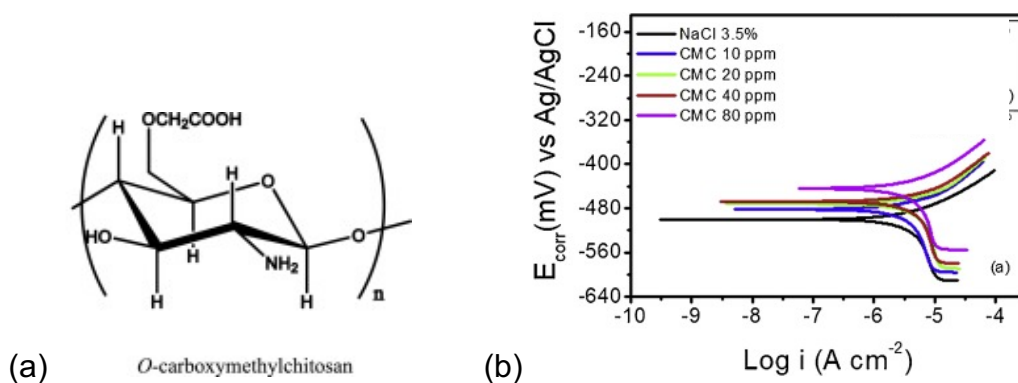
Figura 8- Diagrama de polarização potenciostática: comportamento eletroquímico de um metal em uma solução com inibidor anódico (a) e sem inibidor (b).



Fonte: POPOV (2015).

São alguns exemplos dessa classe de inibidores derivados de cromatos, nitratos, tungstos, molibdatos, dentre outros. Na literatura alguns compostos orgânicos apresentaram comportamento como inibidor anódico; Macedo e colaboradores (2019) demonstraram o comportamento da carboximetilquitosana (CMC) (Figura 9.a) como inibidor de corrosão anódico na presença de íons cloretos (3,5% NaCl) em aço carbono 1020. Esse comportamento foi comprovado por meio das curvas de polarização potenciodinâmica, onde a adição de CMC ao sistema provocou deslocamento no potencial de corrosão, sendo o mesmo deslocado para regiões mais positivas, como demonstrado nas curvas da Figura 9.b, sugerindo um comportamento de inibidor do tipo anódico.

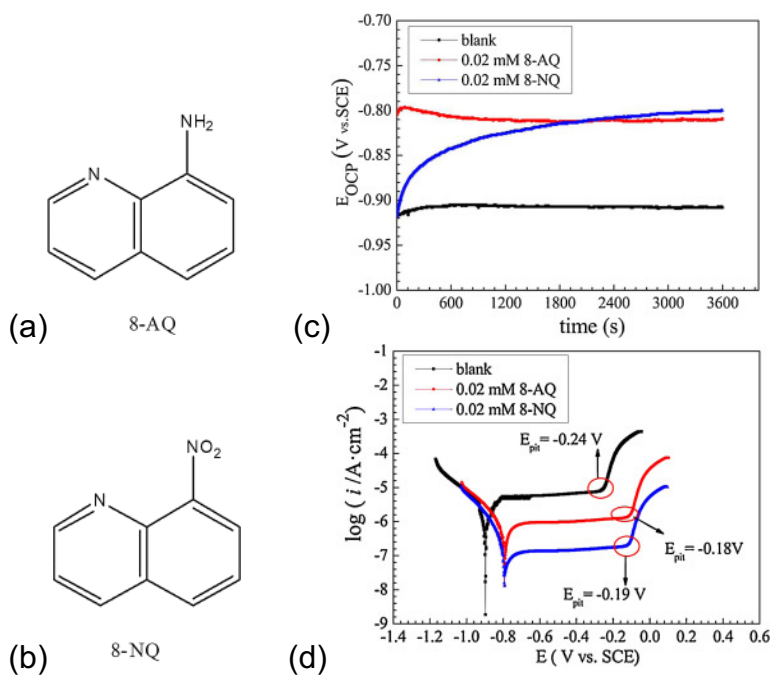
Figura 9- (a) Estrutura química da Carboximetilquitosana; (b) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de aço carbono 1020 em NaCl 3,5% na presença e ausência de diferentes concentrações do inibidor de CMC a 25 °C.



Fonte: MACEDO et al. (2019).

Em outro estudo, Wang e colaboradores (2015) utilizaram dois derivados de quinolina, 8-aminoquinolina (8-AQ) (Figura 10.a) e 8-nitroquinolina (8-NQ) (Figura 10.b), como inibidores de corrosão para a proteção da liga de alumínio em solução de NaCl a 3%. Nesse estudo eles verificaram que esses compostos atuam também como inibidores do tipo anódico, esse comportamento foi comprovado por meio do potencial de circuito aberto (Figura 10.c) e polarização potenciodinâmica (Figura 10.d), onde nas duas técnicas a adição dos inibidores propostos provocaram descolamento positivo nos potenciais de corrosão do metal.

Figura 10- Estrutura química da (a) 8-aminoquinolina (8-AQ) e (b) 8-nitroquinolina (8-NQ); (c) Curvas de PCA para liga de alumínio em solução de NaCl a 3%; (d) Curvas de polarização da liga de alumínio em solução de NaCl a 3% sem e com inibidor.



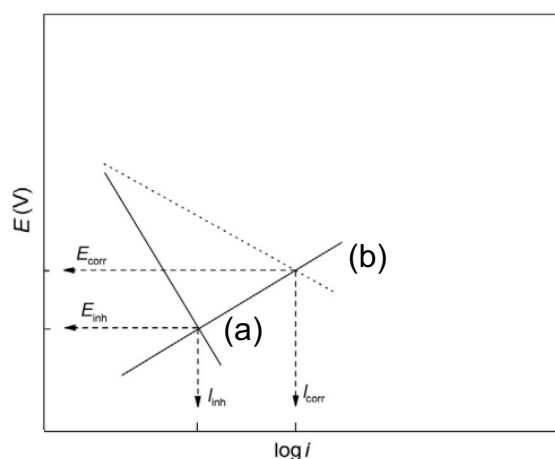
Fonte: MACEDO et al. (2015).

Os inibidores anódicos, muitas vezes, de acordo com seu mecanismo de ação se classificam em: oxidantes e não-oxidantes. A primeira trata-se de inibidores promotores da passivação do metal em ausência de oxigênio. Já na segunda classificação, a passivação é promovida em presença de oxigênio (UCHÔA, 2007).

1.4.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos, também conhecidos como inibidores de precipitação, atuam suprimindo as reações catódicas. Desta forma, a reação no cátodo é retardada ou impedida, limitando a difusão das espécies redutoras à superfície. Estes inibidores apresentam em sua composição íons metálicos capazes de produzir uma reação catódica devido à alcalinidade, produzindo compostos insolúveis que precipitam seletivamente em regiões catódicas. Assim, aumentando a proteção da superfície da difusão das espécies redutoras, isto é, a difusão de oxigênio e elétrons condutores nessas regiões (GENTIL, 2017; AGARWAL e LANDOLT, 1998; POPOV, 2015). A Figura 11 mostra um exemplo de uma curva de polarização do metal na solução com um inibidor catódico, a diminuição da densidade da corrente catódica leva a uma mudança do potencial de corrosão na direção negativa.

Figura 11- Diagrama de polarização potenciostática: comportamento eletroquímico do metal em uma solução de inibidores catódicos (a), e sem inibidor (b).



Fonte: POPOV (2015).

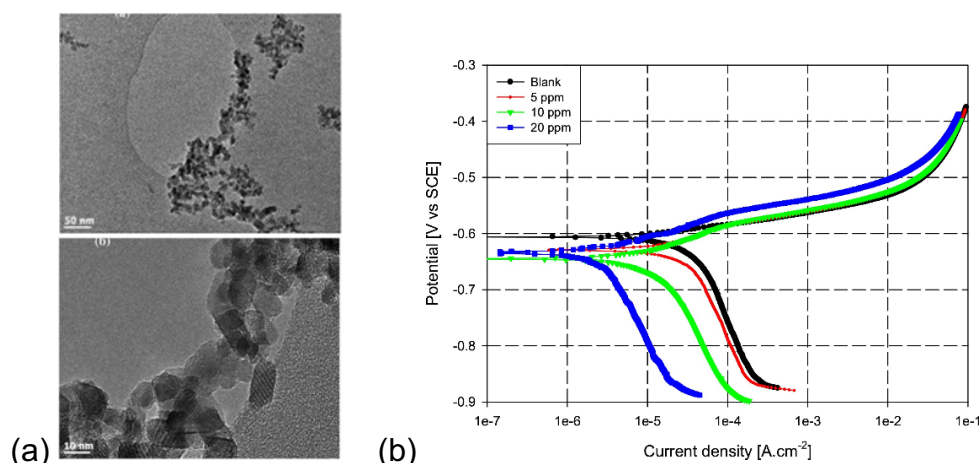
Dependendo de seu mecanismo de inibição, os inibidores catódicos são classificados como anticatalisadores catódicos, precipitados catódicos e eliminadores de oxigênio. Os anticatalisadores catódicos promovem a diminuição da taxa de reação da evolução de hidrogênio por adsorção ou deposição (sulfetos, selenetos, arsenatos, bismuto e antimônio) na superfície do metal. Os precipitados catódicos aumentam a passividade do sítio catódico com a precipitação de compostos insolúveis, como por exemplo, CaCO_3 , MgCO_3 ou sulfatos de zinco, que precipita como Zn(OH)_2 . Os eliminadores de oxigênio,

como sulfito e hidrazina, atuam diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido ao reagir com o oxigênio gasoso, produzindo água e sais geralmente esse tipo de inibidor reduz a taxa de corrosão em aços carbono, cobre e ferro fundido utilizados na produção de petróleo e nas indústrias de geração de vapor, inibindo a reação catódica do oxigênio (POPOV, 2015).

Tazi e colaboradores (2017) testaram o óleo essencial de *Myrtus communis* (MO) como um inibidor de corrosão do latão (Cu70-Zn30) imerso em solução de NaCl a 3%. O experimento de polarização potenciodinâmica mostrou que MO atuou essencialmente como um inibidor catódico, controlando principalmente a reação catódica, pelos valores de potencial de corrosão que são deslocados para regiões mais negativas. Além disso, a densidade de corrente de corrosão diminui com o aumento da concentração do inibidor sem modificar o mecanismo de dissolução do latão.

Elbasuney e colaboradores (2019) utilizaram como inibidor de corrosão nanopartículas de ZrO_2 (Figura 12.a) para proteção da liga de alumínio em água do mar simulada, nesse estudo as nanopartículas atuaram como inibidor do tipo catódico. No experimento de polarização potenciodinâmica (Figura 12.b) a presença das nanopartículas de ZrO_2 diminuiu drasticamente a densidade de corrente catódica. Os autores sugeriram que o processo de inibição foi controlado por difusão, neste caso, a difusão de oxigênio dentro da solução aerada de NaCl.

Figura 12- (a) Microscopia de transmissão das nanopartículas de ZrO_2 , (b) Curvas de polarização da liga de alumínio em solução de água do mar simulada sem e com nanopartículas de ZrO_2 .

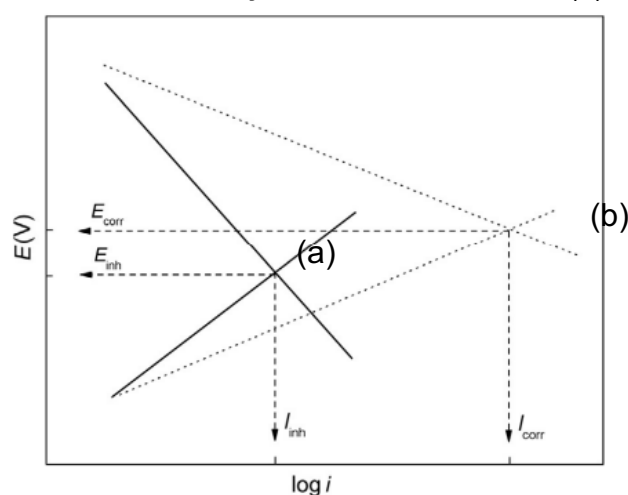


Fonte: Elbasuney et al. (2019).

1.4.3 Inibidores mistos

Os inibidores mistos trabalham reduzindo as reações catódicas e anódicas (Figura 13). Eles são tipicamente compostos formadores de película que causam a formação de precipitados na superfície protegendo indiretamente as regiões anódicas e catódicas, geralmente eles protegem o metal por mecanismos de adsorção. Contudo, esse tipo de inibidor tem seu desempenho modificado pela variação de pH (DARIVA e GALIO, 2016; GENTIL, 2017; AGARWAL e LANDOLT, 1998).

Figura 13- Diagrama de polarização potencioestática: comportamento eletroquímico do metal em uma solução de inibidores mistos (a), e sem inibidor (b).



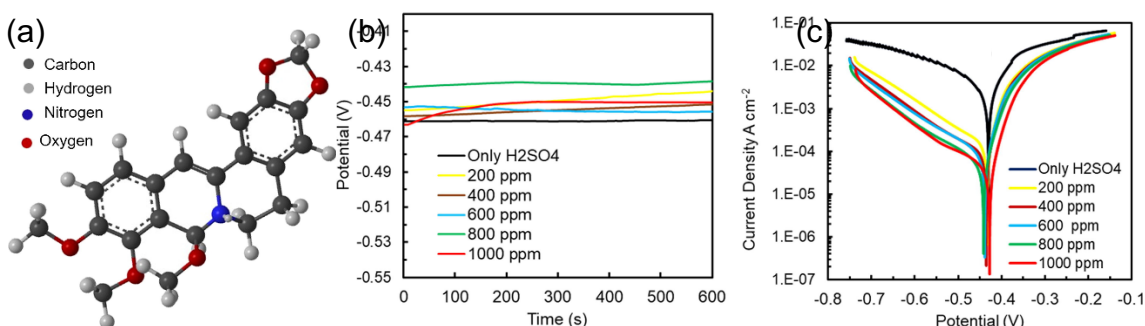
Fonte: POPOV (2015).

Inibidores a base de compostos orgânicos geralmente atuam como inibidores do tipo misto, pois possuem átomos de enxofre, nitrogênio ou oxigênio e compostos heterocíclicos orgânicos contendo grupos polares. Esses compostos adsorvem e formam uma ligação covalente na superfície do metal. Os inibidores orgânicos cobrem toda a área de superfície do metal em corrosão com uma película espessa composta por várias monocamadas e alteram a estrutura da dupla camada na interface do metal, diminuindo a taxa de corrosão. Eles também podem atuar como um filme de barreira bloqueando os sítios ativos anódicos e catódicos ou diminuindo a taxa de difusão de espécies eletroativas para a superfície do metal (DEAN JR et al., 1981; POPOV, 2015; ISHAK et al., 2019). Em termos práticos, essa classificação pode ser feita por meio da polarização potenciodinâmica com extrapolação das curvas de Tafel, quando temos uma grande diminuição da corrente de corrosão (I_{corr}), e o potencial de

circuito aberto (PCA), ou também denominado de potencial de corrosão (E_{corr}), sofre um deslocamento menor do que 85 mV, seja ele no sentido positivo ou negativo (BOURAZMI et al., 2018; BIDI et al., 2020).

Dentro desse contexto, pode-se citar o trabalho de Karki e colaboradores (2021), em que utilizaram uma estrutura orgânica denominada de berberina (Figura 14.a), isolada do extrato de metanol do arbusto *Mahonia nepalensis* como um inibidor de corrosão eficiente e termicamente estável para aço carbono em 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , simulando condição de decapagem ácida. O PCA do aço carbono na presença e na ausência da berberina, revela a mudança de PCA (Figura 14.b) em direção ao potencial positivo, mas a mudança é inferior a 85 mV, na polarização (Figura 14.c) os experimentos mostraram que I_{corr} diminuiu mais de 55 vezes na presença de berberina. No entanto, o efeito de inibição é mais proeminente no ramo catódico do que no anódico, e é um inibidor do tipo misto, pois o deslocamento do potencial de corrosão é inferior a 85 mV. Ambas as inclinações não são muito afetadas pela adição do inibidor de berberina, o que significa que a inibição é devida à adsorção de berberina na superfície do metal, bloqueando os sítios ativos.

Figura 14- Estrutura química da (a) berberina; (b) Curvas de PCA para o aço carbono e (c) curvas de polarização do aço carbono em solução de 1 M de H_2SO_4 na ausência e na presença da berberina.



Fonte: Karki et al. (2021).

Os inibidores de corrosão, além de serem classificados pelo seu mecanismo de ação, como descrito anteriormente, também podem ser classificados pela sua composição em orgânicos e inorgânicos. Uma grande variedade destes compostos tem sido utilizada para controlar a corrosão em diferentes meios agressivos.

**CAPÍTULO 2- INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO A BASE DE
EXTRATOS VEGETAIS PARA METAIS E LIGAS EM MEIO CORROSIVO:
UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E CIENTÍFICA**

RESUMO

O uso de inibidores é um dos métodos mais eficientes na proteção contra a corrosão de materiais metálicos, que afeta muitos setores e gera um efeito significativo na economia de um país. O principal objetivo deste trabalho foi realizar uma prospecção da aplicabilidade de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão. Bases de artigos científicos e patentes foram consultadas e os documentos encontrados foram analisados. Foram recuperados 335 artigos e 42 patentes relacionados ao tema. A maior parte dos extratos são preparados a partir de folhas, o meio ácido é o ambiente corrosivo mais testado e o aço carbono é o material a ser protegido mais pesquisado. Eficiências de inibição acima de 80% da taxa de corrosão foram obtidas. A ótima performance desses compostos somada aos demais dados levantados no presente trabalho, indicam que a exploração dessa área está em ascensão e é bastante promissora.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidor verde. Plantas. Extratos vegetais.

**CHAPTER 2- GREEN CORROSION INHIBITORS BASED ON VEGETABLE
EXTRACTS FOR METALS AND ALLOYS IN CORROSIVE MEDIUM: A
TECHNOLOGICAL AND SCIENTIFIC PROSPECTION**

ABSTRACT

The use of inhibitors is one of the most efficient methods to protect against corrosion of metallic materials, which affects many sectors and generates a significant effect on a country's economy. The main objective of this work was to prospect the applicability of plant extracts as green corrosion inhibitors. Databases of scientific articles and patents were consulted and the documents found were analyzed. A total of 335 articles and 42 patents related to the topic were retrieved. Most extracts are prepared from leaves, the acidic environment is the most tested corrosive environment and carbon steel is the most researched material to be protected. Inhibition efficiencies above 80% of the corrosion rate were obtained. The excellent performance of these compounds, added to the other data collected in the present work, indicate that the exploration of this area is on the rise and is very promising.

Keywords: Corrosion. green inhibitor. plants. Vegetable extracts.

2.1 Introdução

A corrosão consiste na degradação de um material inserido em determinado ambiente, pode ser de natureza química ou eletroquímica e estar associada ou não a esforços mecânicos. Em metais está relacionada à sua tendência de reversão ao estado natural de mais baixa energia interna (PANNONI, 2007; GENTIL, 2017).

Os metais e suas ligas são os mais suscetíveis à essa degradação. O aço carbono, por exemplo, é o aço mais utilizado em diversas áreas e um dos materiais mais produzidos no mundo. Em 2020 foram produzidas 1.864,0 milhões de toneladas (WORLDSTEEL, 2021), mas a estimativa é de que 20% foram destinadas à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (REIS, 2011).

Para evitar a perda de equipamentos, máquinas e estruturas, a pesquisa científica é crucial. Além disso, pode prolongar a vida útil de peças e mitigar os gastos associados a inspeções, reparos e substituições. O impacto causado por essa alta taxa de corrosão afeta muitos setores e gera um efeito significativo na economia de um país.

Há uma estimativa de que um país industrializado gasta de 3 a 5% do seu PIB em problemas associados à corrosão. Em 2015, um estudo da *International Zinc Association* (IZA) em parceria com a Universidade de São Paulo (USP) avaliou que no Brasil esse gasto foi de 4% do PIB (Produto Interno Bruto). Esse percentual equivale a mais de 200 bilhões de reais (SASTRI, 2011; HOU et al., 2017; Agência Sistema FIEP, 2019).

Um dos métodos mais práticos de proteção de materiais metálicos é o uso de inibidores de corrosão. Eles consistem em uma classe de substâncias capazes de retardar a corrosão de um metal quando adicionadas em baixa concentração ao ambiente ao qual será exposto. Seu mecanismo de ação está associado à formação de uma barreira protetora adsorvida na sua superfície, que interage com os sítios reacionais e diminuem as reações de oxidação e/ou redução associadas à corrosão (WEI et al., 2020; UMOREN e SOLOMON, 2015; SINGH et al., 2016b).

Alguns inibidores, no entanto, são potencialmente poluidores e nocivos à saúde humana, isso motivou a busca por novas formulações. Estudos acerca da utilização de produtos naturais, denominados de “inibidores verdes” ou

“inibidores ecológicos” de corrosão, são recorrentes nos últimos 20 anos (KESAVAN et al., 2012). Essa classe é caracterizada por substâncias biocompatíveis, biodegradáveis, oriundas de fontes renováveis, de fácil aquisição, de baixo custo e atóxicas (FELIPE et al., 2013; BHAWSAR, JAIN e JAIN, 2015; KHADRAOUI et al., 2015).

Os extratos vegetais se destacaram dentro dessa classe de inibidores. Eles são definidos como um reservatório de compostos sintetizados naturalmente e com fácil processo de isolamento. Possuem uma clara vantagem sobre a síntese exaustiva de compostos e seus efeitos tóxicos, além de serem abundantes na natureza. Seu êxito como inibidores verdes de corrosão é atribuído à presença de constituintes complexos e eficazes na diminuição de taxas de corrosão, como taninos, flavonoides, alcaloides, antraquinonas, polifenóis, ácidos orgânicos e compostos à base de nitrogênio (BIDI et al., 2020; KESAVAN et al., 2012; RANI e BASU, 2012).

Diante da importância do uso de inibidores de corrosão e do potencial de produtos naturais para essa finalidade, no presente trabalho levantamentos bibliográficos e patentários foram realizados acerca da aplicabilidade de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão.

2.2 Metodologia

Os levantamentos foram realizados em bases de artigos científicos e de patentes para avaliar o cenário científico e tecnológico sobre o uso de derivados de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão. As bases foram acessadas no período de 16 a 21 de agosto de 2021.

As bases *Web of Science* e *SciELO* (somente Brasil) foram utilizadas na busca de artigos científicos. As bases utilizadas na busca de patentes foram a do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) e a *Derwent Innovations Index* da *Thomson Reuters Scientific (Derwent)*; o software *Questel Orbit Intelligence®* também foi utilizado.

Os descritores empregados nas buscas são apresentados no Quadro 1. Os termos foram utilizados em português para a base do INPI e em inglês para as demais bases.

Quadro 1- Combinação dos descritores utilizados nas buscas nas bases de artigos (*SciELO* e *Web of Science*) e patentes (INPI, *Derwent* e *Orbit*).

DESCRITORES UTILIZADOS	
INPI	<i>SciELO/ Web of Science/ Derwent/ Orbit</i>
Corrosão AND inibidor	Corros* AND (inhib* OR inib*)
Corrosão AND inibidor AND (verde OR ecologicamente correto OR ecológico OR ambientalmente amigável)	Corros* AND (inhib* OR inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly)
Corrosão AND inibidor AND (verde OR ecologicamente correto OR ecológico OR ambientalmente amigável) AND plantas AND extratos	Corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly) AND plant* AND extract*

Fonte: Autor (2023).

Os operadores booleanos “and” e “or” foram utilizados para limitar as buscas aos termos inseridos conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente. O operador coringa “*” possibilitou obter as possíveis variações do termo pesquisado.

As buscas nas bases *Web of Science*, *SciELO* e *Derwent* foram realizadas com o filtro “tópico”; as buscas nas bases do INPI e *Orbit* foram realizadas com a opção “busca avançada”. Para ambos os casos, os descritores foram buscados nos títulos e resumos dos documentos.

2.3 Resultados e Discussões

O quantitativo de artigos científicos e patentes encontrados pela combinação dos descritores utilizados (Quadro 1) é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Quantitativo de artigos e patentes recuperados com a combinação de descritores do Quadro 1 nas bases *Web of Science*, *SciELO*, *Derwent* e INPI.

Grupo de descritores	Descritores	<i>Web of Science</i>	<i>SciELO</i>	<i>Derwent</i>	INPI	<i>Orbit</i>
A	Corros* and (inhib* or inib*)	25407	79	43100	231	36454
B	Corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly)	2263	7	989	10	632
C	Corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly) AND plant* AND extract*	333	2	22	0	20

Fonte: Autor (2023).

Os resultados (Tabela 1) mostram um número expressivo de artigos e patentes relacionados a inibidores de corrosão (A), com 25407 artigos na base *Web of Science* e 43100 patentes na base *Derwent*. Esses dados reforçam a alta relevância e importância da proteção à corrosão de materiais. No entanto, à medida que foram inseridos descritores específicos para inibidores verdes de corrosão (B) e para o uso de extratos vegetais nessa categoria (C), os números diminuíram. Foram encontrados 2263 e 333 artigos na base *Web of Science* e 989 e 22 patentes na base *Derwent* para os grupos de palavras B e C, respectivamente. Esses dados podem indicar uma área de pesquisa em ascensão. Uma discussão detalhada para cada grupo de descritores é apresentada nos tópicos seguintes.

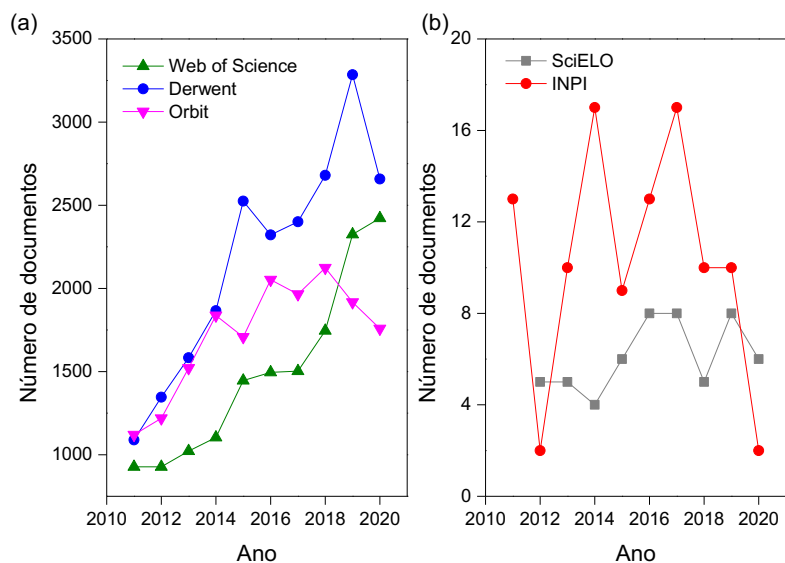
2.3.1 Inibidores de corrosão

Os resultados encontrados para os descritores do grupo A (corros* and (inhib* or inib*)) foram expressivos para as bases internacionais, com 25407 artigos da *Web of Science*, 43100 e 36454 patentes da *Derwent* e *Orbit*, respectivamente. Esses números refletem a preocupação da comunidade científica acadêmica e industrial em minorar os efeitos da corrosão nas mais diversas áreas.

A Figura 1a apresenta a distribuição desses documentos ao longo do período avaliado (2011 a 2020). Há um crescimento bastante significativo no quantitativo de patentes em 2015 no *Orbit* e em 2019 na *Derwent*, com 1708 e 3285 depósitos, respectivamente. Na *Web of Science*, há um crescimento contínuo no número de artigos publicados, embora a quantidade de patentes permaneça maior. Esse fato está diretamente relacionado com a indústria de petróleo.

As maiores detentoras dessas patentes encontradas são indústrias do ramo petroquímico. A empresa *China Petroleum & Chemical Corporation* é a maior depositante, com 568 e 596 registros na *Derwent* e no *Orbit*, respectivamente. A justificativa é que a corrosão neste ramo pode gerar custos diretos e indiretos associados à perda de tempo, substituição de materiais de construção e envolvimento contínuo de pessoal nessa gestão, além de consequências ambientais e de segurança (AL-JANABI, 2020).

Figura 1 - Quantitativo de artigos e patentes recuperados para o grupo de descritores A ao longo dos últimos 10 anos para (a) buscas internacionais e (b) buscas específicas para o Brasil.



Fonte: Autor (2023).

A Figura 1b apresenta um comparativo referente ao cenário brasileiro, com picos no INPI em 2014 e 2017, com 17 depósitos de patente em cada ano. Na *SciELO*, os picos ocorreram em 2016, 2017 e 2019, com 8 artigos publicados em cada ano. Ao comparar as duas bases, o número de patentes somente foi inferior ao de artigos em 2012 e 2020.

Por fim, ao comparar as Figuras 1a e 1b, fica evidente o quantitativo de patentes e artigos bastante inferior nas buscas específicas para o Brasil em relação ao cenário internacional. Isso demonstra que a representatividade do país ainda é discreta na área de inibidores de corrosão.

2.3.2 Inibidores verdes de corrosão

Os resultados para os descritores do grupo B (*corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly)*) foram menos expressivos quando comparados aos do grupo A, mas apontam interesse no desenvolvimento dessa classe de inibidores. Foram encontrados 2263 artigos na *Web of Science*, cerca de 9% do número para o grupo A (25407), e 7 artigos na *SciELO*. Para a *Derwent*, INPI e *Orbit* foram encontradas 989, 10 e 632 patentes, respectivamente.

Os artigos encontrados na base *SciELO* descrevem o uso de diversos materiais como inibidor verde, listados no Quadro 2. Dentre os possíveis

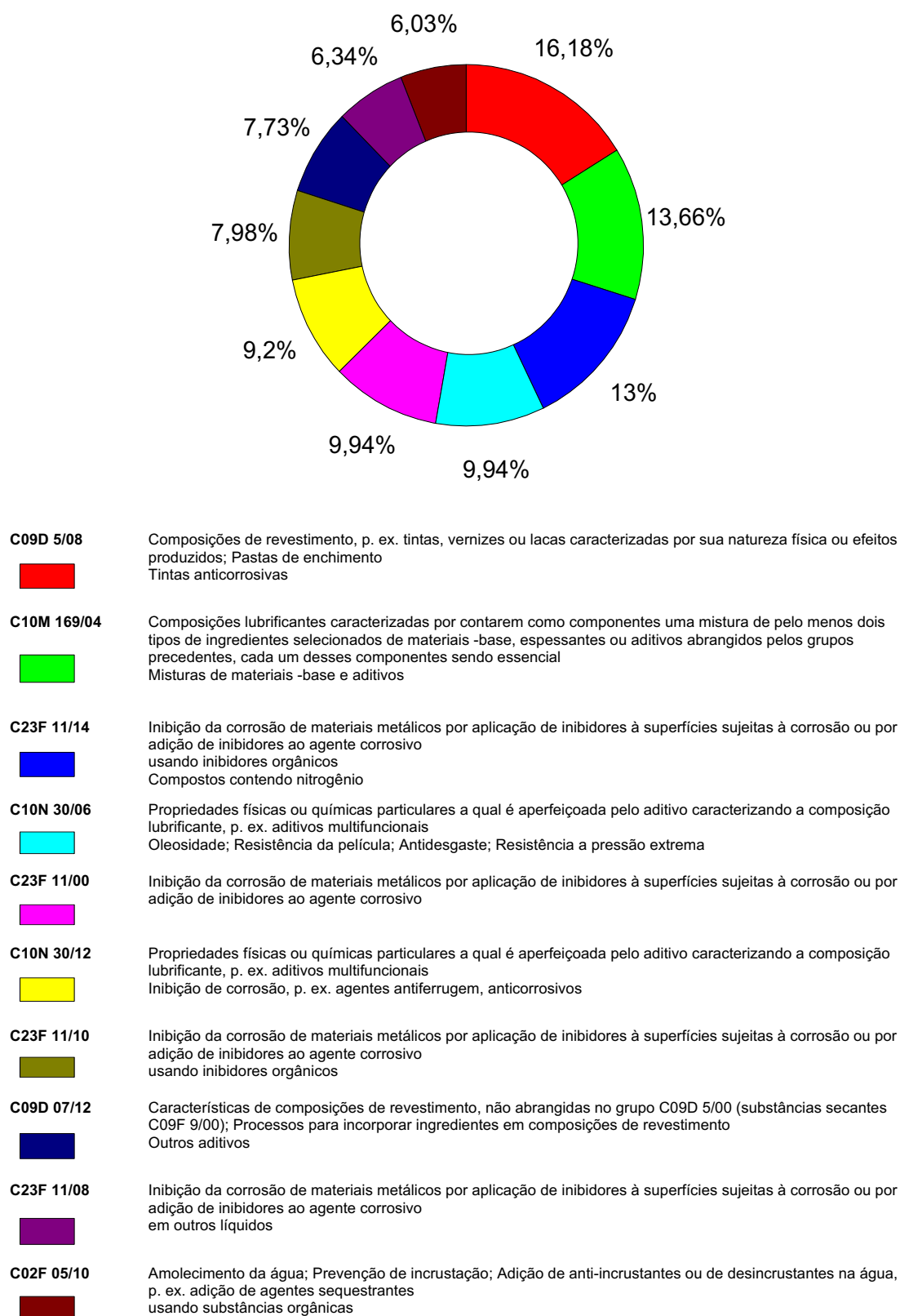
inibidores avaliados estão: pó de café (COSTA et al., 2020), cascas de manga e laranja (ROCHA, GOMES e D'ELIA, 2014), alho (BARRETO et al., 2017) e mamona (SANTOS et al., 2017). Todos os materiais (Quadro 2) foram analisados para inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido e apresentaram eficiência de inibição acima de 80%. A exceção foi o óleo de coco babaçu, com 56,45% de eficiência (PERES et al., 2019).

Quadro 2- Principais informações referentes aos artigos recuperados na base *SciELO* para o grupo de descritores B.

Inibidor	Meio	Metal	Inibição	Referência
Pó de café	Ácido	Aço carbono	94,83%	COSTA et al, 2020
Cafeína	Ácido	Aço carbono	92,40%	SOUZA, GONÇALVES e SPINELLI, 2014
Aniba canelilla	Ácido	Aço carbono	97,00%	BARROS et al., 2018
Hibiscus	Ácido	Aço carbono	97,50%	VALBON et al., 2019
Casca de manga e laranja	Ácido	Aço carbono	94,00%	ROCHA, GOMES e D'ELIA, 2014.
Casca de mamona	Ácido	Aço carbono	83,00%	SANTOS et al., 2017
Casca de alho	Ácido	Aço carbono	95,14%	BARRETO et al., 2017
Óleo de coco babaçu	Ácido	Aço carbono	56,45%	PERES et al., 2019
Chá branco	Ácido	Aço carbono	90,20%	OLIVEIRA e CARDOSO, 2019

Fonte: Autor (2023).

Figura 2 - Percentuais dos 10 principais códigos IPC para as patentes recuperadas na base *Derwent* com o grupo de descritores B.

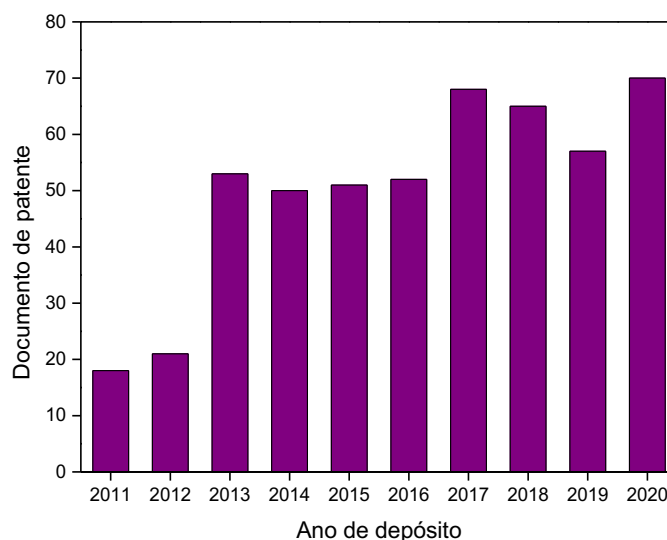


Fonte: Autor (2023).

A Figura 2 apresenta os percentuais dos 10 principais códigos IPC (*International Patent Classification*) utilizados para as patentes encontradas na base *Derwent*. A maior parte está relacionada ao código C09D 5/08, referente a: composições de revestimento (tintas, vernizes ou lacas) caracterizadas por sua natureza física ou efeitos produzidos; pastas de enchimento e tintas anticorrosivas. Os demais códigos estão relacionados à seção C, de química e metalurgia.

A Figura 3 apresenta a distribuição das patentes encontradas no software *Orbit* ao longo dos últimos 10 anos (2011 a 2020). Houve um aumento significativo dos depósitos relacionados aos inibidores verdes de corrosão a partir de 2013, cerca de 140% a mais quando comparados aos do ano de 2012.

Figura 3 - Distribuição ao longo dos últimos 10 anos para as patentes recuperadas no *Orbit* com o grupo de descritores B.



Fonte: Autor (2023).

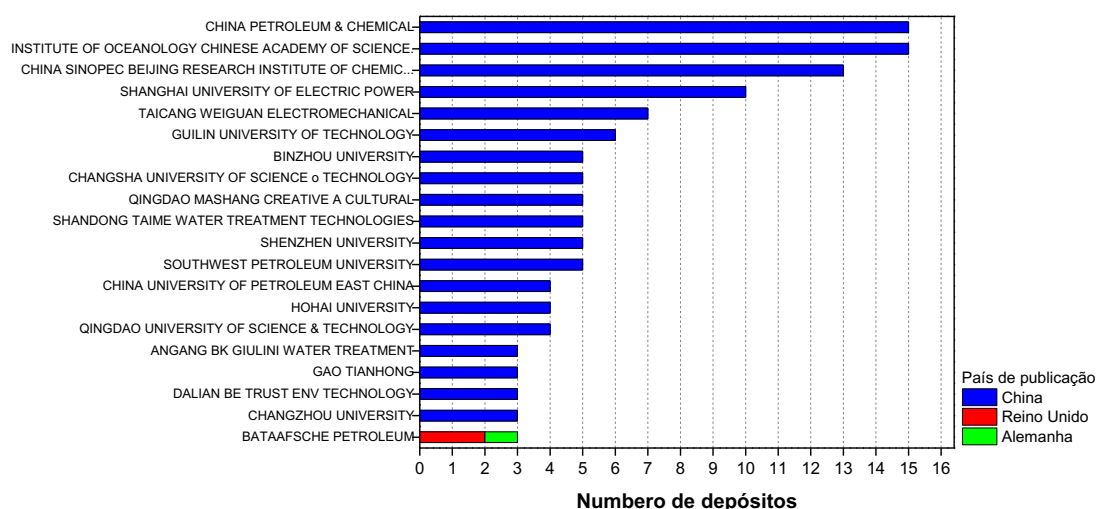
Esse aumento no número de depósitos está relacionado com um movimento promovido pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2008. Por meio do seu secretário geral, Sr. Ban Ki-Moon, solicitou da *World Intellectual Property Organization* (WIPO) maior empenho e intervenção em relação ao papel da tecnologia e do desenvolvimento industrial sobre questões de mudanças climáticas. Além disso, solicitou a criação de mecanismos que viabilizassem maior harmonização para os conceitos de tecnologias “verdes”

existentes em cada país membro da WIPO. Assim, os programas de patentes verdes no mundo foram iniciados (SANTOS e OLIVEIRA; 2014).

Embora esse movimento tenha iniciado em 2008, o processo de implementação nos países juntamente com seus respectivos escritórios de patentes foi gradativo. Iniciou no Reino Unido (2009) e foi seguido por Austrália (2009), Coréia do Sul (2009), Japão (2009), Estados Unidos (2009), Israel (2009), Canadá (2011), Brasil (2012), China (2012) e Taiwan (2014) (REIS et. al, 2013).

Especificamente para inibidores verdes de corrosão, a China é o país com o maior número de depósitos encontrados nas buscas e origem de 19 dos maiores players relacionados a essa área (Figura 4). Considerando que seu programa de patentes verdes somente foi implementado em 2012, é justificável que o “salto” no número de patentes relacionadas a esse tipo de inibidor tenha ocorrido apenas em 2013.

Figura 4 - Os 20 maiores *players* e seus respectivos países de publicação recuperados no *Orbit* com o grupo de descritores B.



Fonte: Autor (2023).

Os documentos de depósito de patente encontrados na base do INPI foram analisados. Todos tratam de novos inibidores verdes de corrosão com composições baseadas em subprodutos do trabalho animal, óleos e resíduos vegetais. O Quadro 3 apresenta detalhes desses documentos.

Quadro 3 - Principais informações referentes às patentes recuperadas na base do INPI para o grupo de descritores B.

Código	Título	Classificação IPC	Ano de Depósito	Status
BR 10 2020 000691 6	Uso do extrato etanólico da própolis vermelha de alagoas como inibidor ambientalmente amigável da corrosão em metal	C23F 11/10 C23G 1/06 C23F 11/08	2020	A2
BR 10 2019 006077 8	Inibidor de corrosão em pó obtido a partir da casca da amêndoa de cacau	C23F 11/10 C23F 11/04	2019	A2
BR 10 2017 024965 4	Processo de obtenção e uso de secreção glicoproteica de moluscos gastrópodes terrestres como inibidor ambientalmente amigável da corrosão em metal	C23F 11/12 C08B 37/00	2017	A2
BR 10 2017 023566 1	Inibidor de corrosão em pó obtido a partir da torta do palmiste	C23F 11/10	2017	A2
BR 10 2016 023590 1	Processo para produção e aplicação de extrato de resíduo de cevada macerada como inibidor verde para decapagem ácida de materiais ferrosos	C23F 11/04 C23F 11/06 C23F 11/08	2016	A2
BR 10 2016 017142 3	Protetor de material metálico biodegradável a base de microemulsão contendo o tensoativo ocs aditivado com dbs para aplicação comercial em oleodutos	C10M 141/08	2016	A2
BR 10 2016 003632 1	Inibidor verde de corrosão a base de extrato hidroalcoólico de <i>Phyllanthus amarus Schum. & Thonn</i>	C09D 5/14 C09D 5/08	2016	A2
BR 11 2017 012661 3	Composição	C09D 5/08 C09D 5/18 C09D 1/00	2014	A2
BR 10 2014 031459 8	Sistema automicroemulsificante contendo óleo de copaíba industrializado para aplicação em química verde	B01F 17/00 C23F 11/00	2014	A2
BR 10 2014 022875 6	Obtenção de sistemas nanoautoemulsificantes utilizando óleo das sementes de azadirachta indica a. Juss para aplicação como inibidor de corrosão	B01F 17/00 C23F 11/00	2014	A2

Fonte: Autor (2023).

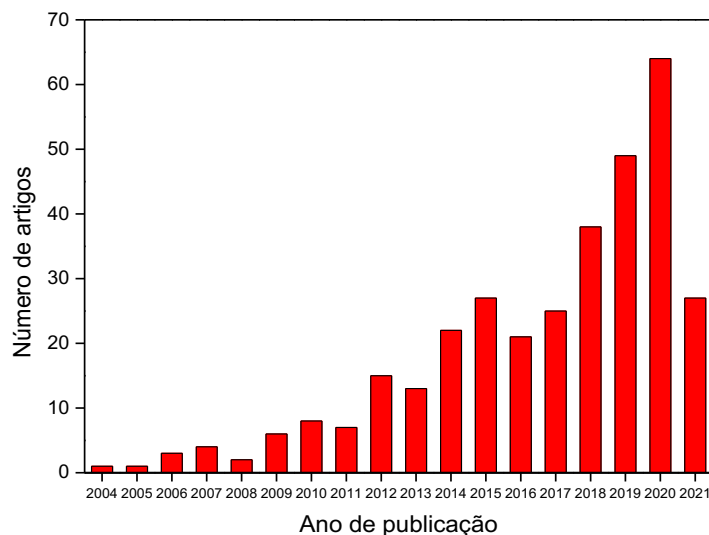
Todos os depósitos apresentam status “A2”, caracterizado pela publicação de pedido de inserção (PI) sem relatório de busca. Além disso, cerca de 70% estão associados ao código IPC C23F 11, referente à inibição da corrosão de materiais metálicos por aplicação de inibidores a superfícies sujeitas à corrosão ou por adição de inibidores ao agente corrosivo.

2.3.3 Inibidores verdes de corrosão derivados de extratos vegetais

A combinação dos descritores do grupo C (corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly) AND plant* AND extract) recuperou 333 artigos na base *Web of Science*. A Figura 5 apresenta a sua distribuição ao longo dos anos. As publicações cresceram significativamente, principalmente nos últimos 10 anos, indicando que o

interesse por derivados de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão está em ascensão.

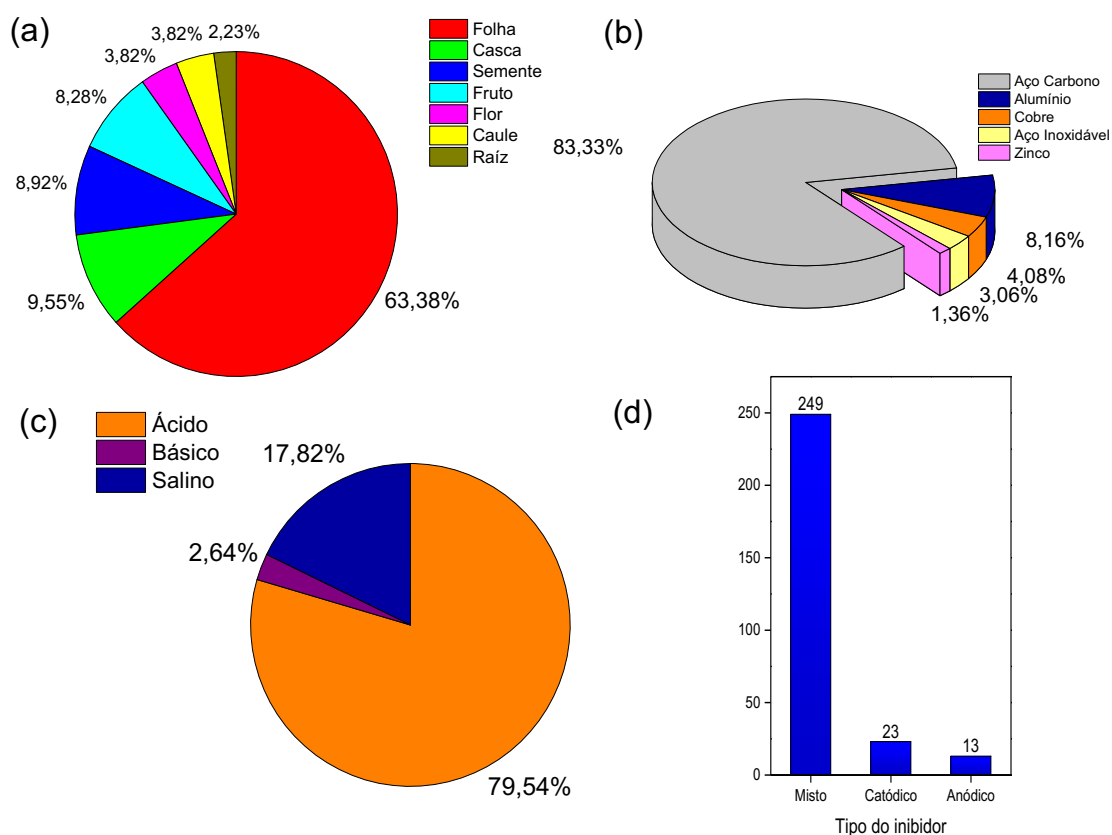
Figura 5 - Distribuição ao longo dos anos para os artigos recuperados na *Web of Science* com o grupo de descritores C.



Fonte: Autor (2023).

Ao analisar os artigos, foi verificado que 285 estavam diretamente relacionados ao tema de interesse. Então, um levantamento foi realizado acerca da parte da planta utilizada, do tipo de metal que deveria ser protegido, do meio agressivo/corrosivo testado e do tipo de inibidor que essas pesquisas relatavam. Esses dados são mostrados na Figura 6.

Figura 6- Informações dos artigos recuperados na *Web of Science* com o grupo de descritores C referentes à (a) parte da planta utilizada, (b) material metálico a ser protegido pesquisado, (c) meio agressivo/corrosivo testado e (d) tipo de atuação do inibidor proposto.

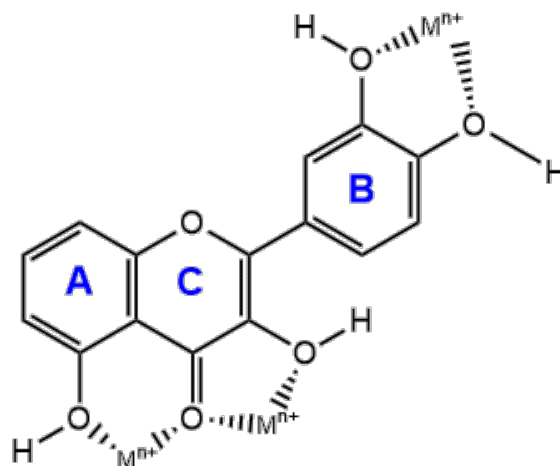


Fonte: Autor (2023).

As plantas são ricas fontes de matéria orgânica e apresentam variações de disponibilidade e tipos de compostos de acordo com a parte analisada. A maioria dos artigos verificados trabalharam com as folhas (63,38%), conforme mostrado na Figura 6a. Essa escolha está relacionada à sua biodisponibilidade, à facilidade de extração por metodologias de baixo custo e ao fato de que, na maioria das espécies, é a parte onde se encontram quantidades significativas de compostos antioxidantes. Isto deve-se principalmente ao fato dos fitoquímicos serem produzidos principalmente nas folhas, onde são sintetizados na presença de luz solar, água e CO_2 . Alguns dos fitoquímicos mais comuns que têm um efeito inibidor da corrosão são os flavonóides, os glicosídeos, os alcalóides, as saponinas, os fitoesteróis, os taninos, as antraquinonas, os compostos fenólicos, os triterpenos e as flobataninas (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKY, 2004; ROCHA, GOMES e D'ELIA, 2014; ALREFAEE et al., 2021).

Estes grupos funcionais podem doar elétrons a orbitais d vazios de átomos de ferro para formar ligações coordenadas e promover a adsorção de moléculas antioxidantes na superfície do metal (FENG, YANG E WANG, 2011). As composições químicas complexas destes extratos de plantas tornam muito difícil atribuir a ação inibidora a um determinado componente ou grupo de componentes. Vários autores propõem que esta atividade como inibidor de corrosão pode ocorrer devido à presença de flavonoides (AJILA et al., 2007; LIU et al., 2020; VOROBYOVA et al., 2022; ABDELAZIZ et al., 2021), que são antioxidantes especialmente importantes devido ao seu elevado potencial redox, que lhes permite atuar como agentes redutores, doadores de hidrogênio e inibidores do oxigênio singlete. Além disso, têm um potencial quelante de metais. Em relação a este fato, vários autores sugeriram que a atividade quelante se deve a sua ligação com o íon metálico (M^{n+}) em dois locais da molécula, especialmente formando quelatos metálicos bidentados no grupo ortodifenólico do anel B e no anel C, como demonstrado na figura 7 (KEJÍK et al., 2021; FARAJ e KAHN., 2015; BERTLEFF-ZIESCHANG et al., 2017).

Figura 7- Sítios de ligação de metais de transição em flavonoides.



Fonte: Rocha, Gomes e D'Elia (2014).

Dentre as pesquisas analisadas, algumas descreviam o uso das folhas das espécies: *Endostemon tereticaulis* (ABBA et al., 2021), *Tribulus terrestris* (SIVARAJU et al., 2010), *Ficus tikoua* (WANG et al., 2019), *Bagassa guianensis*

(LEBRINI et al., 2020), *Atriplex leucoclada* (AHMED e ZHANG, 2021) e *Asparagus Racemosus* (BASHIR, SINGH e KUMAR, 2017).

Wang e colaboradores (2019) utilizaram o extrato de folhas de *Ficus tikoua* (FTLE) para inibir a corrosão do aço carbono em HCl (1 M). As folhas foram moídas em pó. Para extração e processamento, o pó das folhas foi adicionado a água fervente. O filtrado foi condensado e liofilizado para obter o pó de FTLE. O extrato foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e os resultados revelaram que o extrato continha heteroátomos em grupos funcionais ou anéis aromáticos, características universais de um inibidor tradicional. Os experimentos eletroquímicos mostraram que o FTLE atuou como um inibidor de tipo misto com uma eficiência de inibição de até 95,8% a 298 K, a uma concentração de 200 mg.L⁻¹. A análise da superfície foi realizada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstrando que as amostras submersas neste ambiente corroeram seriamente sem a utilização de inibidores. Uma camada de proteção foi formada entre metal e o meio ácido à medida que o inibidor adsorveu na superfície do aço carbono, suprimindo a reação de dissolução metálica. A adsorção de FTLE na superfície do aço carbono seguiu a isoterma de Langmuir.

Qiang e colaboradores (2018) avaliaram o desempenho do extrato de folhas de *Ginkgo* (GLE) na inibição da corrosão do aço X70 em HCl (1 M). As folhas de *Ginkgo* foram moídas em pó e o seu extrato foi preparado por extração com etanol. A solução foi concentrada num rotaevaporador e depois seca numa estufa. O extrato foi caracterizado por FTIR, demonstrando que o GLE contém átomos de oxigênio e nitrogênio em grupos funcionais e anel aromático, o que corresponde às características gerais dos inibidores de corrosão tradicionais. Estudos eletroquímicos revelaram uma eficiência de inibição superior a 90% na presença de 200 mg.L⁻¹ de GLE a todas as temperaturas testadas, atuando como um inibidor de tipo misto. A excelente capacidade de inibição foi atribuída à formação de filmes resultantes da adsorção do inibidor na superfície do aço X70, fato confirmado por MEV e Microscopia de Força Atômica (AFM). A adsorção do GLE na superfície do aço seguiu o modelo da isoterma de Langmuir.

A segunda parte mais utilizada das plantas foram as cascas (9,55%), um dado interessante, pois as cascas dos frutos em sua maior parte são consideradas resíduos, sem uma aplicação econômica (SHAHMORADI et al.,

2021). O que se soma ao fato de já se tratar de inibidores provenientes de fonte orgânica. Dentre as pesquisas analisadas, algumas descreviam o uso de cascas de: coco (UMOREN et al., 2012), arroz (NISAR e BHAT, 2020), feijão verde (UMOREN et al., 2008), romã (MAGNI et al., 2020), e melancia (ODEWUNMI, UMOREN e GASEM, 2015).

Singh, Gupta e Gupta (2019) avaliaram a inibição da corrosão no aço carbono em solução de H_2SO_4 (0,5 M) pelo extrato de casca de lichia (*Litchi chinensis*). As cascas foram moídas em pó. Para extração e processamento, o pó da casca foi adicionado a água. O filtrado foi evaporado e condensado num banho de aquecimento e seco num dessecador para obter um extrato sólido. Os resultados mostraram que o extrato da casca de lichia atuou como um inibidor do tipo misto com uma eficiência de inibição de 95,7% a 298 K e concentração de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$; este comportamento foi confirmado pelo método de perda de massa e por testes eletroquímicos. A inibição da corrosão deve-se à adsorção do extrato na superfície do metal, seguindo o modelo da isoterma de Langmuir. Os estudos de espectroscopia UV-Vis e FTIR demonstraram a presença de grupos funcionais como OH- e C=O, o MEV revelou que a superfície metálica apresentava rugosidade na superfície do ferro que foi exposto apenas à solução ácida, enquanto na superfície do metal que foi exposto à solução ácida com o extrato havia uma superfície lisa, confirmando que a inibição da corrosão do aço ocorre através da adsorção de moléculas inibidoras.

Rocha, Gomes e D'elia (2014) investigaram os extratos aquosos das cascas de manga (CME) e laranja (COE) como inibidores da corrosão do aço carbono em solução de HCl (1 M). Os testes eletroquímicos revelaram que extratos atuaram como inibidores do tipo misto, com eficiências máximas de 96% (CME) e 91% (COE), a uma concentração de 600 mg.L^{-1} . As complexas composições químicas destes extratos tornam muito difícil atribuir a ação inibidora a um constituinte ou um grupo de constituintes em particular, mas outros estudos apontam que essas cascas são fontes ricas de compostos antioxidantes, tais como polifenóis, carotenoides e vitaminas C e E (AJILA et al., 2007; Ribeiro et al., 2008). Os compostos fenólicos, particularmente os flavonoides, demonstraram possuir uma atividade antioxidante significativa, que se baseia principalmente nas suas características estruturais (número e posição das hidroxilas fenólicas, outros grupos, conjugação) (AJILA et al., 2007). Assim,

o efeito inibitório foi promovido através da adsorção dos compostos presentes nos extratos de casca de fruta na superfície do aço.

Em relação ao tipo de metal a ser protegido contra a corrosão, o aço carbono aparece em 83,33% das pesquisas (Figura 6b). Sendo o aço mais utilizado no mundo (na construção civil, indústrias química e petrolífera, meios de transporte e comunicação, entre outros), sua produção mundial em 2020 foi estimada em 1864,0 milhões de toneladas (WORLDSTEEL, 2021). Este fato deve-se à sua versatilidade e propriedades mecânicas peculiares (promovidas pela adição de carbono à liga metálica), embora a tecnologia destes aços esteja bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações, estes materiais apresentam algumas desvantagens, como o fraco desempenho à corrosão generalizada, a oxidação a baixas temperaturas e a rápida formação de FeO (ou óxidos elevados) a altas temperaturas (GOMES, 2005).

Relativamente ao meio corrosivo testado, 79,54% dos estudos utilizaram um meio ácido (Figura 6c), sendo que mais de 85% utilizaram ácido clorídrico (HCl). Este resultado justifica-se uma vez que as soluções ácidas são utilizadas para diversos procedimentos de rotina nas indústrias (limpeza química, descalcificação e decapagem), fato que promove o ataque ácido corrosivo (MACHNIKOVA, WHITMIRE e HACKERMAN, 2008). Especificamente o uso do HCl, que está associado aos grandes prejuízos que a indústria petrolífera sofre com a corrosão. Esses custos estão normalmente relacionados com incrustações corrosivas, lama e poeira, que causam falhas em tubulações e outras estruturas de plantas industriais por corrosão metálica. Além disso, a limpeza dessas tubulações é realizada com a injeção de solução de HCl 15-28% para desobstruir canais próximos ao lúmen, na formação e aumento do fluxo de óleo (ABD EL-LATEEF e ALNAJJAR, 2020; MAHDAVIAN et al., 2018; JAWICH e OWEIMREEN, 2012).

Em relação à atividade dos novos inibidores, a maioria atuou como tipo misto (Figura 6d). Isto está relacionado com a composição dos extratos, maioritariamente compostos por heterocíclicos como flavonoides e alcaloides e outras estruturas como taninos, celulose e compostos policíclicos. Esta composição pode levar à formação de uma película na superfície do metal e protegê-la através do mecanismo de adsorção (ROCHA e GOMES, 2018).

Na base *SciELO*, a combinação dos descritores do grupo C (corros* AND (inhib* or inib*) AND (green OR environmental sustainable OR eco-friendly) AND plant* AND extract) recuperou 2 artigos, já citados no Quadro 2 (seção 3.2.). O primeiro trata do uso do óleo extraído do fruto do babaçu para inibição da corrosão em aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol. L⁻¹. O extrato apresentou bons resultados, com 20% a mais de eficiência no comparativo feito com o inibidor de corrosão comercial Polydisperse HPAA (Acido 2-Hidroxyfosfonocarboxílico), nas mesmas condições (PERES et al., 2019). O segundo artigo é sobre a utilização de extrato de chá branco na inibição da corrosão em aço carbono P110 em solução de HCl 1 mol. L⁻¹. O inibidor obteve eficiência de 90,2% (OLIVEIRA e CARDOSO, 2019).

Na base do INPI nenhum documento de patente foi recuperado com a combinação dos descritores do grupo C. No entanto, no Quadro 3 estão descritas algumas patentes nas quais os inibidores são derivados de extratos de plantas, a exemplo: o uso da casca da amêndoa de cacau (BR 10 2019 006077 8), das folhas da *Phyllanthus amarus Schum. & Thonn* (BR 10 2014 031459 8), e do óleo da copaíba (BR 10 2014 022875 6), com eficiências acima de 80%.

No *software Orbit*, foram recuperados 20 documentos de patente para a combinação de descritores do grupo C. No entanto, somente 13 estavam relacionados ao uso de inibidores de corrosão derivados de extratos de plantas. Detalhes desses documentos estão expostos no Quadro 4.

Quadro 4 - Principais informações referentes às patentes recuperadas no *Orbit* para o grupo de descritores C.

Código	Inibidor	Classificação IPC	País	Ano de Depósito	Status
CN103194762	Sementes de pinhão-mansô (<i>Jatropha curcas</i>)	C23G-001/06	China	2013	Pendente
CN105140595	Óleo essencial de lavanda	H01M-012/06	China	2015	Concedida
CN113026023	Dente-de-leão (<i>Taraxacum officinale</i>)	C23F-011/08	China	2021	Pendente
1608/DEL/2004	Limão, óleo de rícino, açafraão em pó, folhas de nim, folhas de tulsi, quiabo, groselha, uva e maçã	C23F-015/00	Índia	2006	Vencida
IN201731006599	Folhas de nim e chá verde	A61K-008/02 C23F-011/173	Índia	2018	Pendente
CN113201740	Grãos de cacau	C07D-311/62 C23G-001/06 C23G-001/08	China	2021	Pendente
CN112981412	Pó de raiz de potentilla	C23F-011/10	China	2021	Pendente
CN111850567	Chá em pó*	C23F-011/12	China	2021	Pendente
CN111705322	Folhas da planta estêvia	C23G-001/06 C23G-001/08	China	2020	Pendente
CN112376038	Folha de manjeriçã	C23C-022/34 C23C-022/60 C23C-022/68 C23F-011/173	China	2021	Pendente
CN113136198	Cascas de nozes verdes	C08H-007/00 C09K-008/74 E21B-043/27	China	2021	Pendente
CN109763120	Folhas de kudingcha	C23C-022/60 C23F-011/02	China	2019	Pendente
KR100778333	Extrato de ágar	C04B-014/02 C04B-014/30 C04B-016/02	Coréia do Sul	2007	Vencida

*no documento não especifica a planta utilizada para obtenção do chá em pó.

Fonte: Autor (2023).

As patentes relatam o uso de inibidores de corrosão baseados em extratos como folhas, sementes, cascas de frutos e raízes, resultado similar ao encontrado para as bases *Web of Science* e *SciELO* (grupo C). Cerca de 70% dessas patentes foram depositadas nos últimos 4 anos; a China é o país com o

maior número de depósitos, resultado esperado para o país origem de 19, dos 20 maiores *players* da área (Figura 4).

2.4 Considerações Finais

A corrosão afeta os mais variados setores e impactam diretamente a economia de um país, principalmente os industrializados e os grandes exploradores de petróleo e gás. A necessidade de meios para diminuir esses impactos é evidente e para isso, ciência e tecnologia são fundamentais. O levantamento científico e patentário realizado no presente trabalho recuperou diversos documentos acerca do uso de derivados de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão e permitiram traçar um panorama geral.

A maior parte dos extratos são preparados a partir de folhas, mas são relatados também o uso de cascas dos frutos, sementes, flores e raízes. O meio ácido é o ambiente corrosivo mais testado e o aço carbono é o material a ser protegido mais pesquisado. Excelentes eficiências de inibição foram obtidas em temperatura ambiente, com percentuais acima de 80% da taxa de corrosão. Esses resultados estão associados ao efeito sinérgico decorrente da presença de fitoquímicos, conhecidos como substâncias atóxicas.

A ótima performance desses extratos como inibidores de corrosão, as informações levantadas no presente trabalho e o fato dessa aplicabilidade ter sido investigada somente no início dos anos 2000, indicam que a exploração dessa área está em ascensão e é bastante promissora.

**CAPÍTULO 3- AVALIAÇÃO DO EXTRATO ETANÓLICO DAS FOLHAS DO
EUCALYPTUS GLOBULUS LABILL (EGL) COMO UM POTENCIAL
INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020 EM MEIO SALINO**

RESUMO

Os processos corrosivos provocam grandes problemas nas mais variadas atividades. A utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão verde apresenta vantagens, como serem materiais ecologicamente corretos, baratos e renováveis. Nessa perspectiva, o extrato das folhas do *Eucalyptus globulus* Labill (EGL) foi investigado como possível inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de NaCl. O extrato foi caracterizado por UV-vis, FTIR, CLAE/UV e GC-MS. Os ensaios utilizados para avaliar a eficiência anticorrosiva foram de perda de massa, potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na caracterização do extrato foram identificados tipos de ligações e compostos, como terpenos e ácidos fenólicos, que demonstram a possibilidade de aplicação como um inibidor de corrosão. As técnicas utilizadas mostraram que em todas as concentrações estudadas o extrato possui eficiência anticorrosiva, atingindo 80,04% de eficiência máxima em uma concentração de 2500 ppm. Três isotermas de adsorção foram estudadas, dentre elas a de Frumkin apresentou o melhor ajuste, apresentando um ΔG_{ads} de $-14,93 \text{ KJ.mol}^{-1}$, caracterizando-se como um processo espontâneo e de adsorção química. Assim, o extrato das folhas apresentou-se como potencial inibidor de corrosão em meio salino através da diminuição dos parâmetros de corrosão.

Palavras-chave: Corrosão; Inibidor Verde; Aço; Eucalipto.

**CHAPTER 3- EVALUATION OF THE ETHANOL EXTRACT OF
EUCALYPTUS GLOBULUS LABILL (EGL) LEAVES AS A POTENTIAL
CORROSION INHIBITOR OF 1020 CARBON STEEL IN SALINE
ENVIRONMENT**

ABSTRACT

Corrosive processes cause major problems in the most varied activities. The use of plant extracts as inhibitors of green corrosion has advantages, such as being ecologically correct, cheap and renewable materials. In this perspective, the extract of *Eucalyptus globulus* Labill (EGL) leaves was investigated as a possible corrosion inhibitor for 1020 carbon steel in NaCl medium. The extract was characterized by UV-vis, FTIR, HPLC/UV and GC-MS. The tests used to evaluate the anticorrosive efficiency were mass loss, open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. In

the characterization of the extract, types of bonds and compounds were identified, such as terpenes and phenolic acids, which demonstrate the possibility of application as a corrosion inhibitor. The techniques used showed that at all concentrations studied the extract has anticorrosion efficiency, reaching 80.04% of maximum efficiency at a concentration of 2500 ppm. Three adsorption isotherms were studied, among them the Frumkin one showed the best fit, presenting a ΔG_{ads} of $-14.93 \text{ KJ.mol}^{-1}$, characterizing itself as a spontaneous process and chemical adsorption. Thus, the extract of the leaves presented itself as a potential inhibitor of corrosion in saline environment by decreasing the corrosion parameters.

Key-words: Corrosion; Green Inhibitor; Steel; Eucalyptus.

3.1 Introdução

Os processos corrosivos provocam grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes e de comunicação, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia), em obras de arte como monumentos e esculturas, e na construção civil com a corrosão do concreto armado. O impacto da corrosão é sentido em três grandes áreas como: economia, segurança e meio ambiente (DAVIS, 2000; SASTRI, 2011; UMOREN, ABDULLAHI e SOLOMON, 2022).

A maior parte do aço produzido no mundo é do tipo aço-carbono, por sua versatilidade e por apresentar uma larga escala de aplicações, além de possuir custo relativamente baixo, tornando-o ideal para projetos que requerem grandes quantidades de materiais. A indústria de produção de petróleo e gás preferem usar os aços-carbono e aços de baixa liga devido aos grandes volumes disponíveis e por satisfazerem aos requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. Porém, cerca de 20% da produção mundial de aço é perdida devido à corrosão, além disso, aproximadamente 4 % do Produto Interno Bruto (PIB) dos países industrializados é utilizado com gastos provenientes de efeitos corrosivos, com um custo global anual estimado em US\$ 2,5 trilhões (CALLISTER, 2020; REIS, 2011, *apud* FRAUCHES, 2014; PORTAL FATOR BRASIL, 2016; KOCH, 2017).

A sensibilidade do aço carbono à corrosão é impactada por alguns fatores: temperatura, impurezas como sais, exposição a gases como dióxido de carbono e exposição aos ácidos da atmosfera, impedindo a formação de uma película

protetora em ambientes agressivos (BENARIOUA et al., 2019, ELABBASY et al., 2019).

A aplicação de inibidores de corrosão é o método mais comum para controlar a corrosão devido ao seu baixo custo (FINSGAR e JACKSON, 2014; NASSAR et al., 2016). A maioria dos inibidores de corrosão são de produtos químicos sintéticos, caros e perigosos para o meio ambiente, pelo fato de apresentarem cromatos e fosfatos de alta toxicidade, são considerados agentes mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos, por isso o seu uso tem sido restringido (RANI e BASU, 2012; PERES et al., 2019).

A área dos inibidores de corrosão está passando por mudanças do ponto de vista das questões ambientais, devido às exigências dos órgãos ambientais em diferentes países, que impuseram normas e regulamentação para o uso e descarte de inibidores de corrosão, como toxicidade, biodegradabilidade e critérios de bioacumulação (SASTRI, 2011; HEGAZY et al., 2016). Nesse aspecto, tem-se buscado o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão que diminuam ou até mesmo impeçam os efeitos negativos supracitados anteriormente, denominados inibidores verdes.

Uma tendência atual é a utilização de inibidores orgânicos naturais, também denominados inibidores verdes, por apresentarem diversas vantagens, em grande parte, são de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, baixo custo e, especialmente, não contêm metais com elevado poder de toxicidade (FELIPE et al., 2013; MO et al., 2016).

Diversos extratos de produtos naturais têm seu uso relatados na literatura como possíveis inibidores de corrosão, em especial procedentes de plantas (GURUPRASAD e SACHIN, 2021; HALDHAR et al., 2018) e sementes (RADI et al., 2021; HASSANNEJAD et al., 2018). A ação dos extratos vegetais é atribuída à adsorção dos fitoquímicos presentes na planta na superfície do metal, como compostos heterocíclicos, alcaloides e flavonóides, compostos policíclicos, celulose e taninos, entre outros, que levam à formação de um filme sobre a superfície metálica. Além disso, algumas delas são substâncias potencialmente antioxidantes, evitando assim a corrosão (ARIBO et al., 2017; SHIRMOHAMMADLI et al., 2018; BERLIM et al., 2018; VERMA et al., 2023).

Com a aplicação de diversas espécies como inibidoras de corrosão, a proposta deste trabalho é a utilização da espécie *Eucalyptus globulus* Labill

(Figura 1), conhecida principalmente como eucalipto, eucalyptus, eucalipto-comum e eucalipto-limão. Trata-se de uma espécie nativa da Austrália e Tasmânia, que se adapta bem em regiões tropicais e subtropicais, como é o caso do Brasil.

Figura 1- Folhas, flores e exsicata da espécie *Eucalyptus globulus* Labill.



Fonte: BRASIL (2015).

Alguns estudos relatam a utilização de diferentes espécies de *Eucalyptus* como inibidor de corrosão, como o *Eucalyptus Nilgiri* (DESAI et al., 2023), *Eucalyptus tereticornis* (AL-AKHRAS e MASHAQBEH, 2021), *Eucalyptus Camaldulensis* (GHALIB, AL JAAF e ABDULGHANI, 2021) e *Eucalyptus Citriodora* (EZEOKONKWO, et al., 2012).

A literatura relata que óleos essenciais obtidos de extratos das folhas de *Eucalyptus globulus* são ricos em monoterpenos oxigenados, hidrocarbonetos terpênicos e sesquiterpenos. No Quadro 1, estão descritos os principais compostos encontrados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) nesses extratos de diferentes origens geográficas, pois podem ocorrer alterações quantitativa e qualitativa nas mesmas espécies de plantas, provavelmente devido à variação genética e diferentes fatores ambientais (clima, épocas de colheita e localização geográfica) (MULYANINGSIH et al., 2011).

Quadro 1- Composição química majoritária determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) nos extratos das folhas de espécies de *Eucalyptus globulus* relatadas na literatura.

País de origem	Composição	Referência
Tanzânia	Eucaliptol (51,62%) α -pineno (23,62%) p-cimeno (10,00%)	ALMAS et. al, 2021
Espanha	Eucaliptol (63,81%) α -pineno (16,06%) Aromadendrene (3,68%)	LUÍS et. al, 2016
Índia	Eucaliptol (54,79%) β -pineno (18,54%) α -pineno (11,46%),	JOSHI et. al, 2016
Argélia	Eucaliptol (55,29%) Espatuleno (7,44%) α -Terpineol (5,46%)	HARKAT-MADOURI et. al, 2015

Fonte: Autor (2023).

Ainda com relação ao Quadro 1, observa-se que o monoterpene oxigenado Eucaliptol ou 1,8-cineol (Figura 1) apresenta os maiores quantitativos nas amostras das folhas da *Eucalyptus globulus* de diversos locais. Outros estudos revelaram que em outras espécies de *Eucalyptus*, os percentuais desse composto podem variar de 14,55 a 95,61%, a depender da parte da planta, do método de extração, do local e época de coleta (VILELA et al., 2009; NOUMI et al., 2011; MULYANINGSIH et al., 2010). Outro composto significativo é o hidrocarboneto terpênico α -pineno nos extratos derivados da Tanzânia (ALMAS et. al, 2021), Espanha (LUÍS et. al, 2016) e Índia (JOSHI et. al, 2016).

Dentro desta perspectiva, o objetivo deste trabalho é avaliar a atividade do extrato das folhas de *Eucalyptus globulus* Labill como uma fonte de inibidor de corrosão verde no combate à corrosão do aço carbono 1020 em ambiente salino (NaCl).

3.2 Metodologia

3.2.1 Extrato etanólico

As folhas de *Eucalyptus globulus* Labill (EGL) foram coletadas no município de São Sebastião, localizado no estado de Alagoas, Nordeste do Brasil. O material foi seco a temperatura ambiente, em seguida, triturado em um moinho de facas até obter o pó. O extrato foi preparado em Álcool etílico a temperatura ambiente através do seguinte processo: uma amostra do pó foi

submetida à maceração em Álcool etílico (etanol) absoluto 99,5% P.A durante sete dias com troca do solvente a cada 48 horas, o volume total gasto do solvente no processo de maceração foi em torno de 1500 mL do Álcool etílico (P.A). O material filtrado foi reunido e destinado a rotaevaporação, permitindo a separação do solvente para obtenção do extrato bruto das folhas de espécie vegetal alvo do estudo.

3.2.2 Espectrofotometria UV-vis

A solução de extrato das folhas de EGL foi analisada por medição espectral UV-vis, usando um espectrofotômetro da Shimadzu UV-2600, na faixa espectral entre 200 nm e 600 nm, para identificar a região e a intensidade de absorção da luz (absorção eletrônica). As leituras foram feitas utilizando cubetas de *quartzo*.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi realizado com o FTIR – *IRAffinity-1 - Shimadzu*, com faixa de comprimento de onda entre 4000 e 800 cm^{-1} , 64 *scans*, a fim de identificar as ligações químicas presentes no extrato das folhas de EGL.

3.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos no extrato das folhas de EGL foram realizadas por CLAE/UV. Os espectros foram registrados com varredura UV a 290 nm. O sistema de cromatografia líquida utilizado foi da *Shimadzu LC-20A*, equipado com um amostrador automático (SIL-20A), um detector UV/VIS (SPD-20A) e uma coluna C18 Shim-pack (4,6 x 250 mm). Foi utilizado o *software LC-Solution 1.0* para processamento dos dados.

As condições experimentais foram ajustadas para um fluxo de 0,6 mL/min, com um tempo de análise de 65 min, um volume de injeção de 20 μL e temperatura do forno de 33 °C, sendo a fase móvel constituída pelo ácido acético a 0,25% em água (A) versus metanol (B) a uma taxa de fluxo de 1,5 mL min^{-1} . As amostras e padrões analíticos foram eluídos de acordo com o gradiente de variação: de 0 a 15 minutos (7-25% B); 15 a 38 minutos (25-50% B); 38 a 58 minutos (50-85% B); 58 a 62 minutos (85-25% B); 62 a 80 minutos (25-7% B).

3.2.5 Cromatografia gasosacoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A composição das substâncias do óleo do extrato das folhas de EGL foi identificada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Um cromatógrafo a gás *Shimadzu* (modelo GC 17A) equipado com um detector de ionização de chama (FID) foi operado sob as seguintes condições: coluna capilar de sílica fundida (CBP-5) (comprimento, 25 m; diâmetro interno, 0,25 mm; espessura do filme, 0,22 μm), temperatura da fonte de íons de 280 °C. O GC-MS foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons (EI) a 70 eV. Os compostos presentes no extrato das folhas de EGL foram identificados usando o banco de dados do *software Libraries* (versão de pesquisa NIST MS na biblioteca *Wiley*).

3.2.6 Substrato metálico e meio agressivo

Os corpos de prova utilizados foram de aço carbono 1020, composição dada na Tabela 1, onde o elemento Ferro (Fe) entra no balanço de massa, CA50 e 8 mm de diâmetro, um dos aços mais utilizados na construção civil, com 1-1,5 cm de comprimento.

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.).

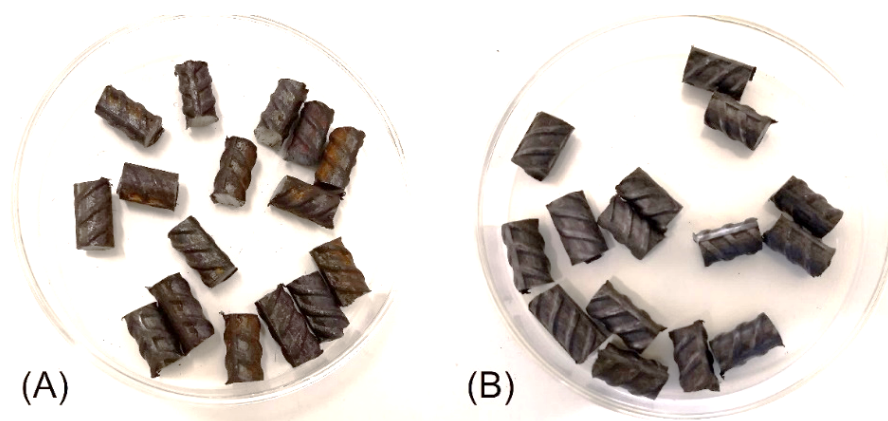
Aço carbono 1020	Composição química (%)			
	C	Mn	P máx.	S máx.
	0,18-0,23	0,30-0,60	0,030	0,050

Onde: C- carbono; Mn- manganês; P- fósforo, S- enxofre.

Fonte: GERDAU – www.gerdau.com.br.

Para a limpeza dos corpos de prova (Figura 2) utilizou-se primeiro uma solução de ácido oxálico a 5% (m/v) e, posteriormente, ácido sulfúrico a 0,1 mol.L⁻¹, esse procedimento foi necessário para remover toda sujeira da superfície do aço, ou até mesmo produtos formados por conta de oxidação. O meio agressivo utilizado neste estudo foi o cloreto de sódio (NaCl) a 10% (m/v), para o estudo de perda de massa, e a 3,5% (m/v), para os ensaios eletroquímicos. A utilização desse meio teve como objetivo simular um sistema com alta salinidade em ambiente de agressividade IV (NBR 6118).

Figura 2- Corpos de prova antes (a) e depois (b) do tratamento com ácido.



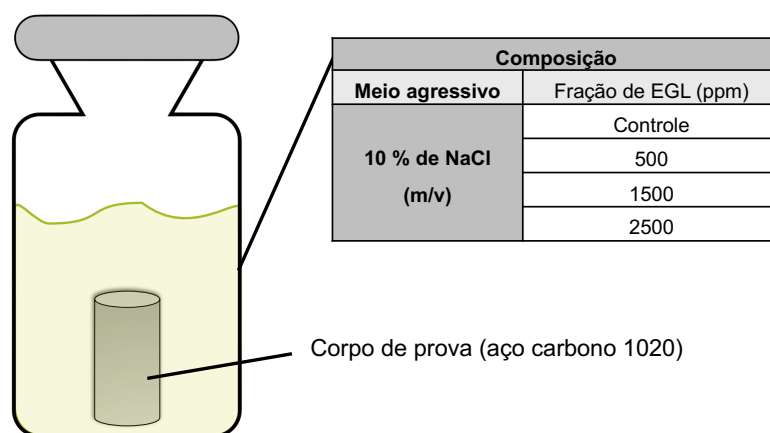
Fonte: Autor (2023).

3.2.7 Perda de massa

O ensaio de perda de massa correspondente à diferença das massas para cada corpo-de-prova, antes e após os ensaios, dividido pelo valor referente à área total do corpo-de-prova, por meio da massa perdida num dado intervalo de tempo (ÁRAUJO, 2011). As equações utilizadas no tratamento de dados da perda de massa estão dispostas no Quadro 2.

A partir da perda de massa dos corpos de prova utilizados, foi calculado a perda percentual da massa, por meio da Equação 1 (Quadro 2), onde m_x é massa no dia da pesagem e m_i é massa inicial do corpo de prova antes de ser submetido ao meio agressivo. Como foram utilizados dois corpos de prova em cada meio, o valor percentual final da perda foi calculado por média aritmética. Nesse estudo os parâmetros utilizados foram: (1) Tempo: 1-30 dias e (2) Concentração: 500, 1500 e 2500 ppm. Os corpos de prova foram imersos em uma solução de NaCl 10 % (m/v), com o extrato da EGL em diferentes condições. O sistema era condicionado em uma ampola, no qual era composto pelo corpo de prova e aproximadamente 8 mL de solução (Figura 3).

Figura 3- Sistema e concentrações utilizadas no ensaio de perda de massa.



Fonte: Autor (2023).

Quadro 2- Equações utilizadas no tratamento de dados da perda de massa para a obtenção dos parâmetros físicos relacionados ao processo de corrosão.

Perda percentual	$\% = \frac{m_x}{m_i} \cdot 100$	Eq. 1
Carga acumulada	$Q = \frac{ne * F * \Delta m}{MM}$	Eq. 2
Corrente de corrosão	$i_{corr} = \frac{Q}{\Delta t}$	Eq. 3
Area superficial	$A_s = \pi \frac{d_m^2}{2} + \pi d_m h_m$	Eq. 4
Densidade de corrosão	$j_{corr} = \frac{i_{corr}}{A_s}$	Eq. 5
Taxa de corrosão	$TC (mm/ano) = \frac{\Delta m * 365 (dias/ano) * 10 (mm/cm)}{D * A_s * \Delta t}$	Eq. 6

Fonte: Autor (2023).

Com os dados coletados na perda de massa, foram calculados os parâmetros físicos relacionados à corrosão. A carga (Q) envolvida no processo foi calculada para cada dia de medição, Equação 2 (Quadro 2), nesse cálculo de carga utilizou-se apenas a massa molar (MM) do elemento Ferro (Fe) ($Fe = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$), pois no aço carbono, ele entra como balanço na composição química (Tabela 1) desse material; a Constante de Faraday (F) ($96.485 \text{ s.A.mol}^{-1}$) e os

número de elétrons (ne). O valor da corrente de corrosão (i_{corr}) é dado pela divisão da carga acumulada sobre o tempo de corrosão (Δt), como descrito na Equação 3 (Quadro 2). A área superficial (A_s) dos corpos de prova foram medidas através de cálculos de tendência, visto que as superfícies dos corpos são irregulares, pelo fato das ranhuras que em termos práticos contribui para aderência do concreto ao aço. Foram medidos em triplicata com um paquímetro o diâmetro (d_m) e altura (h_m) de cada corpo de prova. Com os valores médios de diâmetro e altura de cada corpo calculou-se a área superficial de cada corpo através da Equação 4 (Quadro 2). Após os dados coletados foi aplicado um tratamento estatístico, relacionando área e massa. A densidade de corrente (j_{corr}) foi obtida por meio da divisão da corrente de corrosão sobre a área superficial (A_s) do corpo de prova cilíndrico, demonstrada na Equação 5 (Quadro 2). A taxa de corrosão (TC) foi calculada a partir dos resultados de perda de massa, de acordo com a Equação 6 (Quadro 2). Para o estudo foi considerada a densidade (D) do aço CA50 como sendo $7,85 \text{ g.cm}^{-3}$. Com os parâmetros calculados, utilizou-se os dados de taxa de corrosão para estipular a eficiência do extrato de EGL em meio salino.

3.2.8 Testes eletroquímicos

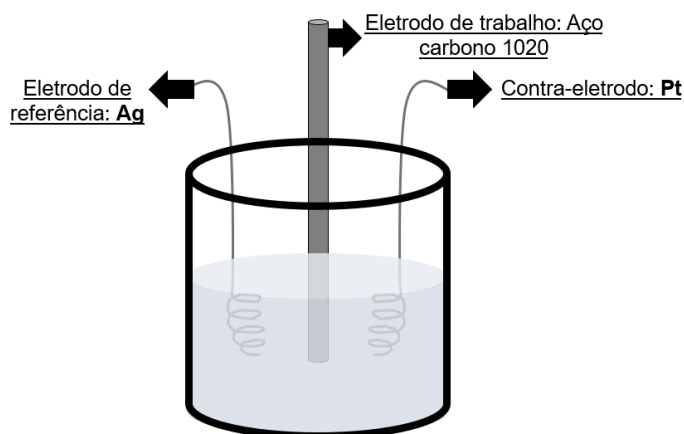
Os testes para obtenção do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 na presença do extrato do EGL e dos parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão foram realizados em um potenciostato/galvanostato da *Autolab* modelo PGSTAT 302N, *Metrohm*, (resolução igual a 30 fA; corrente limite de 2 A; potencial limite de 30 V) controlado pelo *software* NOVA v. 1.11, combinado a um módulo de impedância FRA32M.

A sequência metodológica para os testes eletroquímicos objetivou a obtenção de dados de potencial e corrente para a determinação do potencial de circuito aberto (PCA), da resistência à polarização e taxa de corrosão. As concentrações utilizadas nos testes foram de 0,5; 2,0 e 2,5 g.L^{-1} , em meio salino (NaCl, 3,5% m/v), inicialmente o sistema foi avaliado sem adição de extrato. O potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado por 1800 segundos, e entre a aplicação de cada técnica o eletrodo foi pré-condicionado em PCA por 30 segundos. A impedância eletroquímica foi realizada com um intervalo de frequência de 100 kHz-10 mHz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos

com amplitude de 10 mV. Para a cobertura da região do Tafel, as medidas de voltametria de varredura linear foram realizadas numa faixa de -200 a +200 mV versus o PCA em cada situação, com varredura quase estacionária de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 4 ilustra os eletrodos e a cela eletroquímica utilizados no experimento. A cela eletroquímica não apresentava separador interno para eletrodos, foi confeccionada em vidro pirex e tampa confeccionada em acrílico. Como eletrodos foram utilizados: aço-carbono 1020 (trabalho), platina (contra-eletrodo) e prata (pseudo-referência). O eletrodo de trabalho foi confeccionado de aço carbono 1020, da Gerdau. Para o isolamento da superfície lateral, este eletrodo foi isolado com fita elétrica de alta tensão e auto fusão, apresentando uma área exposta de $0,5523 \text{ cm}^2$. A área exposta de $0,5523 \text{ cm}^2$, foi polida com lixa d'água 100, 600 e 1200 *mesh*, consecutivamente, e, a cada análise realizada, a superfície do eletrodo foi polida com alumina.

Figura 4- Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência).



Fonte: Autor (2023).

3.2.9 Isotermas de adsorção e dados termodinâmicos

O processo de adsorção do extrato das folhas EGL sobre a superfície do aço carbono 1020 foi avaliado por meio das isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e Frumkin, conforme as equações descritas no Quadro 3. O objetivo foi a obtenção de detalhes desse processo quanto à formação ou não de filme sobre a superfície, além de dados termodinâmicos, como a energia livre de adsorção.

Quadro 3- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C = concentração do extrato (g.L^{-1}), K = constante de equilíbrio de adsorção e g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Isoterma	Equação	Gráfico
Langmuir	$\theta/(1-\theta) = KC$	$\theta/(1-\theta) \times C$
Temkin	$\log\theta/C = \log K + g\theta$	$\text{Log}\theta/C \times \theta$
Frumkin	$\text{Log}\theta/(1-\theta).C = \log K + g\theta$	$\text{Log}\theta/(1-\theta).C \times \theta$

Fonte: Adaptado de CARDOSO (2005).

A fração de recobrimento (θ) foi calculada a partir dos dados de inibição de corrosão por meio da extrapolação das curvas de Tafel, obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica.

Com base nas equações das isotermas, pode-se obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), que corresponde ao coeficiente angular da equação da reta da isoterma, que leva ao cálculo da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), de acordo com a Equação 7 (ASSIS et al., 2015).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln 55,5 K \quad \text{Eq. 7}$$

Neste caso (R) corresponde à constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}$), (T) à temperatura do sistema em graus Kelvin, e o valor de 55,5 à concentração da água na solução em mol.L^{-1} .

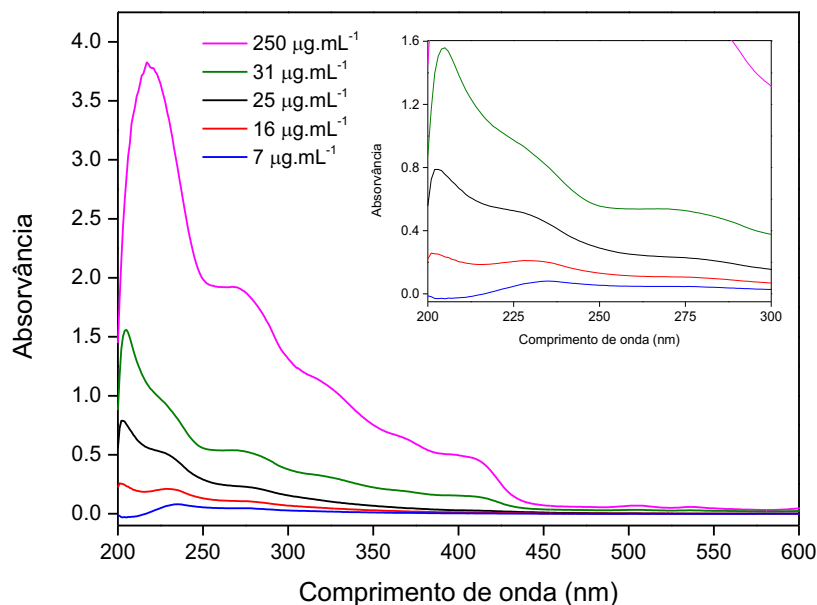
3.3 Resultados e discussões

3.3.1 UV-vis

A espectrofotometria UV-Vis (Figura 5) foi usada para identificar a presença de grupos cromóforos e anéis aromáticos no extrato de EGL com base na medição da transição eletrônica de ligações π , ligações σ e pares de elétrons livres. O pico que aparece na região de 230 nm pode ser atribuído às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, correspondente a absorção de ligações $C=C$ existentes no anel benzênico aromático (ABBOUD et al., 2007; PATLE et al., 2020), pico característico para essa amostra, pois os extratos dos diversos tipos de eucalipto são conhecidos pela presença de compostos aromáticos que têm sido

explorados de forma exaustiva pela indústria farmacêutica e de cosméticos (SILVEIRA e LAZZAROTTO, 2021).

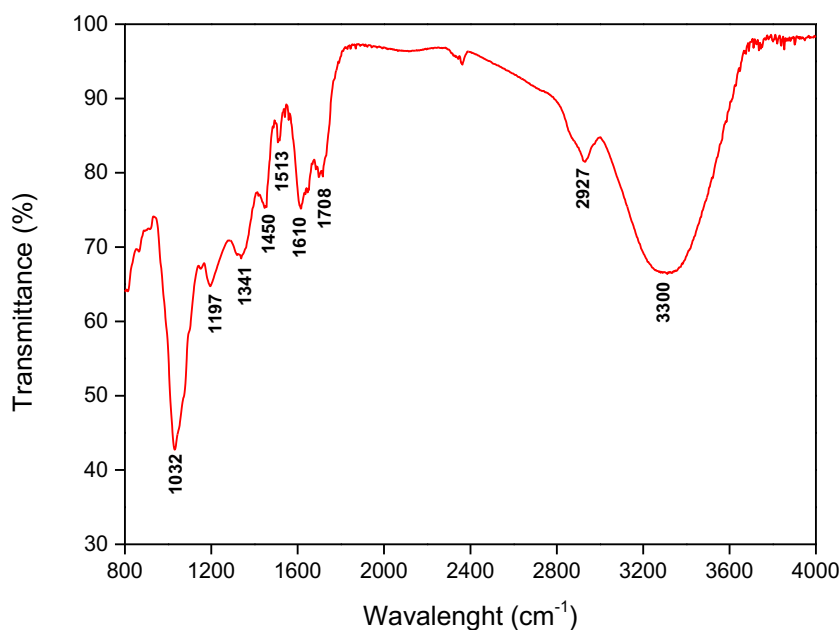
Figura 5- Espectro de UV-Vis obtido a partir do extrato das folhas de EGL.



Fonte: Autor (2023).

3.3.2 FTIR

A Figura 6 apresenta o espectro de FTIR do extrato etanólico das folhas de EGL, que sugere a presença de vários grupos funcionais do extrato em estudo. A larga banda na região de 3300 cm^{-1} pode ser atribuída à frequência de alongamento da ligação O-H, tipo de ligação característica de compostos fenólicos (YAO et al., 2019). Um pequeno pico é observado no comprimento de 2927 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação C-H presente na clorofila (DOROSHENKO, POGORELOV e SABLINSKAS, 2012). Os picos em 1708 e 1610 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento da ligação do tipo C=C (VARVARA et al., 2020), já os pequenos picos de 1513 e 1450 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento do tipo C-O-C de grupos ácidos e carboidratos, e a banda na região de 1341 cm^{-1} é referente ao estiramento C-O de ésteres e grupos funcionais carboxílicos. Na região entre 1200 e 1000 cm^{-1} , aparecem dois picos, o pequeno pico em 1197 cm^{-1} do estiramento assimétrico da ligação C-O-C, e o grande pico em 1032 cm^{-1} do estiramento simétrico da ligação C-O-C, picos característicos no óleo do eucalipto pela presença do seu principal constituinte, o 1,8-cienol (PANT et al., 2014).

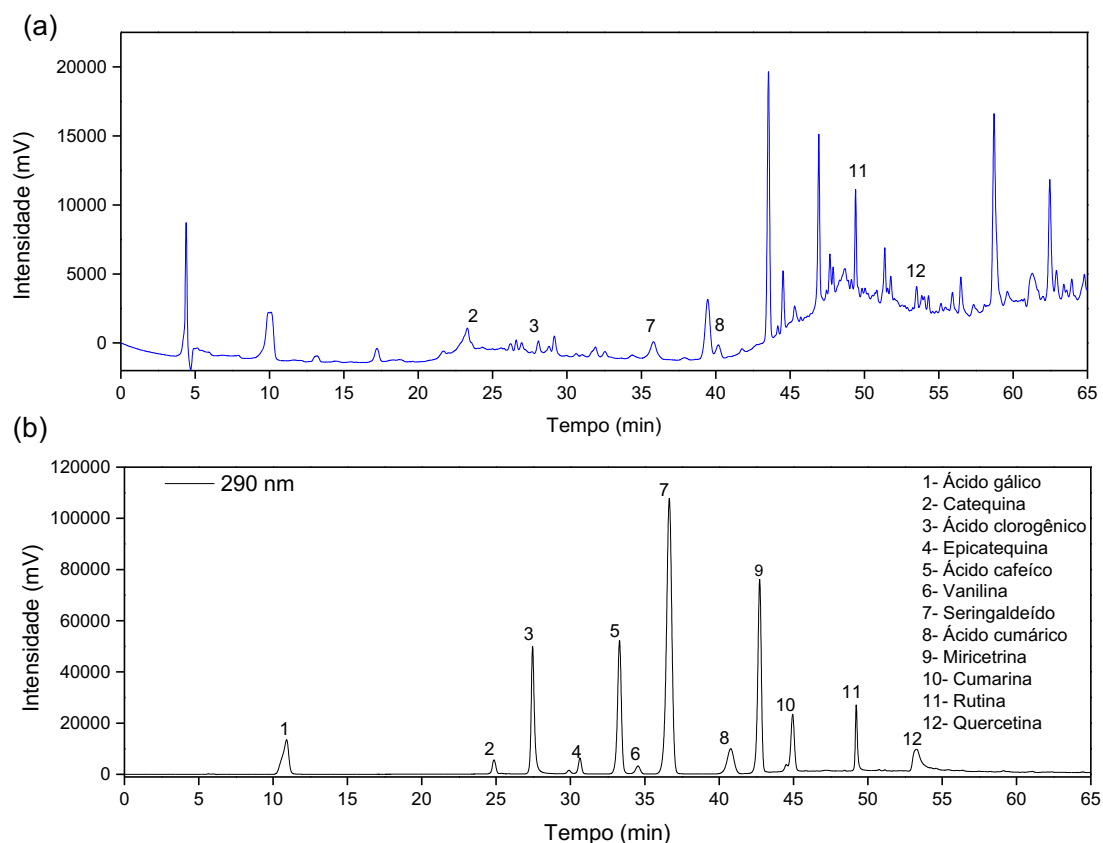
Figura 6- Espectro de FTIR do extrato etanólico das folhas de EGL.

Fonte: Autor (2023).

3.3.3 CLAE/UV

O perfil de eluição dos compostos derivados do extrato das folhas de EGL foi acompanhado em 290 nm, comprimento de onda característico dos grupos fenólicos. Os resultados da análise por CLAE/UV do extrato são apresentados na Figura 7.a e Tabela 2. Os picos cromatográficos foram identificados no extrato comparando os tempos de retenção dos compostos padrões (Figura 7.b), que foram 12 compostos (ácido gálico, catequina, ácido clorogênico, epicatequina, ácido cafeíco, vanilina, seringaldeido, ácido cumárico, miricetrina, cumarina, rutina, quercetina).

Figura 7- Cromatogramas de CLAE/UV do (a) extrato das folhas de EGL e (b) dos compostos padrões utilizados na análise.



Fonte: Autor (2023).

No extrato foram identificados 6 compostos, dos 12 padrões utilizados. Os picos 2, 3, 7, 8, 11 e 12, apresentados na Figura 7.a, representam esses compostos identificados, apesar do cromatograma apresentar outros picos, apenas esses estavam dentro do cromatograma dos compostos padrões utilizados como referência.

Tabela 2- Principais compostos fenólicos identificados no extrato das folhas de EGL analisados por CLAE/UV com o comprimento de onda de 290 nm.

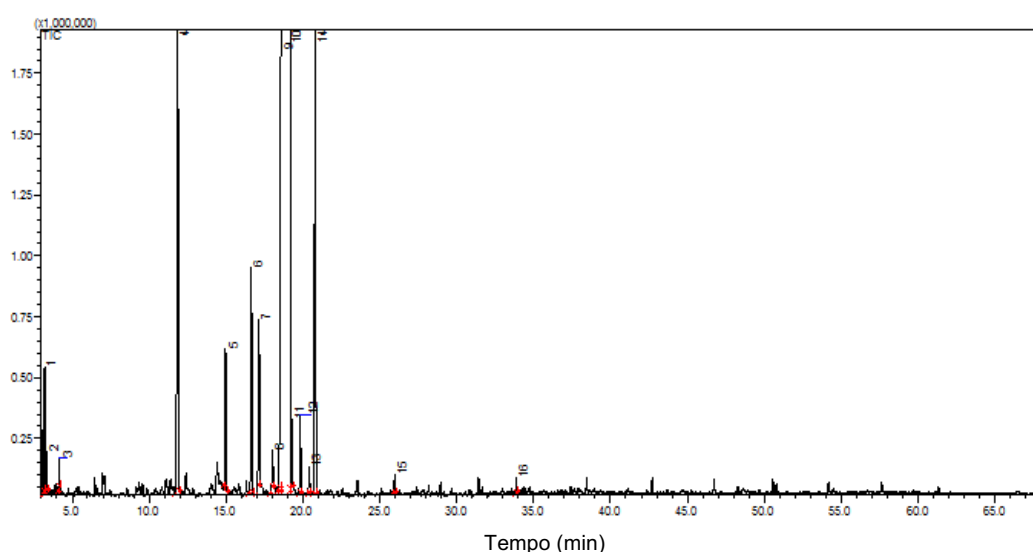
Pico nº	Tempo de retenção (min)	Área	Composto	Concentração (ppm)
2	23,32	11276	Catequina	2,081
3	28,09	11283	Ácido clorogênico	1,132
7	35,78	31991	Seringaldeído	1,132
8	40,19	21507	Ácido cúmarico	0,948
11	49,44	115520	Rutina	4,999
12	52,53	10844	Quercetina	0,419

Fonte: Autor (2023).

Dos picos identificados, o primeiro foi no tempo de retenção de 23,32 min, identificado como catequina numa concentração de 2,081 ppm, um pico próximo em 28,09 min, foi identificado como ácido clorogênico numa concentração de 1,132 ppm. Outros dois pequenos picos foram observados nos tempos de retenção de 35,78 e 40,19 min, identificados como serigaldeído numa concentração de 1,132 ppm e ácido cúmarico numa concentração de 0,948 ppm, respectivamente. O pico mais intenso dos que foram identificados foi no tempo de retenção de 49,44 min, composto foi detectado como rutina, que também apresentou a maior concentração em relação aos demais, uma concentração de 4,999 ppm. Em por fim, um pequeno pico no tempo de retenção de 52,53 min, foi identificado como quercetina numa pequena concentração de 0,419 ppm. Todas as moléculas do extrato têm grupos hidroxila, grupo também identificado por meio do FTIR, que podem formar ligações de hidrogênio com água. Isso aumenta a hidrofiliabilidade e a solubilidade das moléculas que os contêm (REFAIT, RAHAL e MASMOUDI, 2020), facilitando a aplicação desse extrato em meio aquoso, que é a proposta desse estudo.

3.3.4 GC-MS

A análise GC-MS levou à identificação de dezesseis compostos no extrato das folhas de EGL (Figura 8). Usando os picos do cromatograma, realizou-se a comparação de seus respectivos espectros de massa com os espectros de massa de moléculas presentes no banco de dados usando do *software Libraries* (versão de pesquisa NIST MS na biblioteca *Wiley*). A partir destes dados foram identificados os possíveis constituintes da amostra. Dos compostos identificados, dois deles são derivados de grupos oxigenados, quatro são hidrocarbonetos e os outros dez são terpenos, os quais correspondem a 96,98% de sua composição total (Tabela 3).

Figura 8- Cromatograma do extrato das folhas de EGL.

Fonte: Autor (2023).

Tabela 3- Composição química do extrato das folhas de EGL.

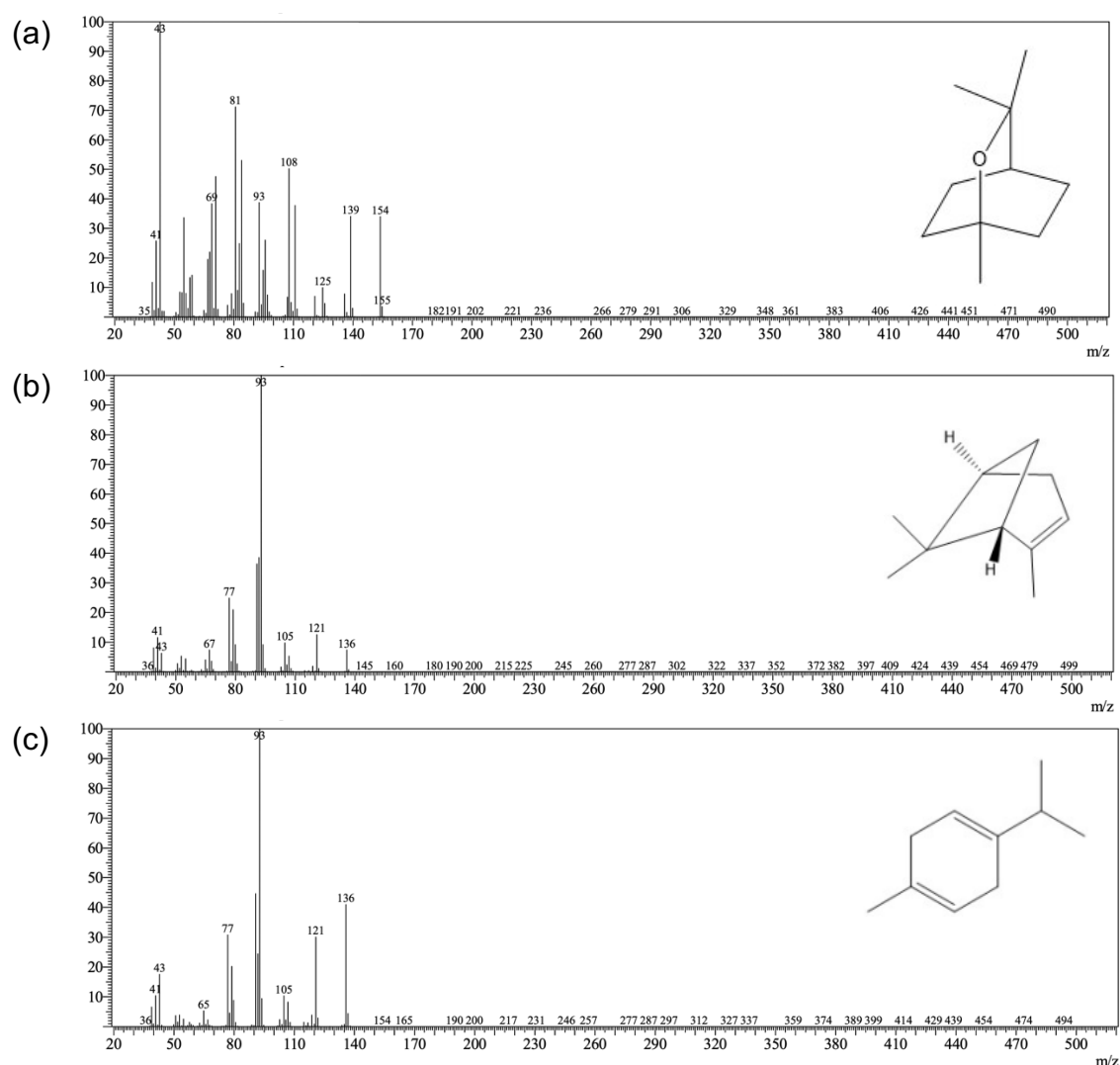
Tempo de retenção (min)	Composto	Porcentagem (%)
3,208	Tolueno	1,28
3,372	4-Metil-1-heptin-3-ol	0,40
4,151	3-etil-3-metil-pentano	0,31
11,850	(1R)- α -pineno	6,09
14,972	(-)- β -pineno	1,41
16,652	β -mirceno	2,31
17,138	α -felandreno	1,74
18,030	α -terpineno	0,41
18,575	o-cimeno	4,48
19,140	Eucaliptol	73,49
19,297	2,2-dimetil-1,3-pentadieno	0,70
19,834	(E)- β -ocimeno	0,81
20,419	(Z)- β -ocimeno	0,26
20,797	γ -terpineno	5,96
25,960	1,3,4-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldeído	0,17
33,883	Pentadecano	0,16

Fonte: Autor (2023).

O eucaliptol ou 1,8-cienol foi o terpeno que apresentou maior porcentagem (73,49 %) em relação aos demais, resultado semelhante à de outros estudos relatados na literatura. Outros compostos encontrados em nosso estudo que aparecem com frequência na literatura são os hidrocarbonetos terpênicos α -pineno (ALMAS et. al, 2021; LUÍS et. al, 2016; JOSHI et. al, 2016;

HARKAT-MADOURI et. al, 2015) e γ -terpineno (YONG et al., 2019; BELHACHEMI et al., 2022), que apresentaram 6,09 % e 5,96 %, respectivamente, na composição da amostra. Os espectros de massa e as respectivas estruturas dos compostos majoritários eucaliptol (Figura 9.a), α -pineno (Figura 9.b) e γ -terpineno (Figura 9.c), estão representados na Figura 9.

Figura 9- Espectros de massa e estruturas dos compostos majoritários na composição do óleo das folhas de EGL: (a) Eucaliptol ou 1,8-cienol (78,49%), (b) 1R- α -pineno (6,09%) e (c) γ -terpineno (5,96%).



Fonte: Autor (2023).

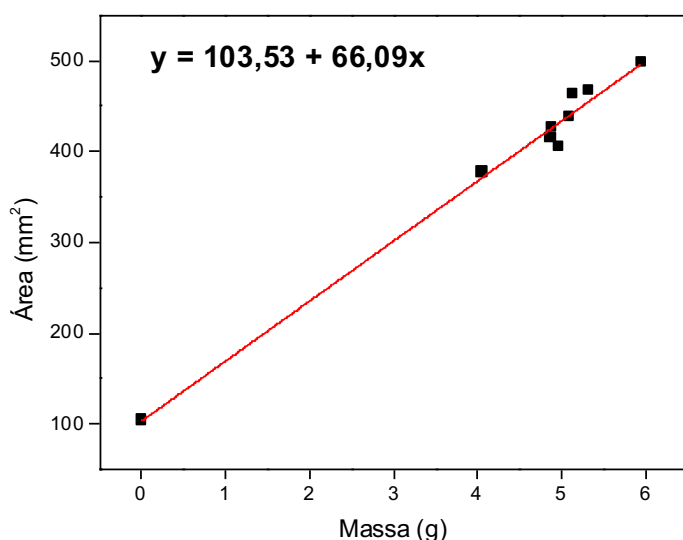
Esses compostos identificados foram caracterizados por algumas boas atividades biológicas, como potencial antioxidante (GONZALEZ-BURGOS e GÓMEZ-SERRANILLOS, 2012; TORRES-MARTÍNEZ et al., 2017). Portanto,

esses compostos têm uma excelente atividade contra os radicais livres. Esta propriedade sugere o uso do extrato das folhas de EGL como inibidor de corrosão.

3.3.5 Perda de massa

Após os dados coletados, referente ao diâmetro e altura dos corpos, foi aplicado um tratamento estatístico, relacionando área e massa, e a partir dessa relação foi traçada uma reta para a obtenção de uma equação (Figura 10).

Figura 10- Relação massa e área dos corpos de prova utilizados.



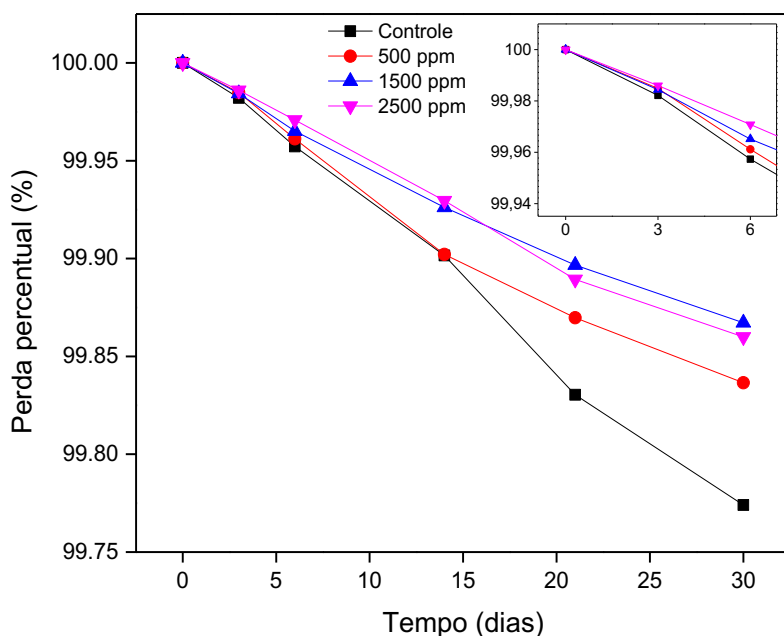
Fonte: Autor (2023).

Na equação da reta o Y é equivalente a área superficial, e o X a massa do corpo de prova (m), esse tratamento estatístico foi necessário para o cálculo da área em cada dia de pesagem. Esse método foi uma forma de normalizar a área superficial em função da massa, visto que os corpos de prova utilizados possuíam ranhuras, o que dificultava um cálculo mais preciso, para isso seria necessário técnicas mais rebuscadas como as de adsorção.

Os corpos de prova imersos no meio agressivo foram pesados em diferentes dias, no início e após 3, 6, 14, 21 e 30 dias de exposição ao meio agressivo. A primeira percepção pelos dados de perda percentual de massa no meio salino (Figura 11) mostram que as concentrações estudadas promoveram uma proteção no aço, essa proteção é perceptível a partir do 6º dia de ensaio,

nos meios com adição do extrato nas diferentes concentrações (500, 1500 e 2500 ppm), eles apresentaram menores valores de perdas de massa percentuais em relação ao controle e essa diminuição da perda de massa varia positivamente com o aumento da concentração de extrato no meio, sendo esse um fator de influência na proteção do metal por meio do extrato de EGL.

Figura 11- Perda de massa percentual (a) e corpos de prova (b) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, em 30 dias de ensaio.

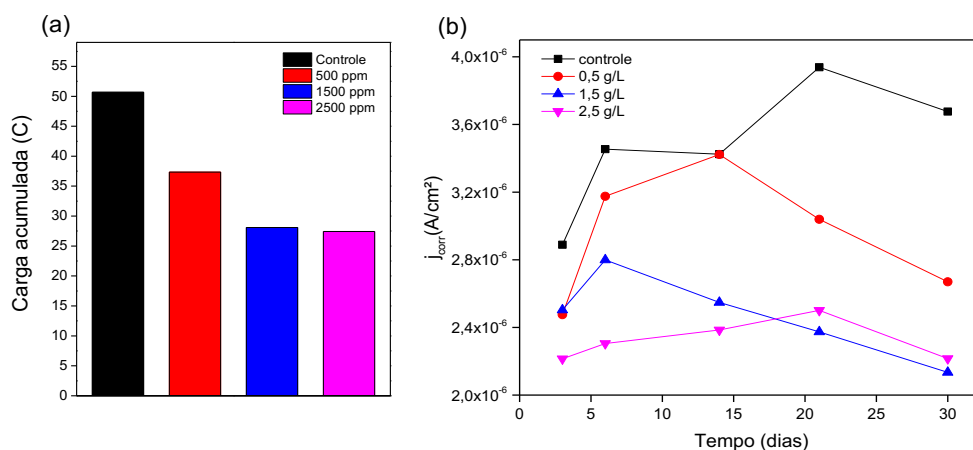


Fonte: Autor (2023).

A partir dos dados de perda de massa, foram calculados os parâmetros de corrosão como a carga acumulada e a corrente de corrosão, a fim de obter os valores de densidade de corrente de corrosão. A carga acumulada em meio salino durante os 30 dias de ensaio (Figura 12.a) apresentou a redução desse parâmetro em todos os meios em que o extrato de EGL foi adicionado, apresentando uma redução de 45%, em relação ao controle. Ainda sobre a Figura 12.a, pode-se observar que os valores de carga acumulada dos meios de 1500 e 2500 ppm durante o ensaio são bem próximos, isso pode estar relacionado à atividade inibidora máxima do extrato, que é influenciada por sua composição.

A densidade de corrente está intimamente ligada à dissolução do metal no meio aquoso, então quanto menor a densidade menos do metal está se dissolvendo no meio (STREHBLOW e WENNER, 1975). A Figura 12.b demonstra a variação da densidade de corrente para cada condição estudada em função do tempo, nela é possível observar que durante todo o ensaio, nos diferentes dias, o controle apresentou uma densidade de corrente maior que os demais meios, onde havia extrato adicionado, indicando que nessas condições menos material metálico (aço-carbono) foi dissolvido no meio salino, indício da inibição da corrosão promovida pela adição de extrato. Ainda sobre a Figura 12.b, pode-se notar que no 6º dia o experimento o gráfico demonstra um efeito de concentração na diminuição da densidade de corrente de corrosão, ou seja, quanto maior a concentração de extrato adicionada no meio, menor a densidade de corrente de corrosão. Do 14º ao 21º dia de ensaio, por meio da Figura 12.b, é possível notar que ocorre um aumento da densidade de corrente no controle, enquanto nos meios com 500 e 1500 ppm, apresentam uma diminuição desse parâmetro. Outro fato relevante é que no meio de 2500 ppm a densidade de corrente sofreu apenas uma pequena variação durante todo o ensaio, diferente dos demais.

Figura 12- Carga acumulada (a) e densidade de corrente de corrosão (b) do aço carbono 1020, em solução de 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, em 30 dias de ensaio.



Fonte: Autor (2023).

A taxa de corrosão foi calculada para cada dia de ensaio, e no final foi calculada a eficiência máxima de cada condição, como descrito na Tabela 4. De

acordo com a Tabela 4, é possível notar que em todos os dias de ensaio, a taxa de corrosão em todas as condições testadas foi menor que o controle.

Tabela 4- Taxas de corrosão calculadas do aço carbono 1020, em solução de 10% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL, e eficiências máximas de inibição obtidas nos 30 dias de ensaio.

Concentração (ppm)	Taxa de corrosão (mm/ano)					Eficiência máx. (%)
	3 dias	6 dias	14 dias	21 dias	30 dias	
0	0,033±0,01	0,080±0,02	0,186±0,01	0,320±0,002	0,427±0,02	-
500	0,029±0,01	0,074±0,02	0,186±0,06	0,247±0,04	0,310±0,08	27,38
1500	0,029±0,005	0,065±0,001	0,138±0,03	0,193±0,01	0,248±0,002	41,94
2500	0,026±0,003	0,054±0,0004	0,129±0,01	0,203±0,04	0,258±0,02	39,72

Fonte: Autor (2023).

Ao final do ensaio de perda de massa, após 30 dias, obteve-se uma eficiência na proteção do aço que variou de 27,38 a 41,94%, sendo que esse aumento da eficiência não ocorreu de forma crescente com o aumento da concentração de extrato no meio, como no 6º dia de ensaio, o ensaio ocorreu em um longo período e, por isso, diversos mecanismos de proteção podem ter ocorrido, evidenciando que para esse estudo os resultados não estão condicionados à maior concentração.

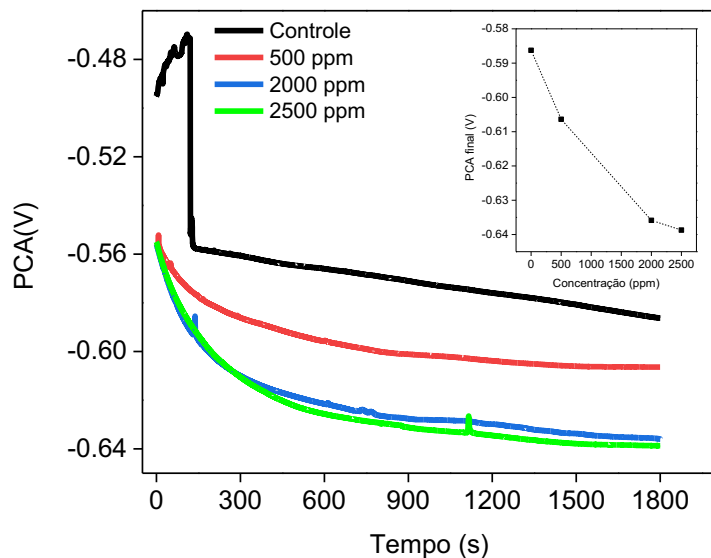
3.3.6 Potencial de circuito aberto (PCA)

Os ensaios de PCA foram realizados a fim de monitorar o comportamento do aço carbono em meio salino na presença e na ausência do extrato de EGL. Após o tempo de 1800 s, notou-se um equilíbrio com uma tendência de estabilização do PCA (Figura 13) em todas as condições estudadas. A estabilização do potencial sugere interrupção da ativação da superfície do ferro e da dissolução do filme de óxido (DEGHANI et al., 2019), além disso, ela pode indicar a taxa de corrosão pela formação mais rápida da camada passivadora devido a um aumento na cinética de corrosão (AL BACHA et al., 2020).

A Figura 13 ilustra os resultados obtidos nos diferentes meios. As curvas demonstraram que a adição do extrato proporcionou uma diminuição do potencial de circuito aberto, com um deslocamento no sentido catódico de 52 mV, esses dados sugerem que o extrato de EGL atua preferencialmente nas reações catódicas, retardando a reação de evolução do hidrogênio, que quando

produzido pode facilmente permear no interior da estrutura cristalina do aço, reduzindo suas propriedades mecânicas (ROBERGE, 1999).

Figura 13- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.



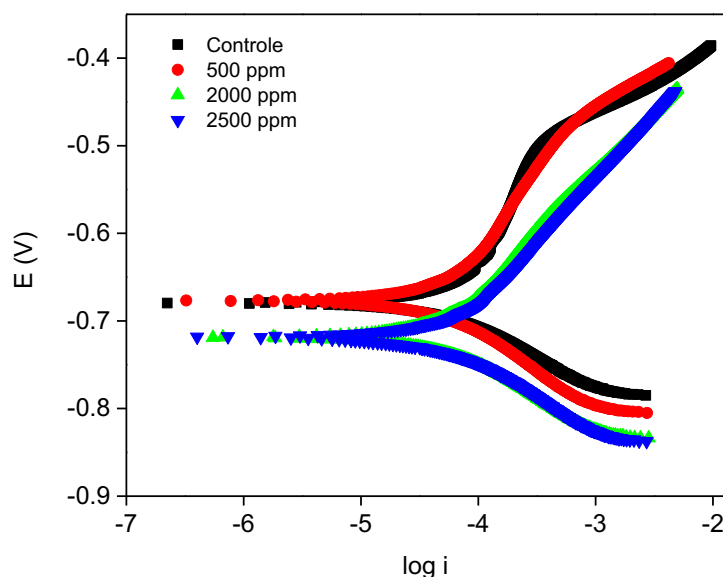
Fonte: Autor (2023).

3.3.7 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização eletroquímica do aço-carbono 1020 na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato de EGL, em temperatura ambiente, são apresentados na Figura 14. Pelas curvas é possível observar o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais cátodicos, tendo como referencial o controle, onde não ocorreu adição de extrato.

Através do método da extrapolação de Tafel foram obtidos os valores de densidade de corrente (j_{corr}), o potencial de corrosão (E_{corr}), a resistência à polarização (R_p), e a taxa de corrosão (T_c), conforme descrito na Tabela 5, podendo assim calcular a eficiência de inibição do inibidor proposto. É possível observar a gradual redução das densidades de corrente com o aumento da concentração do extrato.

Figura 14- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.



Fonte: Autor (2023).

Em geral, quando o deslocamento do E_{corr} da solução contendo inibidor em relação ao E_{corr} do ensaio em branco é inferior a 85 mV, têm-se um inibidor misto (MAHDAVIAN e ASHHARI, 2010; ELMSELLEM et al., 2014; SALARVAND et al., 2017; VERMA et al., 2016a; ÖZCAN et al., 2008; CHKIRATE et al., 2021). Nesse estudo a variação observada foi de 38 mV, sendo um indicativo de inibidor misto, suprimindo as reações catódicas e anódicas, porém as reações mais afetadas são as catódicas, isso pode ser observado pelas variações do declive catódico (β_c) e declive anódico (β_a) (Tabela 5), ambas sofrem diminuição em relação ao controle, sendo essa mais evidente no ramo catódico, isso pode ser corroborado com ensaio de PCA que obtivemos o mesmo perfil de inibição.

Tabela 5- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.

Concentração (g/L)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
0	585,5	-680,62	191,42	1165,2	337,9	6,8006	--
500	197,52	-677,93	142,54	341,3	439,5	2,2952	66,25
2000	148,8	-719,86	99,03	207,08	388,73	1,7290	74,57
2500	114,36	-719,14	86,907	115,81	374,86	1,3288	80,04

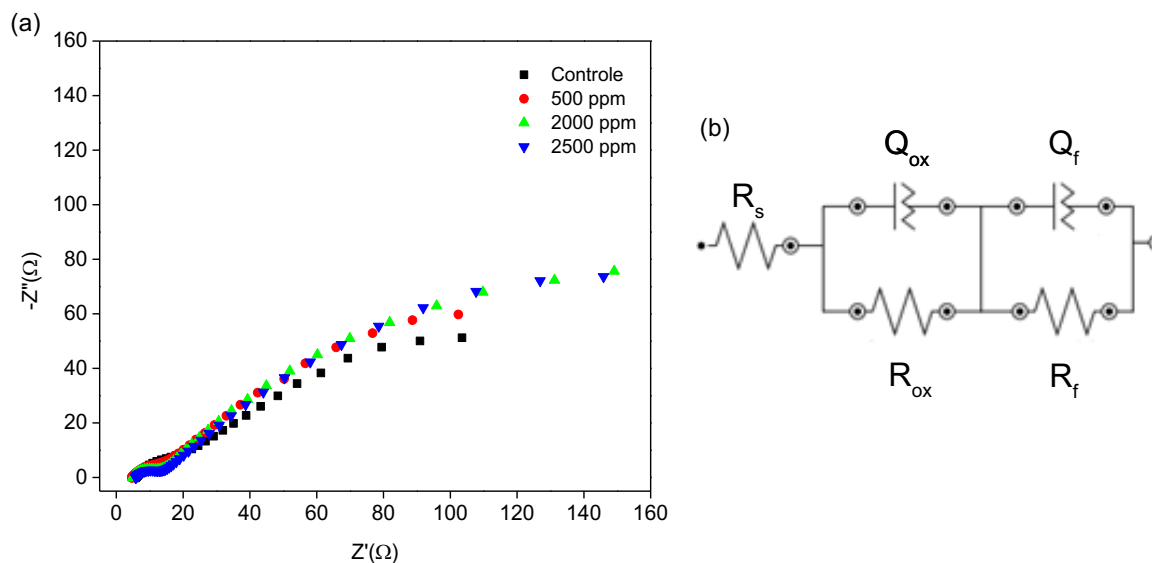
Fonte: Autor (2023).

Além de inibidor misto o extrato pode ser considerado um inibidor de adsorção, primeiro por se tratar de uma matéria orgânica, onde já são muito conhecidos como inibidores de adsorção (MARTINEZ, 2003; SILVA et al, 2019), isso também pode ser observado na Figura 14, em que os braços anódicos e catódicos nas curvas de tafel das diferentes concentrações estudadas não apresentam mudanças no perfil em relação ao controle. Este comportamento é um indicativo da redução da área eletroativa exposta ao meio corrosivo, sugerindo um mecanismo de atuação do inibidor baseado na adsorção das moléculas presentes no extrato na superfície do aço, formando assim uma barreira física que o protege do ambiente ao qual está exposto. Os valores calculados para a eficiência de inibição apresentam um aumento em função da concentração, chegando a 80,04% de eficiência máxima.

3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para estudar os parâmetros de impedância dos corpos de prova de aço carbono 1020 em NaCl 3,5% (m/v) com diferentes concentrações do extrato de EGL, foram realizadas medições de EIE. No gráfico de *Nyquist* (Figura 15.a), devido a resistência à transferência de carga e formação de filme de passivação, aparecem dois semicírculos em cada curva, e a presença e o aumento da concentração do extrato de EGL aumenta o diâmetro do arco capacitivo. Os gráficos de *Nyquist* observados foram ajustados a um modelo de circuito equivalente, como mostrado na Figura 15.b, onde R_s é a resistência da solução de NaCl, R_{ox} e Q_{ox} representam a resistência de transferência de carga de metal e capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente; R_f e Q_f representam a resistência e capacitância do filme de passivação (FAN et al., 2017; WEI et al., 2018; SATPATI et al., 2020).

Figura 15- (a) Gráfico de *Nyquist* do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL; (b) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.



Fonte: Autor (2023).

Os parâmetros da EIE calculados a partir do circuito equivalente são mostrados na Tabela 6, o valor do qui-quadrado (χ^2) na ordem de 10^{-3} confirma a validade do modelo e a qualidade do ajuste (MOBIN e RIZVI, 2017). A eficiência de inibição com base no estudo de impedância pode ser calculada usando a Equação 8.

$$\eta\% = \frac{Rp_x - Rp_0}{Rp_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 8}$$

onde Rp_x e Rp_0 representam as resistências à transferência de carga na presença e na ausência do extrato de EGL, respectivamente. Para o Rp_x utilizamos como referência os valores de R_f descritos na Tabela 6, pelo fato dessa resistência ser correspondente ao maior arco do diagrama de *Nyquist*, demonstrado na Figura 15.a, referente ao filme de passivação.

Além da resistência, outro parâmetro que representa a interface de corrosão é a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), resultante de íons e moléculas de água adsorvidos devido à diferença de potencial entre eletrodo em corrosão e a solução (ou eletrólito) (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015). A Cdl pode ser calculada com base na equação 9.

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_p^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 9}$$

onde Y_0 representa os valores do CPE (S), R_p a resistência de transferência de carga (Ω) e n representa o índice que mede a perfeição do elemento CPE, podendo este varia de 0 a 1.

Tabela 6- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) e na presença do extrato de EGL.

Concentração (ppm)	Rs (Ω)	Rox (Ω)	CPE1			Rf (Ω)	CPE2			x ²	η (%)
			Y0 (mS)	Cdl (μ F)	N		Y0 (mS)	Cdl (mF)	N		
0	5,77	31,095	3,94	1111,	0,624	201,66	78,9	476,84	0,606	9,31.10 ⁻³	-
500	4,75	23,681	3,92	736	0,587	240,14	66,2	405,86	0,616	4,94.10 ⁻³	19,08
2000	5,07	14,623	0,22	5,46	0,608	297,63	53,47	359,20	0,592	7,65.10 ⁻³	47,59
2500	5,71	15,956	0,24	3,91	0,522	304,82	52,21	351,29	0,592	8,12.10 ⁻³	51,15

Fonte: Autor (2023).

No sistema em estudo, a eficiência da inibição é melhorada com o aumento da concentração do extrato de EGL, obtendo-se o maior valor de 51,15% com 2,5 g.L⁻¹. A partir dos dados da Tabela 6, pode-se observar que o valor de Rf aumenta em altas frequências, de acordo com o diagrama de *Nyquist*. Este incremento no valor Rf é atribuído à formação de uma película protetora na interface do metal. Isso é corroborado a partir dos valores de Cdl, ainda com relação a Tabela 6, o valor da capacitância da dupla camada elétrica diminui com o aumento da presença do extrato de EGL, inferindo que há uma diminuição na interação química na interface de corrosão, impedindo a transferência de carga e íons, promovendo uma inibição desse processo.

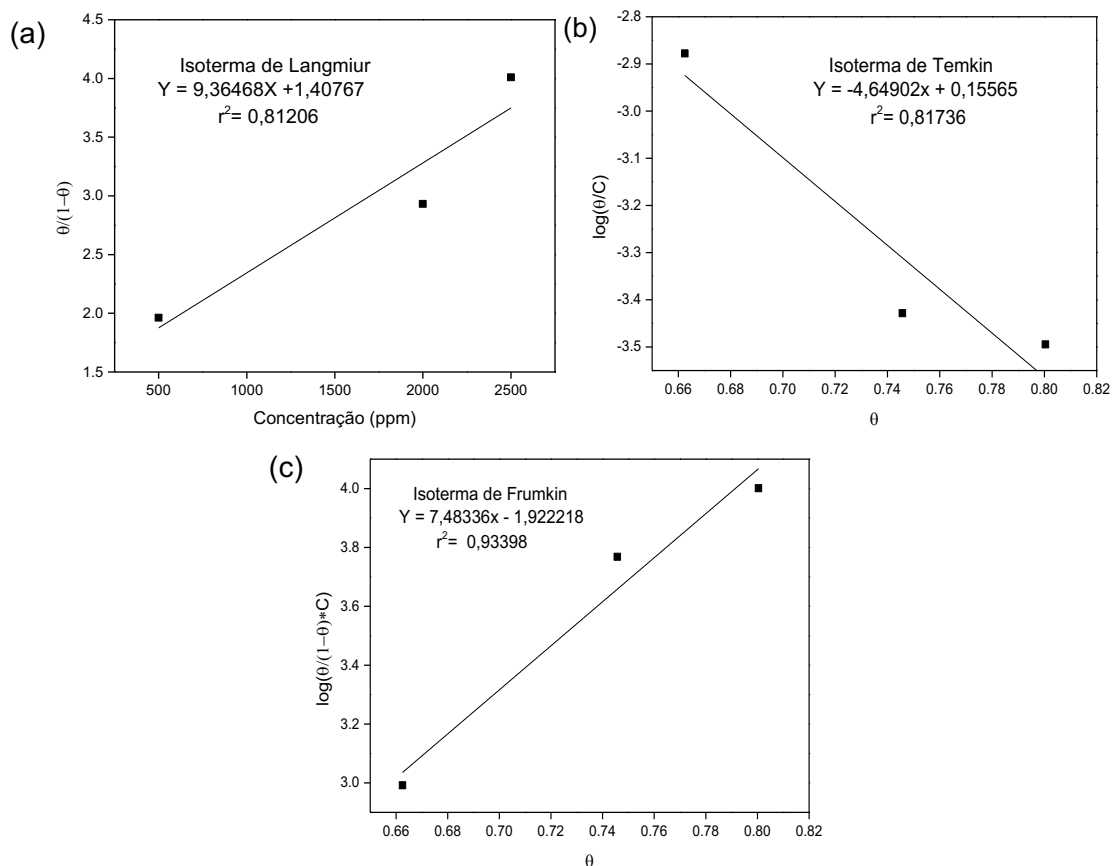
3.3.9 Isoterma de adsorção

Com os dados de eficiência anticorrosiva gerados pelo tratamento das curvas de Tafel, através do ensaio de polarização potenciodinâmica, foram obtidos valores de grau de recobrimento superficial (θ) para a realização das simulações de isotermas. Neste estudo, foram utilizados 3 modelos de isoterma, *Langmiur* (Figura 16.a), *Temkin* (Figura 16.b) e *Frumkin* (Figura 16.c).

Dentre esses modelos de adsorção simulados, o modelo de *Frumkin* se

mostrou mais adequado devido à obtenção do melhor coeficiente de correlação linear (Tabela 5). O modelo correlaciona o $\log(\theta/(1-\theta)*C)$ versus o valor do grau de recobrimento (θ).

Figura 16- Isotermas de *Langmuir* (a), *Temkin* (b) e *Frumkin* (c) do aço carbono 1020 em solução de NaCl a 3,5% m/v na presença do extrato de EGL.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r^2), angular (A) e linear (B); obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco) na presença do extrato de EGL.

Isoterma	Coeficientes		
	r^2	A	B
Langmuir	0,81206	9,36468	1,40767
Temkin	0,81736	-4,64902	0,15565
Frumkin	0,93396	7,48336	-1,92221

Fonte: Autor (2023).

Na isoterma de *Frumkin* o valor positivo (Tabela 7) encontrado para o coeficiente angular (7,48336) e o valor positivo de $g = 3,52842$, representam a

existência de interação lateral atrativa entre as moléculas do adsorbato e adsorvente (SANTOS e CARDOSO, 2019; NAITO et al., 2018), ou seja, esse valor positivo comprova a existência da interação do aço carbono com o extrato de EGL. A energia livre do processo de adsorção (ΔG_{ads}) calculada por intermédio da Equação 6, onde K_{Ads} é a constante de adsorção do inibidor na superfície do aço, obtida a partir do coeficiente angular da isoterma de *Frumkin*, a adsorção do extrato de EGL na superfície do aço carbono possui $\Delta G_{ads} = -14,93$ KJ/mol, caracterizando-se como um processo espontâneo e de adsorção química. Esse comportamento de adsorção do extrato em relação ao aço carbono pode estar relacionado à presença do monoterpene eucaliptol ou 1,8-cineol, composto majoritário no extrato identificado por meio do GC-MS, que apresenta em sua estrutura o heteroátomo oxigênio, que tem tendência de interagir com a superfície metálica, podendo formar uma barreira de proteção na superfície do aço, protegendo-o assim da corrosão (ISHAK et al, 2019).

3.4 Considerações Finais

A utilização do extrato das folhas do *Eucalyptus globulus* Labill (EGL) mostrou-se eficiente como inibidor de corrosão em meio de NaCl, sendo essa eficiência comprovada por ensaios feitos no estudo. A caracterização do extrato por FTIR apresentou bandas de absorção características de ligação dupla e de ligações com oxigênio, sendo confirmadas pela identificação de compostos fenólicos por CLAE/UV e a identificação majoritariamente de terpenos por GC-MS, tendo em maior composição esses três compostos: eucaliptol ou 1,8-cienol (78,49%), 1R- α -pineno (6,09%) e γ -terpineno (5,96%).

No ensaio de perda de massa a eficiência máxima foi de 41,94% com uma concentração de 1,5 g.L⁻¹ de extrato. Nos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as eficiências máximas de inibição foram de 51,15% e 80,04%, respectivamente, para a concentração de 2,5 g.L⁻¹.

Ainda com relação aos ensaios eletroquímicos, eles demonstraram que o extrato se comporta como um inibidor misto, retardando as reações anódicas e catódicas, por meio da variação de E_{corr} obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica, também atuando como um inibidor de adsorção, fato constatado através do estudo da EIE, pela formação de um filme passivador na

superfície do aço. O mecanismo de adsorção de inibição à corrosão do aço carbono 1020 pelo extrato de EGL obedece ao modelo de *Frumkin*, sendo um processo espontâneo e de natureza química. Assim, o extrato das folhas de EGL apresentou-se como potencial inibidor de corrosão em meio salino através da diminuição dos parâmetros de corrosão.

O *Eucalyptus globulus* Labill é muito utilizado na indústria de papel, porém, apenas o caule é utilizado na produção, nesse cenário as folhas são separadas como resíduos, o que torna este estudo relevante do ponto de vista do desenvolvimento de um novo destino para esse resíduo.

**CAPÍTULO 4- ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO EXTRATO DA ALGA
SARGASSUM VULGARE COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO EM
AÇO CARBONO NA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO E EM MEIO ÁCIDO**

RESUMO

Novas propostas de inibidores de corrosão orgânicos, em sua maioria derivados de extratos vegetais, têm sido muito exploradas acerca do seu potencial como inibidores verdes de corrosão. Nesse contexto, temos a alga marinha *Sargassum vulgare*, de coloração marrom, uma das espécies com maior biodisponibilidade no litoral brasileiro, seu extrato foi avaliado como inibidor verde de corrosão no aço carbono nos meios salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5 mol.L⁻¹). O extrato foi caracterizado por técnicas como FTIR, UV-Vis e CLAE/UV, e nele foi encontrado vários grupos funcionais, principalmente derivados de ácidos fenólicos. O efeito da concentração do extrato de *Sargassum vulgare* na taxa de corrosão e eficiência de inibição foi avaliada por técnicas eletroquímicas, e para melhor compreensão do mecanismo de inibição realizou-se um estudo de adsorção. As técnicas utilizadas mostraram que em todas as concentrações estudadas o extrato possui eficiência anticorrosiva, atingindo uma inibição de 89,97%; no meio salino o extrato atuou como inibidor catódico e no meio ácido como inibidor anódico. A isoterma de Frumkin apresentou o melhor ajuste, para os dois meios estudados, apresentando valores de ΔG_{ads} referentes a um mecanismo de inibição espontânea e de fisissorção. O inibidor proposto, portanto, se classifica como não tóxico, barato, disponível na natureza em abundância e de fácil extração, caracterizando-se como um inibidor verde de corrosão.

Palavras-chave: Corrosão; Inibidor verde; Aço carbono; *Sargassum vulgare*.

**CHAPTER 4- STUDY OF THE EFFICIENCY OF THE ALGA SARGASSUM
VULGARE EXTRACT AS A GREEN CORROSION INHIBITOR IN CARBON
STEEL IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS AND IN AN ACIDIC
MÉDIUM**

ABSTRACT

New proposals for inhibitors of organic aggressive agents, mostly composed of aggressive agents, have been explored as inhibitors of approximation of the corrosion potential. In this case, we have the seaweed *Sargassum vulgare*, with brown instruction, one of the species with the highest bioavailability on the Brazilian coast, evaluated as an inhibitor in saline environments of contextual corrosion (NaCl 3.5%) and acid (HCl) 0.5 mol.L⁻¹). The was characterized by techniques such as FTIR, UV-Vis and HPLC, several functional groups and found

in them, mainly, phenolic effects. The sargassum extractor and the effect of the operation of the effect, was the study of the best understanding of the techniques or adsorption. Like all corrosive solutions used; in all corrosive solutions used; in the saline medium the extractant as a cathodic inhibitor and in the acid medium as an anodic inhibitor. The Frumkin isotherm presented the best fit, for the two studied values ΔG_{ads} , presenting the reference to a mechanism of facility and fission. The proposed inhibitor, therefore, is classified as non-toxic, cheap, available in nature in abundance and easy to extract, characterizing itself as a green corrosion inhibitor.

Key words: Corrosion; Green inhibitor; Carbon steel; *Sargassum vulgare*.

4.1 Introdução

A corrosão é um processo de natureza eletroquímica que promove a degradação de materiais metálicos por interação química com seu ambiente (GENTIL, 2017). O ataque de corrosão cria danos sérios e perigosos em várias indústrias, cujos fenômenos podem custar bilhões de dólares anualmente para prevenção e reposição de peças (ROBERGE, 2008; BIDI et al., 2020). Existem muitos métodos para eliminar ou diminuir o processo corrosivo, porém o método mais eficiente para a proteção de muitos metais e ligas é o uso de inibidores de corrosão (MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021), podendo ser eles derivados de matéria inorgânica ou orgânica.

Os inibidores de corrosão de natureza inorgânica já foram bastante utilizados na indústria, porém esses produtos têm como base nitratos, cromatos, óxidos, molibdatos e alguns desses tiveram seu uso extinto por apresentarem alta toxicidade (JAFAR, 2020; RENOU et al., 2008). Já os inibidores orgânicos têm ganho muito destaque, por boa parte deles não apresentarem toxicidade e geralmente conterem em sua estrutura heteroátomos como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e elétrons π que formam uma barreira de proteção na superfície do aço, protegendo, assim, da corrosão (ISHAK et al., 2019; KHOSHANG e GHAFARINEJAD, 2022).

Novas propostas de inibidores de corrosão orgânicos, em sua maioria derivados de extratos de plantas, têm sido muito exploradas acerca do seu potencial como inibidores, denominados como inibidores verdes, pelo fato de serem biodegradáveis e não conterem compostos ou metais tóxicos (ABBOUT, 2020; JAFAR, 2020; HOSSAIN, ASADUZZAMAN e KCHAOU, 2021).

A maioria desses produtos contém constituintes complexos, como taninos, flavonóides, alcalóides, antraquinonas, polifenóis, ácidos orgânicos e compostos à base de nitrogênio que são eficazes para diminuir as taxas de corrosão (ABBOUT et al., 2021). Os grupos funcionais destes compostos orgânicos atuam como centros de adsorção nas superfícies metálicas. Além disso, estes grupos funcionais polares aumentam a solubilidade dos compostos nos meios eletrolíticos polares como H₂O (água), HCl (ácido clorídrico), H₂SO₄ (ácido sulfúrico), H₃PO₄ (ácido fosfórico), HNO₃ (ácido nítrico) etc. (VERMA et al., 2018; LI et al., 2014; VERMA et al., 2017; SINGH et al., 2016a).

Recentemente vários extratos de plantas foram utilizados como possíveis inibidores de corrosão. Sementes de *Ceratonia siliqua* L. foram utilizadas como inibidor de corrosão para aço carbono em HCl (ABBOUT et al., 2021). Folhas de *Aloe vera* foram utilizadas na inibição da corrosão em aço carbono em H₂SO₄ (MEHDIPOUR et al., 2015). As raízes da *Terminalia glaucescens* Planch foram utilizadas como inibidor para liga de alumínio (6063) em meio ácido com H₂SO₄ e meio salino com NaCl (OLAKOLEGAN et al., 2020). Folhas da *Olea europaea* L. foram utilizadas como inibidor de corrosão de aço carbono em concreto em água do mar simulada com NaOH e NaCl (HARB et al., 2020). As folhas de *Glycyrrhiza glabra* foram utilizadas como inibidores de corrosão em aço carbono em HCl (ALIBAKHSHI et al., 2018).

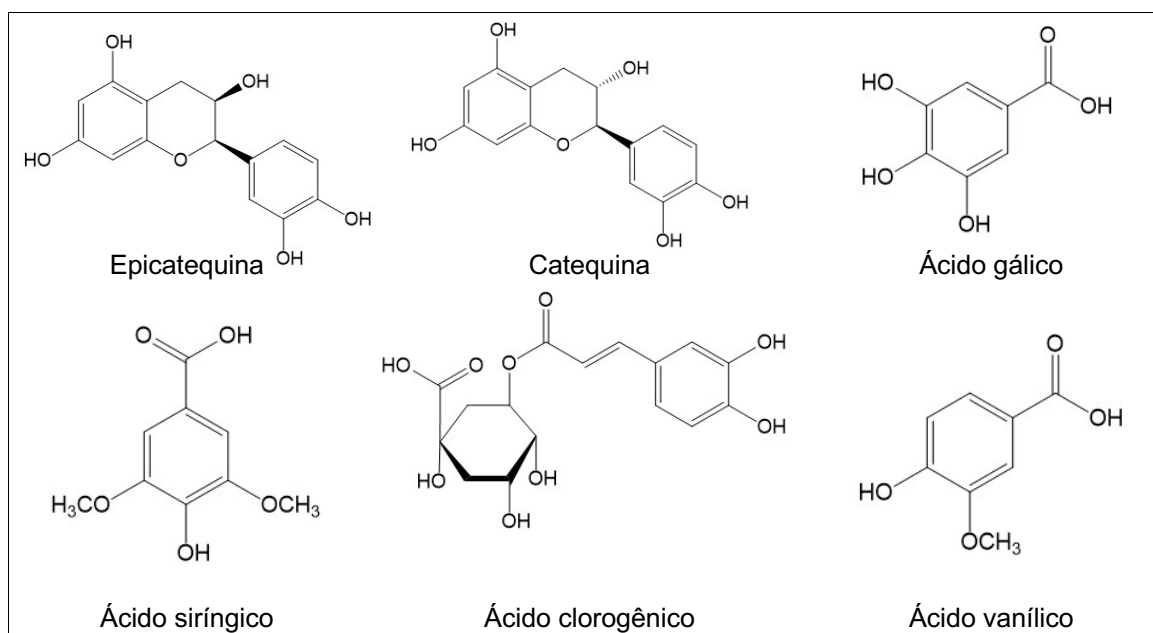
Na literatura, as algas marinhas também são relatadas como potenciais inibidores verdes de corrosão, como por exemplo a *Prasiola crispa* (SOUZA et al., 2019), *Bifurcaria bifurcata* (ABBOUD et al., 2009), *Caulerpa prolifera* (RAMDANI et al., 2015), *Spirogyra* (VERMA et al., 2016b), e *Incurvus Halopityis* (BENABBOUHA, T. et al., 2018).

Nesse contexto de novas propostas de inibidores de corrosão verde, temos a alga marinha *Sargassum vulgare*, de coloração marrom, uma das espécies com maior biodisponibilidade no litoral brasileiro, cuja distribuição geográfica estende-se do Estado do Maranhão até o Estado de São Paulo (ALMADA et al., 2008). Além disso, é uma espécie de reconhecida importância ecológica nos ambientes marinhos, sendo comum a colonização de seu talo por vários grupos de organismos. As populações de *Sargassum* ocorrem tanto em costões rochosos protegidos como em costões expostos à ação das ondas (OLIVEIRA FILHO, 1977; SANTOS FILHO, 2012).

Em relação às algas do gênero *Sargassum*, a literatura relata alguns estudos da sua utilização como inibidor de corrosão, como a *Sargassum wightii* (KUMAR e CHANDRASEKARAN, 2015), *Sargassum muticum* (NADI et al., 2019), *Sargassum swartzii* (MANIMEGALAI e MANJULA, 2015), *Sargassum tenerrimum* (KOKILARAMANI et al., 2021), *Sargassum polycystum* (THILAGAVATHI et al., 2019) e *Sargassum tenerrimum* (ALSALHI et al., 2023).

A alga marinha *Sargassum vulgare* possui metabólitos essenciais, como polifenóis, polissacarídeos, fitohormônios, carotenóides, vitaminas, ácidos graxos insaturados e aminoácidos livres (KARKHANE et al., 2020). Na literatura é relatada a existência de vários compostos antioxidantes, como ácidos fenólicos e polifenóis, os mais representativos são ilustrados na Figura 1 (KUMAR et al., 2018).

Figura 1- Estruturas dos flavonóides e ácidos fenólicos mais representativos em amostras de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Adaptado de KUMAR et al., 2018.

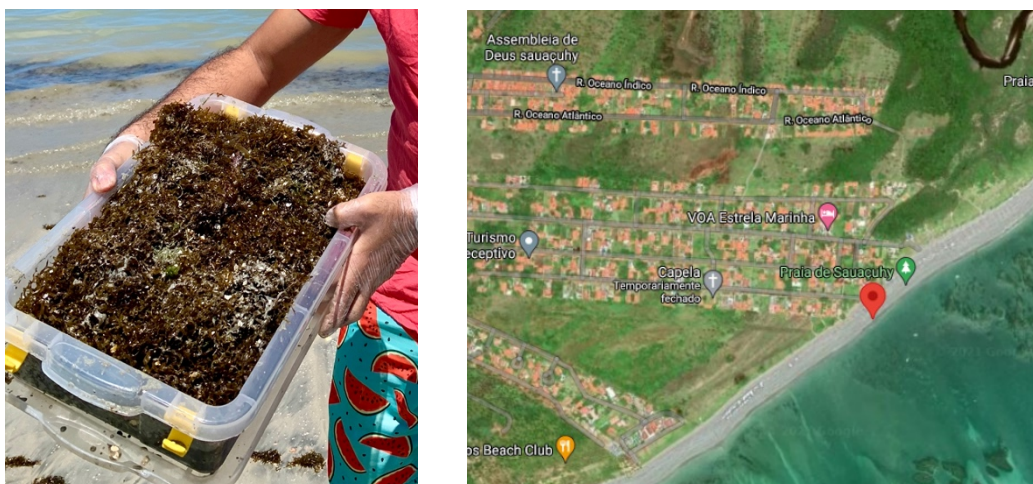
Dentro desta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade do extrato da alga marinha *Sargassum vulgare* como uma fonte barata e abundante de inibidor de corrosão verde no combate à corrosão do aço carbono em ambientes salino (NaCl) e ácido (HCl).

4.2 Metodologia

4.2.1 Extrato etanólico, substrato metálico e meio agressivo

A coleta da alga *Sargassum vulgare* foi realizada no dia 07 de setembro de 2020 em Maceió-AL, na praia de Sauaçui ($9^{\circ}29'28.1''\text{S}$ $35^{\circ}33'46.1''\text{W}$), na faixa de areia nas proximidades do mar (Figura 2), em maré baixa. As algas coletadas foram transportadas em caixas plásticas para o Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), e posteriormente, elas passaram por um processo de triagem, com o objetivo de retirar todos os sedimentos e impurezas. As algas foram lavadas em água corrente e submetidas a secagem ao sol.

Figura 2- *Sargassum vulgare* coletado (a) e ponto de coleta na praia de Suaçui (b).



Fonte: Autor (2023); Google Maps.

O extrato etanólico bruto foi obtido por maceração em etanol, num percolador de vidro, onde colocou-se 500 g de algas de *Sargassum vulgare* com 4 litros de etanol, ficando em repouso durante 7 dias, seguido de rota evaporação até a secagem total do solvente, esse processo foi repetido 3 vezes. O extrato totalmente seco foi solubilizado nos meios agressivos e nas concentrações necessárias para realização do estudo.

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.).

Aço carbono 1020	Composição química (%)			
	C	Mn	P máx.	S máx.
	0,18-0,23	0,30-0,60	0,030	0,050

Onde: C- carbono; Mn- manganês; P- fósforo, S- enxofre.

Fonte: GERDAU – www.gerdau.com.br.

Os meios agressivos utilizados neste estudo foram o cloreto de sódio (NaCl), a 3,5% (m/v), e ácido clorídrico (HCl), a 0,5 mol.L⁻¹. O aço utilizado no estudo foi o aço carbono 1020 (CA50 e 8 mm de diâmetro), cuja composição é dada na Tabela 1, onde o elemento Ferro (Fe) entra no balanço de massa.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi realizado com equipamento de modelo *IRAffinity-1* da *Shimadzu*, com faixa de comprimento de onda entre 4000 a 400 cm⁻¹, 64 *scans*, a fim de identificar as ligações químicas presentes no extrato da alga *Sargassum vulgare*.

4.2.3 Espectrofotometria UV-vis

A solução de extrato do *Sargassum vulgare* foi analisada por medição espectral UV-vis, usando um espectrofotômetro da *Shimadzu* UV-2600, na faixa espectral entre 200 nm e 800 nm, para identificar a região e a intensidade de absorção da luz (absorção eletrônica). As análises foram feitas utilizando cubetas de *quartzo*.

4.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos foram realizadas por CLAE/UV. Os espectros foram registrados com varredura UV a 290 nm. O sistema de cromatografia líquida utilizado foi da *Shimadzu* LC-20A, equipado com um amostrador automático (SIL-20A), um detector UV/VIS (SPD-20A) e uma coluna C18 *Shim-pack* (4,6 x 250 mm). Foi utilizado o *software LC-Solution 1.0* para processamento dos dados.

As condições experimentais foram ajustadas para um fluxo de 0,6 mL/min, com um tempo de análise de 65 min, um volume de injeção de 20 µL e

temperatura do forno de 33 °C, sendo a fase móvel constituída pelo ácido acético a 0,25% em água (A) versus metanol (B) a uma taxa de fluxo de 1,5 mL min⁻¹. As amostras e padrões analíticos foram eluídos de acordo com o gradiente de variação: de 0 a 15 minutos (7-25% B); 15 a 38 minutos (25-50% B); 38 a 58 minutos (50-85% B); 58 a 62 minutos (85-25% B); 62 a 80 minutos (25-7% B).

4.2.5 Testes eletroquímicos

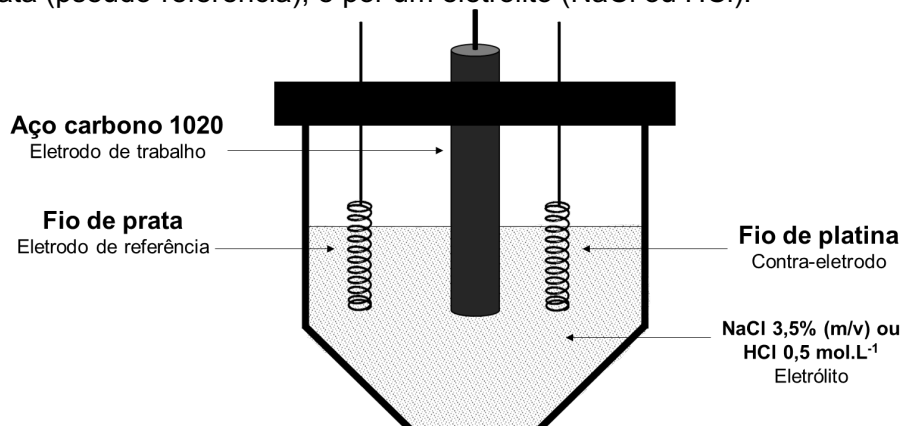
Os testes para obtenção do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 na presença do extrato de *Sargassum vulgare* e dos parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão foram realizados em um potenciostato/galvanostato da *Autolab* modelo PGSTAT 302N, *Metrohm*, (resolução igual a 30 fA; corrente limite de 2 A; potencial limite de 30 V) controlado pelo *software* NOVA v. 1.11, combinado a um módulo de impedância FRA32M.

A metodologia aplicada nos testes eletroquímicos objetivou a obtenção de dados de potencial, corrente e resistência para a determinação dos parâmetros relacionados à corrosão. As concentrações de extrato utilizadas nos testes foram de 100, 200, 400 e 600 ppm, em meio salino (NaCl) e em meio ácido (HCl), inicialmente o sistema foi avaliado sem adição de extrato. O potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado por 1800 s e entre a aplicação de cada técnica o eletrodo foi pré-condicionado em PCA por 30 s. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com um intervalo de frequência de 10 kHz-1Hz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude de 10 mV. Na polarização potenciodinâmica, para a cobertura da região do Tafel as medidas de voltametria de varredura linear foram realizadas numa faixa de -200 a +200 mV *versus* o PCA em cada situação, com varredura quase estacionária de 0,5 mV.s⁻¹.

A Figura 3 ilustra os eletrodos e a cela eletroquímica utilizados no experimento. A cela eletroquímica não apresentava separador interno para eletrodos, foi confeccionada em vidro pirex e tampa confeccionada em acrílico. Como eletrodos foram utilizados: aço-carbono 1020 (trabalho), platina (contra-eletrodo) e prata (pseudo-referência). O eletrodo de trabalho foi confeccionado de aço carbono 1020, da Gerdau. Para o isolamento da superfície lateral, este eletrodo foi isolado com fita elétrica de alta tensão e auto fusão, apresentando

uma área exposta de 0,5523 cm². A área exposta de 0,5523 cm², foi polida com lixa d'água 100, 600 e 1200 *mesh*, consecutivamente, e, a cada análise realizada, a superfície do eletrodo foi polida com alumina.

Figura 3- Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência); e por um eletrólito (NaCl ou HCl).



Fonte: Autor (2023).

4.2.6 Isotermas de adsorção e dados termodinâmicos

O processo de adsorção do extrato de *Sargassum vulgare* sobre a superfície do aço carbono 1020 foi avaliado por meio das isotermas de adsorção de *Langmuir*, *Temkin* e *Frumkin*, conforme as equações descritas no Quadro 1, com o objetivo de obter detalhes quanto a formação ou não de um filme de adsorção formado, além de dados termodinâmicos do processo, como a energia livre de adsorção.

Quadro 1- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C = concentração do extrato (ppm), K = constante de equilíbrio de adsorção e g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Isoterma	Equação	Gráfico
Langmuir	$\theta/(1-\theta) = KC$	$\theta/(1-\theta) \times C$
Temkin	$\log\theta/C = \log K + g\theta$	$\log\theta/C \times \theta$
Frumkin	$\log\theta/(1-\theta).C = \log K + g\theta$	$\log\theta/(1-\theta).C \times \theta$

Fonte: Adaptado de CARDOSO (2005).

A fração de recobrimento (θ) foi calculada a partir dos dados de inibição de corrosão por meio da extrapolação das curvas de Tafel, obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica. Com base nas equações das isotermas, pôde-se obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), que corresponde ao coeficiente angular da equação da reta da isoterma, o qual leva ao cálculo da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), de acordo com a Equação 1 (ASSIS et al., 2015).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln 55,5 K \quad \text{Eq. 1}$$

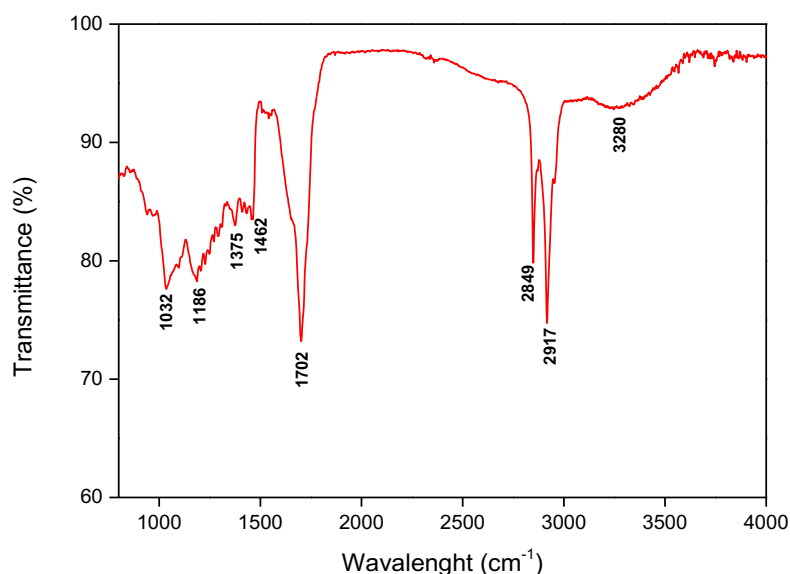
neste caso R corresponde à constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}$), T à temperatura do sistema na escala Kelvin e o valor de 55,5 à concentração da água na solução em mol.L^{-1} .

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 FTIR

O espectro vibracional do extrato da alga de *Sargassum vulgare*, representado na Figura 4, revela a presença de vários grupos funcionais presentes. Karkhane e colaboradores (2020) analisaram o extrato de *Sargassum vulgare* por meio de FTIR para avaliar a sua atividade antifúngica e antioxidante, e os grupos identificados pelos autores mostraram similaridade com o nosso estudo.

Figura 4- Espectro de FTIR do extrato da alga *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

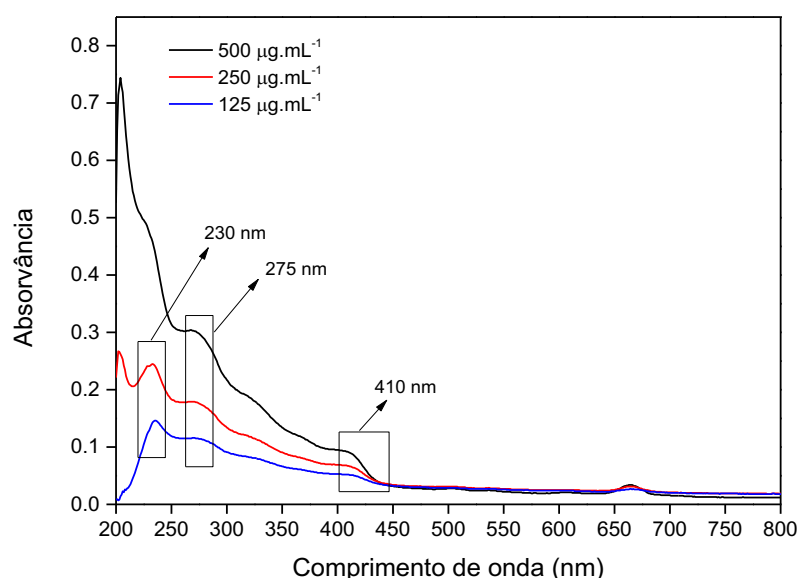
Na análise o extrato revelou muitos grupos funcionais (O–H, C=O, C–H, C–O) e anéis aromáticos, que são consistentes com as propriedades do inibidor de corrosão, indicando que o extrato tem potencial como um inibidor de corrosão. Uma larga banda de estiramento é observada na região de 3820 cm^{-1} , que pode corresponder a frequências de alongamento de ligação O-H (KARKHANE et al., 2020), ligação característica em flavonoides e ácidos fenólicos. Duas bandas fortes em 2917 e 2849 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação C-H. Os picos nas regiões de 1702 e 1375 cm^{-1} revelam a presença de grupos carbonila (C=O) (NOLTE, NOWACZYK e BRANDENBUSCH, 2022; RAJKUMAR et al., 2019). Um pico médio em 1462 cm^{-1} provavelmente está relacionado a bandas de alongamento C-C em moléculas aromáticas. Os picos de 1186 e 1032 cm^{-1} foram associados ao alongamento da ligação de C-O, derivados de ligações éster (O=C-H) presentes na celulose (RANA et al., 2018; HOSSAIN et al., 2021).

4.3.2 UV-Vis

A espectrofotometria UV-Vis (Figura 5) foi usada para determinar a presença de grupos cromóforos e anéis aromáticos no extrato de *Sargassum vulgare* com base na medição da transição eletrônica de ligações π , ligações σ e pares de elétrons livres. Os picos que apareceram nas proximidades de 230 e

270 nm podem ser atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, correspondentes à absorção de ligações C=C existentes no anel benzênico aromático (ABBOUD et al., 2007; PATLE et al., 2020), bandas de absorção nessa região são características de flavonóides (MASEK et al., 2012). Um pequeno pico apresentado na região de 410 nm é atribuída as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, de acordo com a literatura pico de absorção nessa região do espectro é característico da presença de clorofila (SOWMYA et al., 2021). A transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorre em comprimentos de onda mais altos porque a transição requer menos energia do que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (NAJIHAH, NOOR E WINIE, 2022).

Figura 5- Espectro UV-Vis obtido a partir do extrato de *Sargassum vulgare*.



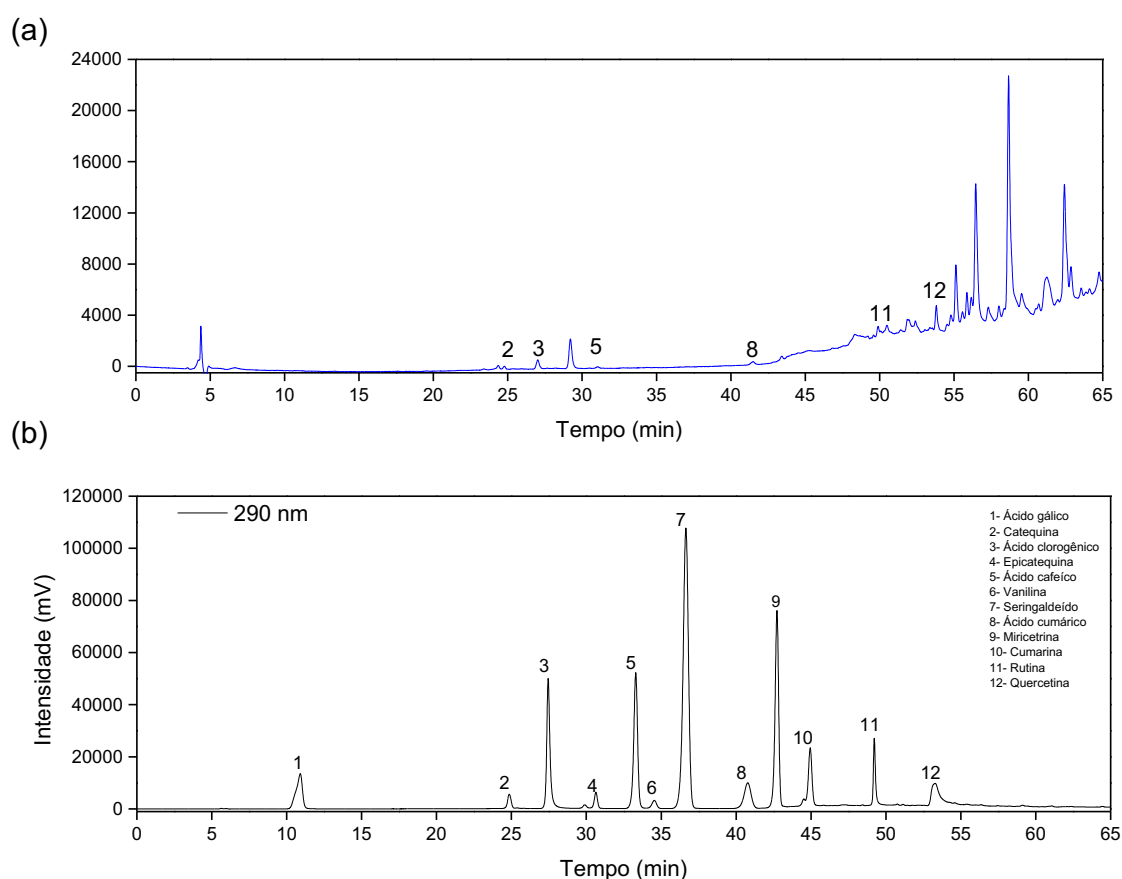
Fonte: Autor (2023).

4.3.3 CLAE/UV

A análise química do extrato metanólico de *Sargassum vulgare* pelo método de CLAE/UV apresentou alguns picos cromatográficos (Figura 6^a). Essa análise demonstrou a presença de compostos polifenólicos na composição do extrato. Os picos cromatográficos foram identificados no extrato de *Sargassum vulgare* na concentração de 1,0 mg.mL⁻¹ comparando os tempos de retenção dos compostos padrões (Figura 6^b), que foram 12 compostos (ácido gálico, catequina, ácido clorogênico, epicatequina, ácido cafeico, vanilina, seringaldeido, ácido cumárico, miricetrina, cumarina, rutina, quercetina).

Dos 12 compostos padrões utilizados, 6 foram identificados no extrato de *Sargassum vulgare* (Tabela 2). Um pico foi obtido no tempo de retenção em 24,80 min, este composto foi identificado como catequina numa concentração de 1,883 ppm, próximo a ele outro pico é observado em 27,44 min, sendo ele identificado como ácido clorogênico numa concentração de 1,377 ppm. Pelo cromatograma da figura 6.a na região entre 30 e 40 min, nenhum pico foi observado, porém em 41,45 min, um pico é identificado como ácido cúmarico numa concentração de 0,887 ppm. Um pico foi obtido no tempo de retenção de 53,35 min, composto foi detectado como ácido quercetina numa concentração de 0,707 ppm.

Figura 6- Perfil cromatográfico (a) dos compostos padrões utilizados na análise por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm e (b) do extrato metanólico de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 2- Principais compostos fenólicos identificados no extrato de *sargassum vulgare* analisados por CLAE/UV com o comprimento de onda de 290 nm.

Pico nº	Tempo de retenção (min)	Área	Composto	Concentração (ppm)
2	24,80	9330	Catequina	1,883
3	27,44	32386	Ácido clorogênico	1,377
5	29,17	85150	Ácido caféico	-
8	41,45	3278	Ácido cúmarico	0,887
11	49,06	1845	Rutina	-
12	53,35	18285	Quercetina	0,707

Fonte: Autor (2023).

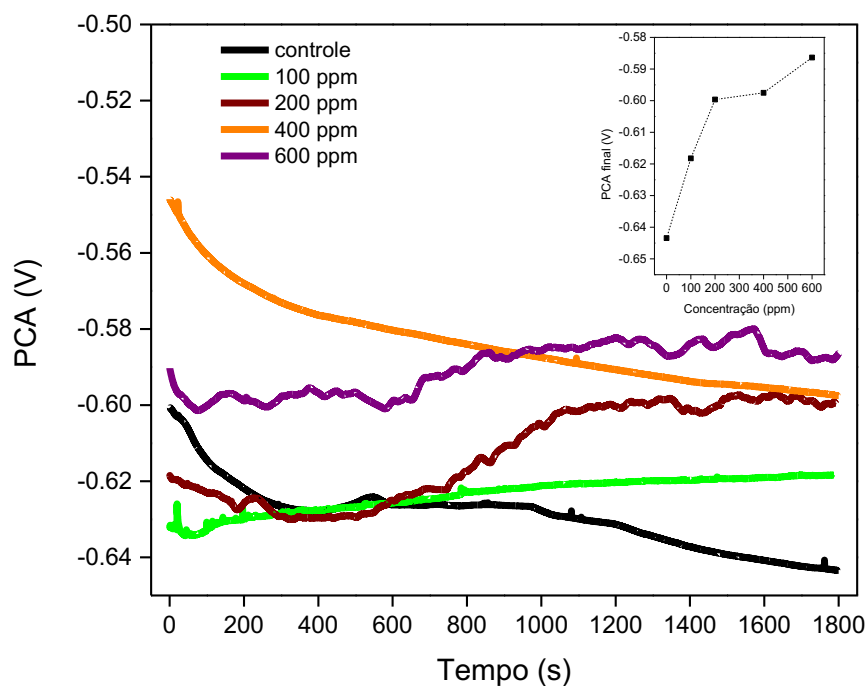
Dois picos nos tempos de retenções de 29,17 e 49,06 min, foram identificados como ácido cafeíno e rutina, respectivamente, porém não foi possível quantificar, pois os valores referentes às áreas dos picos estavam acima dos limites de detecção e abaixo dos limites de quantificação das curvas de calibração utilizadas no experimento.

4.3.4 Potencial de Circuito Aberto

Os potenciais de circuito aberto (PCA) nas diversas concentrações de extrato de *Sargassum vulgare* (0,100, 200, 400 e 600 ppm) são mostrados na Figura 4 para o meio salino (NaCl 3,5%) e na Figura 5 para o meio ácido (HCl 0,5 mol.L⁻¹). Nas Figuras 7 e 8 pode ser visualizado que em qualquer condição estudada após 15 min, o PCA apresentou estabilidade.

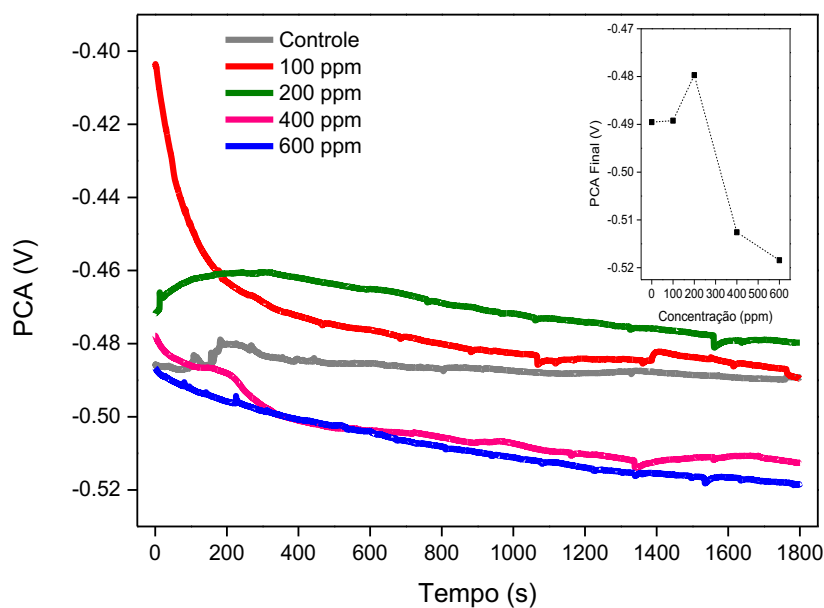
No meio salino com NaCl (Figura 7), os valores de PCA do aço carbono 1020 são deslocados positivamente com a adição do extrato, essa variação é bem clara quando observamos o PCA final para cada concentração em relação ao controle (0 ppm), esse deslocamento de +49 mV sugere que o extrato tem seu efeito inibitório na reação anódica.

Figura 7- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

Figura 8- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 1800 s e final para cada concentração, em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

No meio ácido com HCl (0,5 mol.L⁻¹), o PCA é deslocado com adição do extrato no sistema, como podemos observar nas curvas da Figura 8. Esse deslocamento variou de acordo com a concentração utilizada, o potencial é deslocado positivamente nos meios de 100 e 200 ppm, já nos meios de 400 e 600 ppm o deslocamento é negativo. Essa variação de potencial sugere que o extrato atuou nas reações anódicas e catódicas a depender da concentração utilizada. Observando os potenciais finais de circuito aberto (Figura 8), o deslocamento máximo foi de -28 mV.

No entanto, para classificar o inibidor como anódico, catódico ou misto deve ser levado em consideração outras técnicas como, por exemplo a polarização potenciodinâmica, pois o PCA fornece uma análise qualitativa da probabilidade de corrosão de metais (DHOUIBI et al., 2021; GOLCHINVAFA et al., 2020).

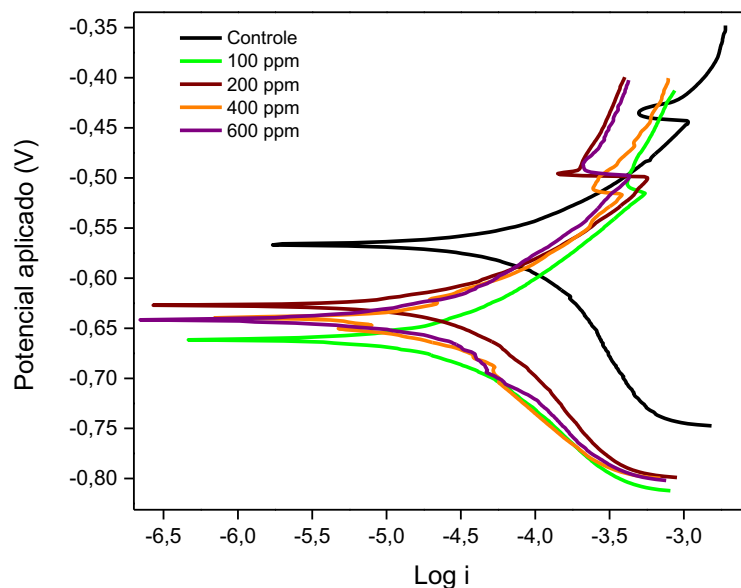
4.3.5 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização do aço carbono 1020 em meio salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5 mol.L⁻¹) sem e com extrato de *Sargassum vulgare* são mostradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Os parâmetros de corrosão, potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), inclinação de Tafel catódica (β_c) e inclinação de Tafel anódica (β_a), resistência a polarização (R_p), taxa de corrosão (T_c) e eficiência de inibição (η) estão resumidos nas Tabelas 3 (meio salino) e 4 (meio ácido). A eficiência de inibição (η) foi calculada utilizando a Equação 2,

$$\eta(\%) = \frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde T_c^0 e T_c representam a taxa de corrosão na ausência e na presença de extrato nas diferentes concentrações, respectivamente.

Figura 9- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

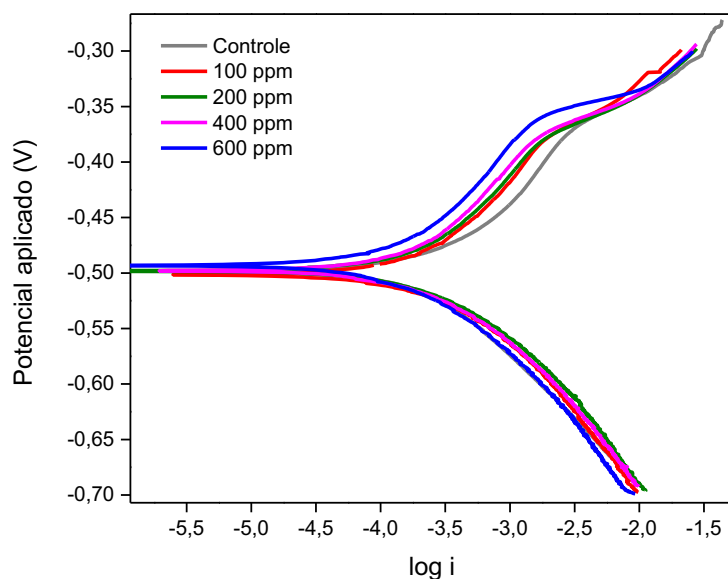
Como pode ser observado na Figura 9, para o meio salino, as curvas de polarização anódica e catódica movem-se para potenciais mais negativos com a adição do extrato, uma variação de E_{corr} de -97 mV. Em outros estudos verificou-se que quando a variação de E_{corr} é superior a 85 mV, o inibidor pode ser caracterizado como anódico, se essa variação de E_{corr} for positiva, ou catódico, se essa variação de E_{corr} for negativa (BOURAZMI et al., 2018; BIDI et al., 2020). Para o inibidor em questão podemos classificá-lo com um inibidor do tipo catódico. O valor da eficiência de inibição, calculada através da taxa de corrosão, aumenta com o aumento da concentração do inibidor e atinge um valor máximo de 89,59 % a 600 ppm.

Tabela 3- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.

Concentração (ppm)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
0	270,31	-564,54	0,239	0,128	266,68	3,141	-
100	63,35	-661,14	0,123	0,112	800,88	0,736	76,56
200	51,83	-627,85	0,095	0,074	691,77	0,602	80,82
400	38,28	-629,81	0,113	0,072	996,93	0,445	85,84
600	27,12	-640,72	0,063	0,060	983,93	0,315	89,97

Fonte: Autor (2023).

Figura 10- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 4- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (controle) e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.

Concentração (ppm)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
0	926,78	-501,96	0,233	0,139	81,22	10,769	-
100	561,20	-503,00	0,106	0,166	93,63	6,927	35,68
200	539,68	-499,17	0,098	0,152	95,19	6,271	41,77
400	488,93	-500,87	0,098	0,157	106,73	5,681	47,24
600	347,93	-494,68	0,098	0,136	141,94	4,034	62,54

Fonte: Autor (2023).

O comportamento do extrato da alga de *Sargassum vulgare* no meio ácido (HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) apresentou um perfil diferente do meio salino, conforme mostrado na Figura 10, na presença do extrato o potencial de corrosão (E_{corr}) tornou-se mais nobre do que o controle. De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que a faixa de E_{corr} deslocou de -501 mV a -494 mV , apresentando uma variação de 9 mV , quando a diferença de potencial é menor que 85 mV , o inibidor pode ser classificado como inibidor do tipo misto (TIU e ADVINCULA, 2015; BOURAZMI et al., 2018). Quando o inibidor é do tipo misto, significa que o inibidor reduziu a taxa de corrosão simplesmente adsorvendo nos sítios catódico e anódico, não controlando especificamente nem a reação catódica (reação de

evolução de hidrogênio) nem a reação anódica (dissolução de metal) (RAJA et al., 2013).

Contudo, ao analisar as curvas da Figura 10, observa-se que na região anódica, mais especificamente no trecho compreendido entre -0,50 e -0,30 V, ocorre uma diminuição significativa de corrente quando aplicado o mesmo potencial nas concentrações estudadas, essa diminuição é gradativa com o aumento da concentração do extrato, corroborando com os valores descritos na Tabela 4, onde ocorre uma diminuição da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) do controle em comparação com as demais concentrações, e além disso, os valores de Tafel anódica (β_a) sofrem uma diminuição, diferentemente do que ocorre no Tafel catódico (β_c), que permanece quase constante. Diante disto, podemos classificar esse inibidor do tipo anódico, quando presente em meio ácido. A adição do extrato ao meio corrosivo provocou mudanças nos potenciais de corrosão, obtendo uma eficiência máxima de 62,54 % de inibição da taxa de corrosão, no meio de 600 ppm de extrato.

A partir dos dados obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel (Tabelas 3 e 4), fica evidente que a adição do inibidor reduziu significativamente os valores da corrente de corrosão (i_{corr}), o que revelou a redução da taxa de corrosão. Isso se deve à adsorção do extrato sobre a superfície do aço carbono, que o protege do ataque salino e ácido. Com a relação ao mecanismo de inibição do extrato da alga de *Sargassum vulgare*, para cada meio o inibidor atuou de forma distinta, no meio salino ele atuou como inibidor catódico, já no meio ácido atuou como inibidor anódico, essa característica do inibidor pode variar pela interação metal/inibidor/meio agressor, principalmente por se tratar de inibidor derivado de um extrato vegetal em que existem diversos compostos das mais variadas estruturas, que podem interagir de diversas formas com a superfície metálica (GENTIL, 2017; JAFAR, 2020).

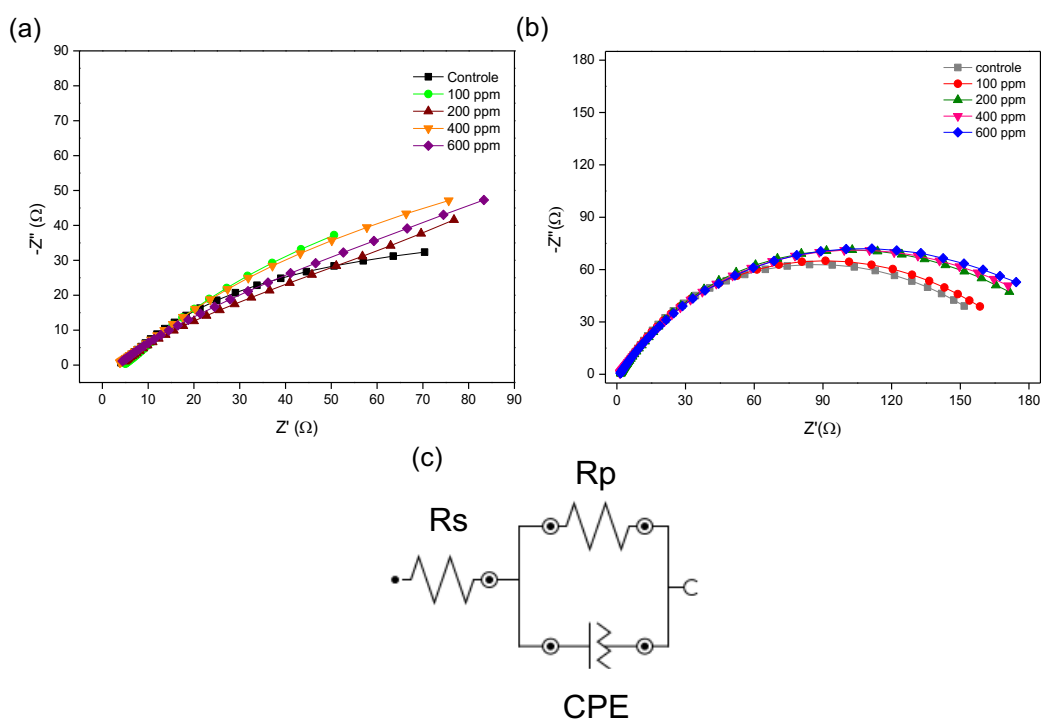
4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é considerada uma técnica eficiente e não destrutiva usada para apoiar o método de polarização potenciodinâmica na investigação da corrosão do aço-carbono (ABDELAZIZ et al., 2021; BRETT e BRETT, 1996).

Os diagramas de *Nyquist* do aço carbono na presença e na ausência de diferentes concentrações de inibidor são apresentados na Figura 11, (a) meio

salino e (b) meio ácido, todos os diagramas apresentaram formatos de semicírculos, essa resposta está intimamente relacionada ao processo de transferência de carga (HSISSOU et al., 2019; FAN et al., 2017). O aumento do diâmetro do semicírculo indica uma maior proteção na superfície do eletrodo devido á adsorção das moléculas do inibidor na superfície do aço carbono, retardando o processo corrosivo (WANG et al., 2019; ZHANG et al., 2018).

Figura 11- Gráfico de Nyquist do aço carbono 1020, (a) em solução de NaCl a 3,5% m/v (branco), (b) em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (branco); e na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*. (c) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.



Fonte: Autor (2023).

Os gráficos de *Nyquist* observados foram ajustados a um modelo de circuito equivalente, como mostrado na Figura 11.c, onde o circuito é composto pela resistência da solução (R_s) em série com uma resistência à transferência de carga (R_p) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE). Os parâmetros da EIE calculados a partir do circuito equivalente são mostrados na Tabela 5, para meio salino, e na Tabela 6, para o meio ácido. A eficiência de inibição com base no estudo de impedância pode ser calculada usando a Equação 3,

$$\eta\% = \frac{Rp_x - Rp_0}{Rp_x} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3}$$

onde Rp_x e Rp_0 representam as resistências à transferência de carga na presença e na ausência do extrato da alga de *Sargassum vulgare*, respectivamente. Além da resistência, outro parâmetro que representa o processo de inibição é a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre eletrodo em corrosão e a solução (ou eletrólito) (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015). A Cdl pode ser calculada com base na Equação 4.

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_p^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 4}$$

onde Y_0 representa os valores do CPE (S), R_p a resistência de transferência de carga (Ω) e n representa o índice que mede a perfeição do elemento CPE, podendo este variar de 0 a 1.

Tabela 5- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e na presença do extrato de *Sargassum vulgare*.

Concentração (ppm)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE1			x^2	η (%)
			Y_0 (mS)	Cdl (mF)	N		
0	3,58	133,60	2,58	1,09	0,5537	$5,88 \cdot 10^{-3}$	-
100	4,83	287,89	5,33	7,60	0,5464	$7,45 \cdot 10^{-3}$	53,59
200	3,37	209,14	3,28	2,08	0,4553	$2,52 \cdot 10^{-2}$	36,12
400	3,15	287,20	3,42	3,36	0,5109	$3,21 \cdot 10^{-3}$	53,48
600	3,05	250,32	3,06	2,65	0,4724	$9,63 \cdot 10^{-3}$	46,63

Fonte: Autor (2023).

Tabela 6- Parâmetros de corrosão a partir da Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) do aço carbono 1020, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença do extrato de *Sargassum vulgare*.

Concentração (ppm)	Rs (Ω)	Rp (Ω)	CPE1			x ²	η (%)
			Y0 (mS)	Cdl (mF)	N		
0	1,71	186,11	0,45824	0,208	0,75665	$6,62 \cdot 10^{-2}$	-
100	1,25	195,15	0,44042	0,188	0,74263	$4,82 \cdot 10^{-2}$	4,86
200	1,46	216,94	0,45340	0,197	0,73624	$3,32 \cdot 10^{-2}$	16,56
400	1,01	229,87	0,53001	0,224	0,71001	$5,26 \cdot 10^{-2}$	23,51
600	1,32	224,18	0,47677	0,210	0,72743	$1,02 \cdot 10^{-2}$	20,45

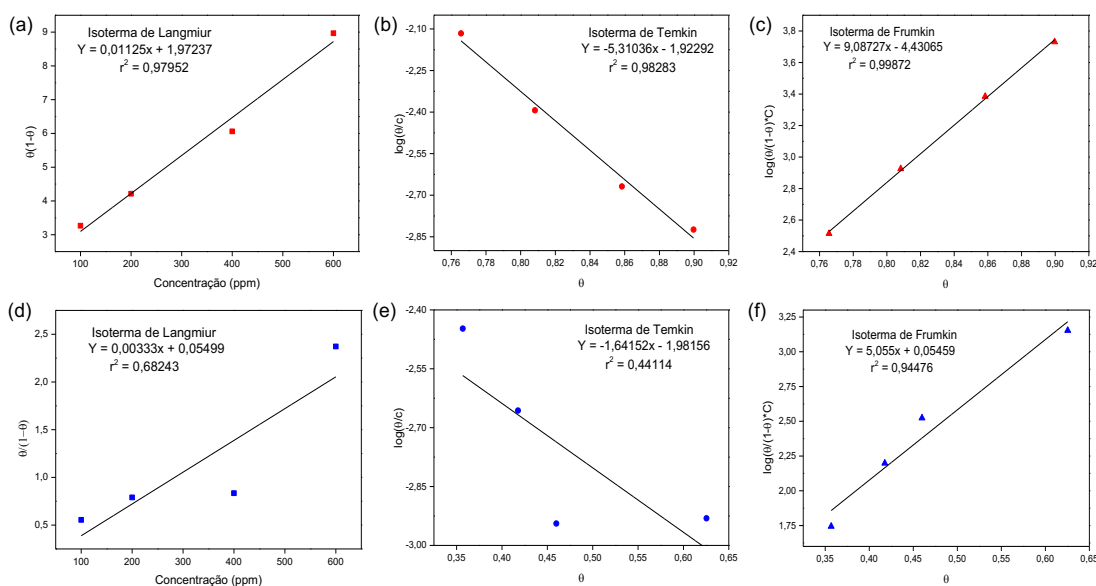
Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 5, notamos que a adição do extrato no meio salino provocou um aumento no valor da resistência à transferência de carga. O valor de resistência variou $133,6 \Omega$ para $287,89 \Omega$ a 100 ppm, apresentando uma eficiência máxima de 53,59%, diferente da polarização potenciodinâmica, o aumento na concentração de extrato do meio não proporcionou um aumento proporcional da inibição, porém todas as concentrações utilizadas se mostraram eficientes. O mesmo comportamento ocorre com o meio ácido (Tabela 6), pois o valor de resistência variou de $186,11 \Omega$ para $229,87 \Omega$ a 400 ppm. Isso indica que a presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare* reduziu a transferência de carga por adsorção na superfície do eletrodo, o mesmo acontece no trabalho de Kokilaramani e colaboradores (2021), usando o extrato metanólico da alga *Sargassum tenerrimuman*, no qual a adição do extrato promoveu também um aumento da resistência à transferência de carga.

4.3.4 Isotermas de Adsorção

Vários fatores afetam a adsorção do inibidor em superfícies metálicas, como modo de adsorção, temperatura, características físicas e químicas do inibidor utilizado, tipo de eletrólito aplicado e a natureza dos metais (LEVAN, 2012; BIDI et al., 2020). Por meio dos dados de eficiência anticorrosiva gerados pelo tratamento das curvas de Tafel, através do ensaio de polarização potenciodinâmica, foram obtidos valores de grau de recobrimento superficial (θ) para a realização das simulações de isotermas. Neste estudo, foram utilizados 3 modelos de isotermas, *Langmiur* (Figuras 12a e 9d), *Temkin* (Figuras 12b e 12e) e *Frumkin* (Figuras 12c e 12f).

Figura 12- Isotermas de adsorção do aço carbono 1020 na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*, em meio salino (NaCl a 3,5% m/v) (Langmiur (a), Temkin (b) e Frumkin (c)) e em meio ácido (HCl a 0,5 mol.L⁻¹) (Langmiur (d), Temkin (e) e Frumkin (f)).



Fonte: Autor (2023).

Dos modelos de adsorção simulados, para os dois meios, o modelo de *Frumkin* se mostrou mais adequado devido à obtenção do melhor coeficiente de correlação linear (Tabela 7). O modelo correlaciona o $\log(\theta/(1-\theta)*C)$ versus o valor do grau de recobrimento (θ).

Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r^2), angular (A) e linear (B) obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, em solução de NaCl a 3,5% m/v (controle) e HCl a 0,5 mol.L⁻¹, na presença do extrato da alga de *Sargassum vulgare*.

Meio agressivo	Isoterma	Coeficientes		
		r^2	A	B
NaCl 3,5% (m/v)	Langmuir	0,97952	0,1125	1,97237
	Temkin	0,98283	-5,13036	-1,92292
	Frumkin	0,99872	9,08727	-4,43065
HCl 0,5 mol.L ⁻¹	Langmuir	0,68243	0,00333	0,05499
	Temkin	0,44114	-1,64152	-1,98156
	Frumkin	0,94476	5,055	0,05459

Fonte: Autor (2023).

Os valores positivos de coeficientes angulares de 9,087 e 5,055 para o meio salino e meio ácido, respectivamente, na isoterma de *Frumkin*, representa

a existência de interação lateral atrativa entre as moléculas do adsorbato e adsorvente (SANTOS e CARDOSO, 2019; NAITO et al., 2018).

A energia livre do processo de adsorção (ΔG_{ads}), calculada por intermédio da Equação 1, obtida para o meio salino foi de -15,41 KJ/mol e para o meio ácido foi de -13,96 KJ/mol. Vale ressaltar que na Eq. 1 K_{Ads} , é a constante de adsorção do inibidor na superfície do aço, obtida a partir do coeficiente angular da isoterma de *Frumkin* (Figuras 9.c e 9.f).

Em processos adsorptivos quando o valor de ΔG_{ads} é igual ou menor que -40 KJ/mol, ocorre uma adsorção de fisissorção, nesse tipo de adsorção ocorre uma interação eletrostática entre a superfície metálica carregada e os centros carregados das moléculas, o que resulta em uma interação dipolo das moléculas do inibidor com a superfície metálica. Neste caso, a corrosão é retardada pela diminuição da área de superfície ativa do metal, que é ocupada pelas moléculas do inibidor, ou seja, a proteção da superfície metálica ocorre por meio da formação de filme de inibidor na superfície metálica, proporcionando uma barreira contra o alcance de íons agressivos do eletrólito (BHAW SAR, JAIN e JAIN, 2015; FARAJ e KHAN, 2015; QIANG et al., 2018). Assim, pelos valores obtidos ΔG_{ads} , pode-se afirmar que o processo de adsorção do extrato da alga *Sargassum vulgare* com o aço carbono nos meios salino e ácido, trata-se de um processo de espontâneo e de fisissorção.

4.4 Considerações Finais

Os compostos identificados no extrato em estudo contêm vários grupos funcionais, anéis aromáticos e como principal heteroátomo identificado temos o oxigênio, pelas bandas de absorção no FTIR e pelos compostos polifenólicos identificados por meio da CLAE/UV, além disso, constatamos a presença de elétrons π por meio da espectrometria UV-Vis, que os auxiliam a interagir com várias superfícies polares por vários tipos de processos de adsorção.

Os resultados das medidas eletroquímicas mostraram que o extrato da alga *Sargassum vulgare* promoveu a inibição da corrosão no aço carbono em solução de NaCl 3,5% (meio salino) e HCl 0,5 mol.L⁻¹ (meio ácido). Nos ensaios de Potencial de Circuito Aberto (PCA), a adição de extrato promoveu deslocamentos de PCA de +49 mV e -28 mV, nos meios salino e ácido, respectivamente. Na Polarização Potenciodinâmica, as eficiências máximas

foram de 89,97% e 62,54% para a concentração de 600 ppm, para os meios salino e ácido, respectivamente; os valores de deslocamentos caracterizaram o inibidor de tipo catódico para o meio salino e do tipo anódico para o meio ácido.

Já nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), o extrato de *Sargassum vulgare* provocou um aumento na resistência à transferência de carga atingindo uma eficiência de 53,59% na concentração de 100 ppm e 23,51% na concentração de 400 ppm, para os meios salino e ácido, respectivamente. O mecanismo de adsorção de inibição à corrosão do aço carbono 1020 pelo extrato de *Sargassum vulgare* obedece ao modelo de *Frumkin*, para os dois meios estudados, sendo um processo espontâneo e de fisiossorção.

O extrato da alga de *Sargassum vulgare* em todas as concentrações reduziu as densidades de corrente, nos meios salino e ácido, como efeito do processo de adsorção na superfície metálica atuando nas reações catódicas e anódicas. O inibidor proposto se apresenta como não tóxico, barato, disponível na natureza em abundância e de fácil extração, caracterizando-se como um inibidor verde de corrosão.

CAPÍTULO 5- AVALIAÇÃO DA PAULLINIA CUPANA COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO COM A APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

RESUMO

Nos últimos anos, os produtos naturais surgiram como inibidores de corrosão econômicos e ecologicamente corretos, recebendo grande atenção. Os extratos de plantas possuem vários compostos orgânicos que apresentam propriedades de inibição à corrosão. Considerando as propriedades antioxidantes do guaraná, o presente estudo propõe o uso do extrato etanólico de sementes e casquilho de guaraná (*Paullinia cupana*) como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido. Os extratos foram caracterizados por FTIR e CLAE/UV, neles foram detectados a presença de heteroátomos e compostos antioxidantes. Os resultados eletroquímicos indicaram que os extratos atuaram de forma eficiente na inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido, as maiores eficiências de inibição de 74,65 e 69,94 % foram alcançadas para os extratos de casquilho e semente, respectivamente para concentração de inibidor de 800 ppm. Além disso, a adsorção de moléculas, na presença dos extratos, em sítios ativos da superfície do aço carbono foi de fisissorção e obedeceu à isoterma de adsorção de *Frumkin*. Dessa forma, os dois extratos utilizados promoveram a inibição à corrosão no aço carbono em meio ácido, porém o extrato do casquilho demonstrou uma melhor performance, demonstrando a possibilidade de aplicação de um resíduo da indústria alimentícia como inibidor de corrosão.

Palavras-chaves: Corrosão; Inibidor Verde; Aço carbono; *Paullinia cupana*; Guaraná.

CHAPTER 5- EVALUATION OF PAULLINIA CUPANA AS A GREEN CORROSION INHIBITOR IN CARBON STEEL WITH THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

ABSTRACT

In recent years, natural products have emerged as economical and environmentally friendly corrosion inhibitors, receiving great attention. Plant extracts contain several organic compounds that exhibit corrosion-inhibiting properties. Considering the antioxidant properties of guarana, the present study proposes the use of ethanolic extract of guarana seeds and bush (*Paullinia cupana*) as a potential corrosion inhibitor for carbon steel in an acid medium. The extracts were characterized by FTIR and HPLC/UV, in which the presence of heteroatoms and antioxidant compounds were detected. The electrochemical results indicated that the extracts acted efficiently in inhibiting the corrosion of

carbon steel in acid medium, the highest inhibition efficiencies of 74.65 and 69.94% were achieved for the extracts of bush and seed, respectively for concentration of 800 ppm inhibitor. Furthermore, the adsorption of molecules, in the presence of the extracts, on active sites on the carbon steel surface was of physisorption and obeyed the Frumkin adsorption isotherm. Thus, the two extracts used promoted corrosion inhibition in carbon steel in an acid medium, but the extract from the bush showed a better performance, demonstrating the possibility of applying a residue from the food industry as a corrosion inhibitor.

Keywords: Corrosion; Green Inhibitor; Carbon steel; *Paullinia cupana*; Guarana.

5.1 Introdução

A corrosão metálica é um processo termodinamicamente espontâneo que resulta na transição de metais ou ligas para um estado mais estável através de sua reação química ou eletroquímica, esse processo tem afetado o desempenho e a estrutura dos materiais, provocando enormes perdas econômicas no processo industrial (MOBIN et al., 2022; TAMILSELVI et al., 2022).

O aço carbono, uma liga amplamente utilizada devido ao seu baixo custo e às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, tornou-se um importante elemento de material de construção e desenvolvimento. Uma das maiores desvantagens do uso de aço carbono é sua natureza corrosiva em ambientes agressivos, particularmente em ambiente ácido, o que causa danos indesejados às suas propriedades. Portanto, é necessário o desenvolvimento de estratégias eficazes para mitigar a corrosão dos diferentes tipos de aço (CHEN et al., 2016; ALIBAKHSHI et al., 2016; FARHADIAN et al., 2020).

Existem vários métodos propostos para adiar o fenômeno da corrosão, incluindo proteção catódica, proteção anódica, revestimentos e o uso de inibidores de corrosão (HADI, 2015). Um inibidor de corrosão é um composto químico que, adicionado em baixa concentração ao meio corrosivo, diminui a taxa de processo de corrosão do metal sem afetar sua resistência mecânica (ABDELAZIZ, S. et al., 2021). Compostos químicos sintéticos, como compostos orgânicos e inorgânicos têm sido frequentemente usados como inibidores de corrosão. Um dos principais contratempos com a maioria dos inibidores do tipo sintético são seus sérios riscos ambientais, por apresentarem toxicidade e não serem biodegradáveis (CHAUBEY et al., 2021; HOSSAIN et al., 2021).

Em contrapartida, nos últimos anos, os produtos naturais surgiram como inibidores de corrosão econômicos e ecologicamente corretos e recebendo

grande atenção. Os extratos de plantas possuem vários compostos orgânicos que apresentam propriedades de inibição à corrosão, como compostos heterocíclicos com ligações duplas e triplas e alguns heteroátomos como os elementos O, N, P e S (ARTHUR et al., 2013; KHOSHANG e GHAFARINEJAD, 2022).

Na literatura já são relatados o uso de extratos das folhas, sementes, cerne, casca, raízes e frutos de plantas para inibir a corrosão metálica em meios ácidos. Vários extratos vegetais têm sido estudados como inibidores de corrosão em meio HCl, alguns deles são: *Terminalia arjuna* (HOSSAIN et al., 2022), *Garcinia livingstonei* (RATHOD, RAJAPPA e KITTUR, 2022), *Juglans regia L.* (SHAHMORADI, A. R. et al., 2021), *Rosa canina* (SANAEL et al., 2019), Erva-cidreira (ASADI et al., 2019), *Morus alba pendula* (JOKAR, FARAHANI e RAMEZANZADEH, 2016), *Rollinia occidentalis* (ALVAREZ et al., 2018).

A *Paullinia cupana*, conhecida popularmente como guaraná, é uma espécie pertencente à família *Sapindaceae*, consumida mundialmente em suplementos fitoterápicos e bebidas estimulantes (PORTELLA et al., 2013). A maior parte de sua produção comercial é de origem brasileira, correspondendo a 2732 toneladas em 2021. Os estados da Bahia e Amazonas respondem por mais de 90% da produção nacional, com 1831 e 643 toneladas, respectivamente (IBGE, 2022). Na literatura é relatada várias propriedades do guaraná como as atividades anticancerígena, antimicrobiana, energéticas, termogênicas e antioxidante (BASILE et al., 2005, YAMAGUTI-SASAKI et al., 2007; ANDERSEN e FOGH, 2001), propriedade relevante para o desenvolvimento de inibidores de corrosão.

Extratos vegetais derivados de espécies pertencente à família *Sapindaceae* já tiveram sua atividade anticorrosiva comprovada. O extrato de *Lecaniodiscus cupanioides* foi avaliado como inibidor de corrosão para aço carbono ao ataque de ácido clorídrico a 0,5 M, o extrato protegeu o metal com uma eficiência de 90% (JOSEPH, FAYOMI, ADENIGBA, 2017). Em outro estudo, o extrato de casca de lichia (*Litchi chinensis*) foi testado como inibidor de corrosão para aço carbono ao ataque de ácido sulfúrico a 0,5 M alcançando uma eficiência de inibição de 97,4% (SINGH, GUPTA e GUPTA, 2019).

Ainda usando extratos da mesma família, o extrato etanólico da castanha-da-índia foi testado como inibidor de corrosão do bronze em chuva ácida, no

estudo a eficiência de inibição alcançada foi de 94%, pela formação de um filme na superfície metálica adsorvido fisicamente (VARVARA et al., 2020). E recentemente, o extrato de sementes da *Aesculus Hippocastanum* foi usado como inibidor de corrosão para ligas de cobre submetidas a limpeza acida em plantas de dessalinização, nos testes o extrato atuou como um inibidor de corrosão do tipo misto, apresentando uma eficiência máxima de 96,1% (DEYAB, MMOHSEN e GUO, 2022).

Com base em estudos anteriores com extratos de espécie da família *Sapindaceae*, a busca de novos inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis e as propriedades antioxidantes do guaraná, o presente estudo propõe o uso do extrato etanólico de sementes e casquilho de guaraná (*Paullinia cupana*) como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido. Vale ressaltar que o casquilho de guaraná representa um resíduo da indústria alimentícia, a maior consumidora desse produto.

5.2 Metodologia

5.2.1 Extrato etanólico, substrato metálico e meio agressivo

Os grãos de *Paullinia cupana* (Figura 1.a), conhecida popularmente como guaraná, foram adquiridas no Mercado Municipal Adolfo Lisboa localizado em Marmato-AM. Os grãos foram levados em sacos plásticos para o Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), e posteriormente, eles passaram por um processo de separação para a obtenção do casquilho (Figura 1.b) e da semente (Figura 1.c).

Figura 1- (a) Grãos, (b) casquilhos e (c) sementes de *Paullinia cupana*.



Fonte: Autor (2023).

Os extratos etanólicos brutos foram obtidos por maceração em etanol, num percolador de vidro colocou-se 100 g de casquilho de guaraná e em outro percolador foram colocados 250 g de sementes de guaraná, com 2 litros de etanol cada um deles, ficando em repouso durante 7 dias, seguido de rota evaporação até a secagem total do solvente, esse processo foi repetido 3 vezes.

O extrato totalmente seco foi solubilizado nos meios agressivos e nas concentrações necessárias para realização do estudo. O meio agressivo utilizados neste estudo foi o ácido clorídrico (HCl), a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. O aço utilizado foi o aço carbono 1020 (CA50 e 8 mm de diâmetro), cuja composição é dada na Tabela 1, onde o elemento Ferro (Fe) entra no balanço de massa.

Tabela 1- Composição química do aço carbono 1020 (Fe= bal.).

Aço carbono 1020	Composição química (%)			
	C	Mn	P máx.	S máx.
	0,18-0,23	0,30-0,60	0,030	0,050

Onde: C- carbono; Mn- manganês; P- fósforo, S- enxofre.

Fonte: GERDAU – www.gerdau.com.br.

5.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi realizado com equipamento de modelo *IRAffinity-1* da *Shimadzu*, com faixa de comprimento de onda entre 4000 a 800 cm^{-1} , 64 scans,

a fim de identificar as ligações químicas presentes nos extratos de casquilho e semente de guaraná.

5.2.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/UV)

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos foram realizadas por CLAE/UV. Os espectros foram registrados com varredura UV a 290 nm. O sistema de cromatografia líquida utilizado foi da Shimadzu LC-20A, equipado com um amostrador automático (SIL-20A), um detector UV/VIS (SPD-20A) e uma coluna C18 Shim-pack (4,6 x 250 mm). Foi utilizado o *software* LC-Solution 1.0 para processamento dos dados.

As condições experimentais foram ajustadas para um fluxo de 0,6 mL/min, com um tempo de análise de 65 min, um volume de injeção de 20 µL e temperatura do forno de 33 °C, sendo a fase móvel constituída pelo ácido acético a 0,25% em água (A) versus metanol (B) a uma taxa de fluxo de 1,5 mL min⁻¹. As amostras e padrões analíticos foram eluídos de acordo com o gradiente de variação: de 0 a 15 minutos (7-25% B); 15 a 38 minutos (25-50% B); 38 a 58 minutos (50-85% B); 58 a 62 minutos (85-25% B); 62 a 80 minutos (25-7% B).

5.2.4 Testes eletroquímicos

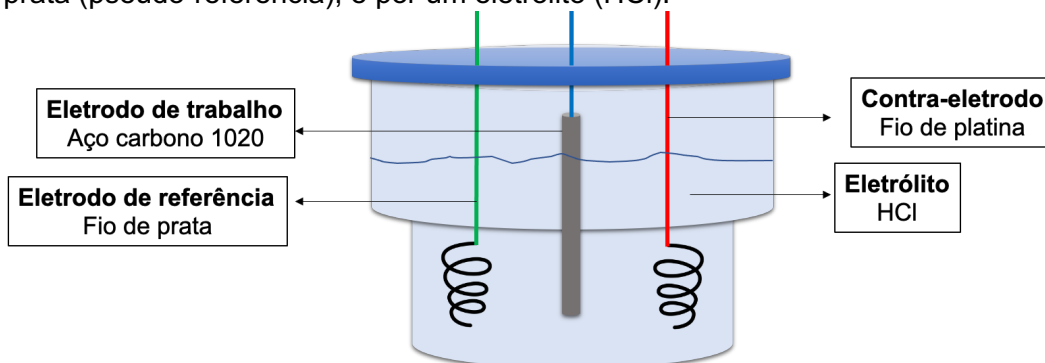
Os parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão foram realizados em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 302N, Metrohm (resolução igual a 30 fA; corrente limite de 2 A; potencial limite de 30 V), controlado pelo *software* NOVA v. 1.11, combinado a um módulo de impedância FRA32M.

A metodologia aplicada nos testes eletroquímicos objetivou a obtenção de dados de potencial, corrente e resistência para a determinação dos parâmetros relacionados à corrosão. As concentrações dos extratos utilizados nos testes foram de 100, 200, 400, 600 e 800 ppm, em meio ácido (HCl), inicialmente o sistema foi avaliado sem adição de extrato. O potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado por 900 s e entre a aplicação de cada técnica o eletrodo foi pré-condicionado em PCA por 30 s. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com um intervalo de frequência de 10 kHz-1Hz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude de 10 mV. Na polarização potenciodinâmica, a cobertura da região do Tafel as medidas de voltametria de

varredura linear foram realizadas numa faixa de -200 a +200 mV *versus* o PCA em cada situação, com varredura quase estacionária de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 2 ilustra os eletrodos e a cela eletroquímica utilizados no experimento. A cela eletroquímica não apresentava separador interno para eletrodos, foi confeccionada em vidro pirex e tampa em acrílico. Como eletrodos foram utilizados: aço-carbono 1020 (trabalho), platina (contra-eletrodo) e prata (pseudo-referência). O eletrodo de trabalho foi confeccionado de aço carbono 1020, da Gerdau. Para o isolamento da superfície lateral, este eletrodo foi isolado com fita elétrica de alta tensão e auto fusão, apresentando uma área exposta de $0,5523 \text{ cm}^2$. A área exposta de $0,5523 \text{ cm}^2$, foi polida com lixa d'água 100, 600 e 1200 *mesh*, consecutivamente, e, a cada análise realizada, a superfície do eletrodo foi polida com alumina.

Figura 2- Ilustração da cela eletroquímica utilizada nos testes de corrosão, composta por 3 eletrodos: aço-carbono 1020 (trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de prata (pseudo-referência); e por um eletrólito (HCl).



Fonte: Autor (2023).

5.2.5 Isotermas de adsorção

O processo de adsorção dos extratos de casquilho e semente de guaraná sobre a superfície do aço carbono 1020 foi avaliado por meio das isotermas de adsorção de *Langmuir*, *Temkin* e *Frumkin*, conforme as equações descritas no Quadro 1, com o objetivo de obter detalhes quanto a formação ou não de um filme de adsorção, além de dados termodinâmicos do processo, como a energia livre de adsorção.

Quadro 1- Equações e seus respectivos gráficos para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde θ = fração de recobrimento, C = concentração do extrato (ppm), K = constante de equilíbrio de adsorção e g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Isoterma	Equação	Gráfico
Langmuir	$\theta/(1-\theta) = KC$	$\theta/(1-\theta) \times C$
Temkin	$\log\theta/C = \log K + g\theta$	$\text{Log}\theta/C \times \theta$
Frumkin	$\text{Log}\theta/(1-\theta).C = \log K + g\theta$	$\text{Log}\theta/(1-\theta).C \times \theta$

Fonte: Adaptado de CARDOSO (2005).

A fração de recobrimento (θ) foi calculada a partir dos dados de inibição de corrosão por meio da extrapolação das curvas de Tafel, obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica. Com base nas equações das isotermas, pôde-se obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), que corresponde ao coeficiente angular da equação da reta da isoterma, o qual leva ao cálculo da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), de acordo com a Equação 1 (ASSIS et al., 2015),

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln 55,5 K \quad \text{Eq. 1}$$

neste caso R corresponde à constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}$), T à temperatura do sistema na escala Kelvin e o valor de 55,5 à concentração da água na solução em mol.L^{-1} .

5.3 Resultados e discussões

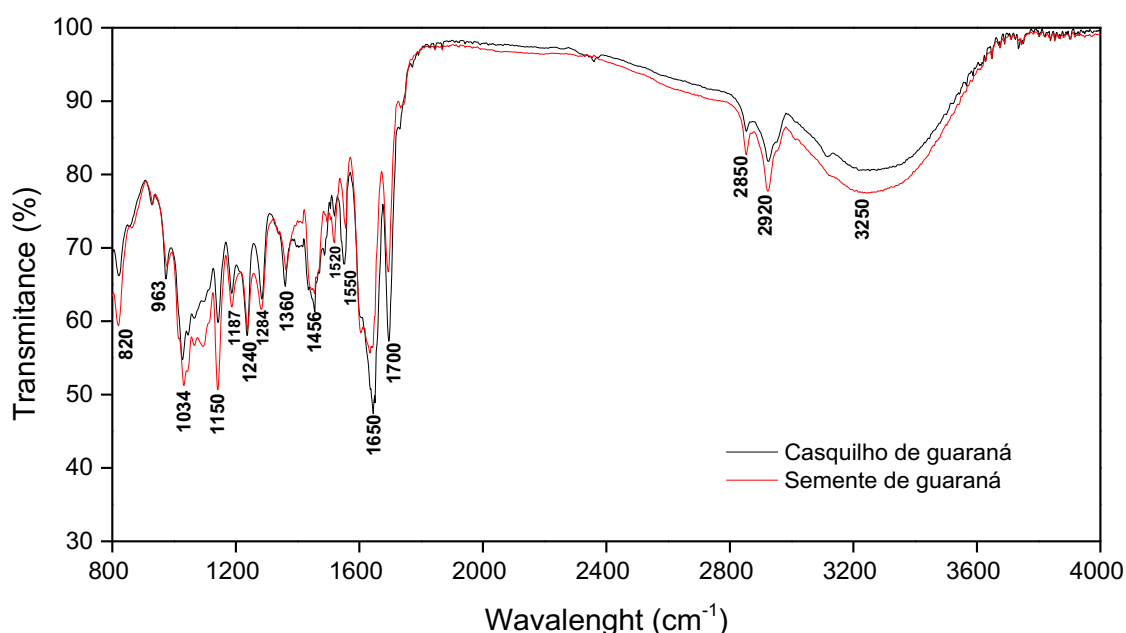
5.3.1 FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos extratos de casquilho e semente de guaraná são apresentados na Figura 3. Esses espectros revelaram similaridade entre os dois extratos em relação as frequências de alongamento e curvatura características para várias ligações.

Como mostrado na Figura 3, uma larga banda de estiramento em 3250 cm^{-1} é atribuída aos grupos O-H, fato que indica a presença de grupos hidroxilas (YOUNES, EL-MAGHRABI e ALI, 2017). Os picos localizados em 2920 e 2850 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação C-H (RAJKUMAR et al., 2019). O aparecimento de dois picos maiores em 1700 e 1650 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento da ligação do tipo C=C

(VARVARA et al., 2020), outros dois picos menores em 1550 e 1520 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de estiramento da ligação do tipo C=O (HADDADI et al., 2019; NOLTE, NOWACZYK E BRANDENBUSCH, 2022). Os picos de 1456 e 1360 cm^{-1} provavelmente estão relacionados as bandas de alongamento C-C em moléculas aromáticas. Já os picos que aparecem entre 1284 e 1150 cm^{-1} , estão relacionados à vibração de estiramento da ligação do tipo C-N (TAN et al., 2021; CHEN et al., 2020). Um pico mais expressivo na região de 1034 cm^{-1} foi atribuído ao alongamento da ligação de C-O (RANA et al., 2018). Os picos abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de estiramento C-H em grupos alifáticos e aromáticos (WANG et al., 2022).

Figura 3- Espectro de FTIR dos extratos de casquilho e semente de guaraná.



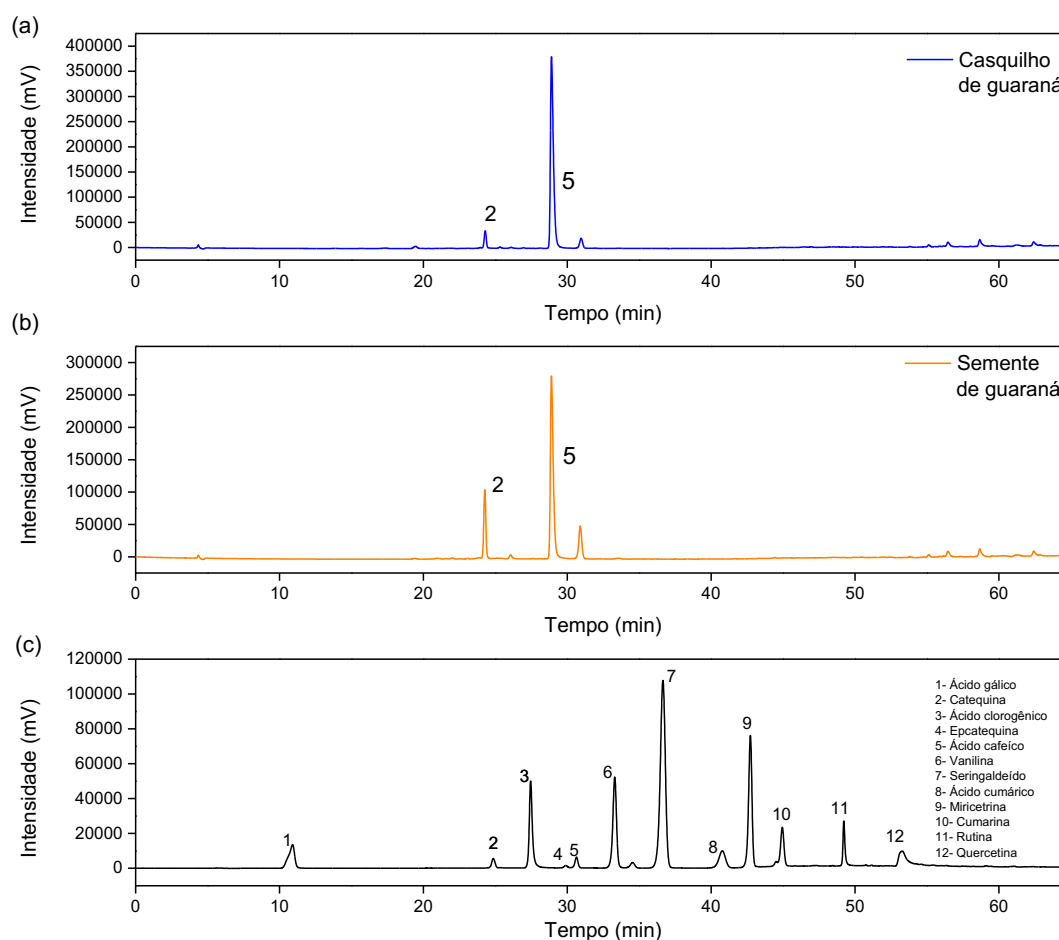
Fonte: Autor (2023).

Os resultados do FTIR (Figura 3) indicam que os extratos de casquilho e semente de guaraná podem ser usados como inibidor de corrosão. Isso ocorre porque os grupos funcionais presentes no casquilho e na semente são conhecidos por serem formadores de moléculas antioxidantes. Além disso, a presença de heteroátomos como O e N, anéis conjugados e grupos -OH garante o requisito básico na composição de um inibidor de corrosão.

5.3.2 CLAE/UV

A análise química dos extratos de casquilho e semente de guaraná pelo método de CLAE/UV apresentou alguns picos cromatográficos (Figuras 4.a e 4.b). Essa análise demonstrou a presença de compostos polifenólicos na composição dos extratos. Os picos cromatográficos foram identificados nos extratos na concentração de 1,0 mg/mL comparando os tempos de retenção dos compostos padrões (Figura 4.c), que foram 12 compostos (ácido gálico, catequina, ácido clorogênico, epicatequina, ácido cafeico, vanilina, seringaldeido, ácido cumárico, miricetrina, cumarina, rutina, quercetina).

Figura 4- Perfis cromatográficos dos extratos do (a) casquilho e (b) semente de guaraná; e (c) dos compostos padrões utilizados na análise por HPLC/UV com o comprimento de onda de 290 nm.



Fonte: Autor (2023).

De acordo com análises de CLAE/UV, os extratos de casquilho (Figura 4.a) e semente (Figura 4.b) de guaraná apresentaram 3 picos principais nas mesmas posições, juntamente com alguns pequenos picos após 55 min de

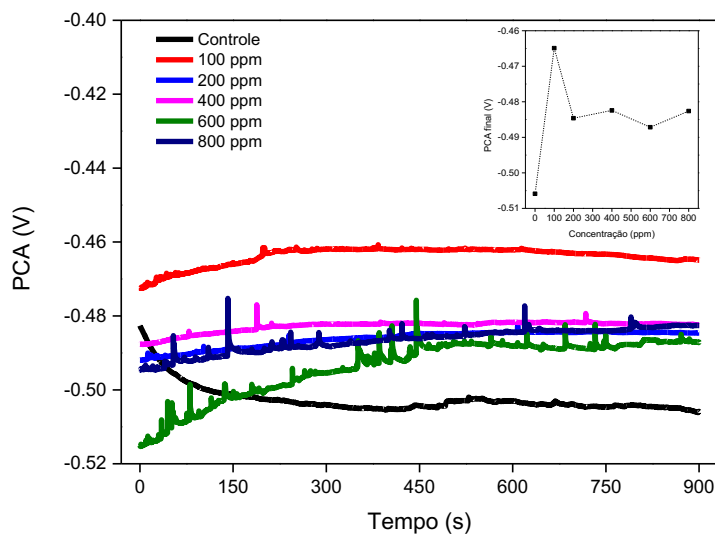
retenção pertencentes a constituintes menores. No primeiro pico das amostras no tempo de 24,23 min de retenção, o composto identificado foi a catequina nas concentrações de 1,205 e 1,259 ppm para o casquilha e a semente de guaraná, respectivamente. O segundo e terceiro picos das amostras nos tempos de retenção de 28,86 e 30,91 min, sendo o segundo mais representativo; pela curva dos compostos padrões não foi possível identificar e quantificar o ácido fenólico, porém eles se encontram muito próximos ao pico do ácido cafeico, composto característico amostras de sementes de guaraná nos estudos de Pateiro e colaboradores (2018), e Aguiar e colaboradores (2020). Outro aspecto que sugeria a presença do ácido cafeico nas amostras foi o aparecimento de picos característicos de grupos hidroxilas (OH) e de ligação do tipo C=O na análise por FTIR.

5.3.3 Potencial de circuito aberto (PCA)

A variação do potencial de circuito aberto do aço carbono 1020 em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em função da adição de extrato do casquilha e da semente de guaraná é mostrada nas Figuras 5 e 6, respectivamente. As figuras demonstram que em algumas das soluções testadas, os valores de PCA variam lentamente antes de atingir um valor de estado estacionário, sugerindo a interrupção da ativação da superfície do ferro e da dissolução do filme de óxido (DEHGHANI et al., 2019).

O comportamento do PCA no extrato do casquilha de guaraná no meio ácido pode ser observado na Figura 5. O PCA é deslocado positivamente em todas as concentrações estudadas, porém a variação do potencial não estava condicionada à concentração do extrato. No meio contendo 100 ppm, observou-se o maior deslocamento, neste caso de +41 mV.

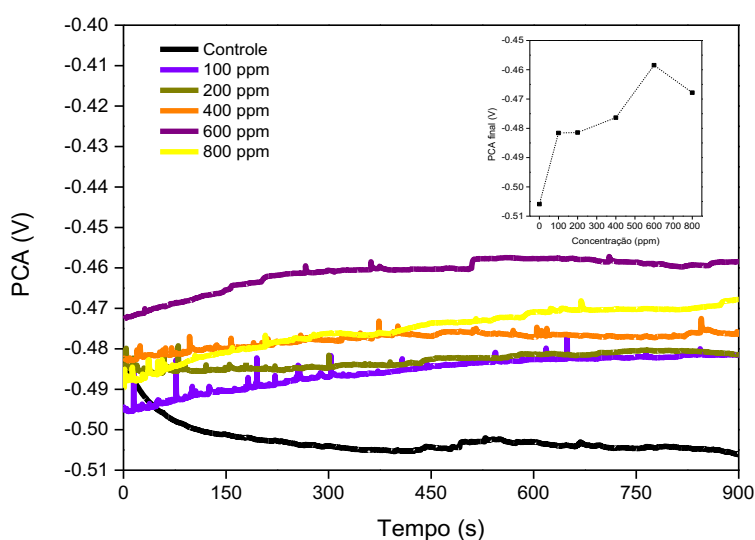
Figura 5- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 900 s e final para cada concentração, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença do extrato de casquilho de guaraná.



Fonte: Autor (2023).

As curvas de PCA no extrato de semente de guaraná no meio ácido pode ser observado na Figura 6. Esse estudo apresentou comportamento similar com o extrato de casquilho, os potenciais também foram deslocados no sentido positivo com a adição de extrato. Observou-se variação de PCA, sob efeito de concentração até 400 ppm, sendo que com 600 ppm de extrato, apresentou a maior variação, em torno de +47 mV.

Figura 6- Potencial de Circuito Aberto (PCA) do aço carbono 1020 durante 900 s e final para cada concentração, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná.



Fonte: Autor (2023).

5.3.4 Polarização potenciodinâmica

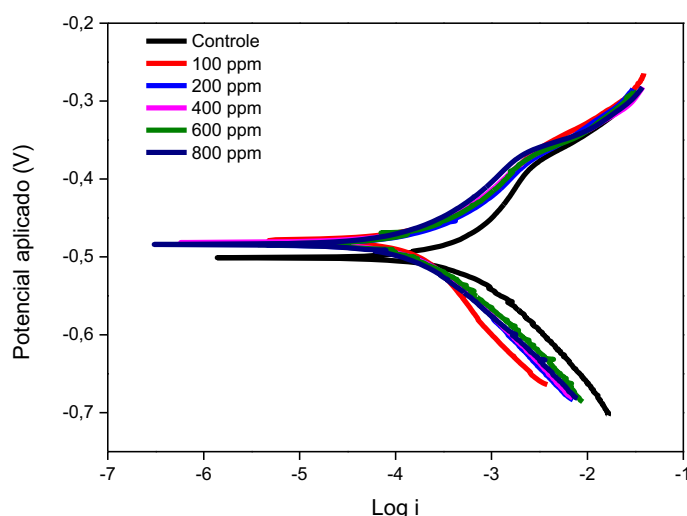
As curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas para entender o efeito da concentração dos extratos de casquilho e da semente de guaraná na proteção do aço carbono 1020 do ataque ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, HCl). Neste caso, os gráficos de polarização na ausência e na presença de diferentes concentrações dos extratos de casquilho e sementes de guaraná são mostrados nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Comparando a curva de polarização do controle, a densidade de corrente de corrosão do ânodo e do cátodo, observou-se inibição pela adição dos extratos utilizados no estudo.

Os parâmetros de corrosão, potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), inclinação de Tafel catódica (β_c) e inclinação de Tafel anódica (β_a), resistência a polarização (R_p), taxa de corrosão (T_c) e eficiência de inibição (η), são apresentados nas Tabelas 2 (extrato de casquilho de guaraná) e 3 (extrato de semente de guaraná). A eficiência de inibição (η) foi calculada através da Equação 2,

$$\eta(\%) = \frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

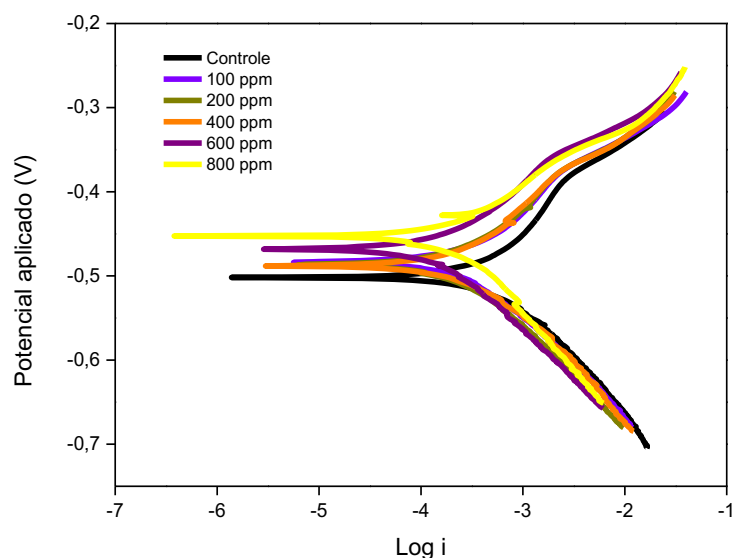
onde T_c^0 e T_c representam a taxa de corrosão na ausência e na presença de extrato nas diferentes concentrações, respectivamente.

Figura 7- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença do extrato de casquilho de guaraná.



Fonte: Autor (2023).

Figura 8- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 2- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (branco) e na presença do extrato do casquilho guaraná.

Concentração (ppm)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
0	1355	-502,46	0,120	0,191	46,96	15,74	-
100	660,72	-478,64	0,351	0,099	100,98	7,67	51,27
200	510,22	-484,48	0,164	0,095	102,33	5,92	62,38
400	432,56	-481,50	0,146	0,094	114,61	5,02	68,10
600	410,54	-484,46	0,118	0,093	110,11	4,77	69,69
800	344,06	-484,05	0,121	0,098	136,81	3,99	74,65

Fonte: Autor (2023).

Tabela 3- Parâmetros de corrosão a partir do método de extrapolação das curvas de Tafel por meio da polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020, em solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná.

Concentração (ppm)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
0	1355	-502,46	0,120	0,191	46,96	15,74	-
100	992,54	-486,76	0,201	0,139	71,63	11,53	26,74
200	659,94	-488,01	0,147	0,121	87,42	7,63	51,52
400	573,46	-484,33	0,148	0,110	95,70	6,66	57,68
600	452,29	-469,23	0,160	0,109	123,83	5,26	66,58
800	407,30	-470,37	0,120	0,084	105,6	4,73	69,94

Fonte: Autor (2023).

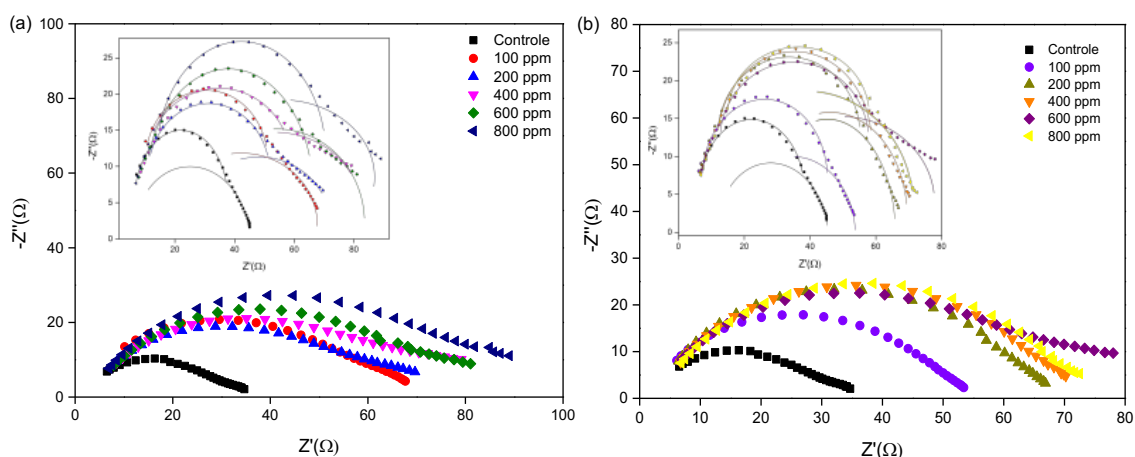
De acordo com os dados das Figuras 7 e 8, outro ponto a ser observado nos gráficos que a forma de todas as curvas de polarização não é alterada, este fato significa que o mecanismo de corrosão é o mesmo. Com o aumento das concentrações de extrato, o potencial de corrosão (E_{corr}) não tem mudanças significativas e a densidade de corrosão (j_{corr}) é menor (Tabelas 2 e 3). Na literatura é comum classificar o tipo de inibidor a partir da variação de E_{corr} , acima de 85 mV é definido como um inibidor anódico ou catódico, caso contrário, é um inibidor misto de corrosão (BOURAZMI et al., 2018; BIDI et al., 2020). Conforme as Tabelas 2 e 3 essa alteração de potencial foi inferior a 85 mV, com o extrato de casquilho foi de +18,41 mV e com extrato de semente foi de +32,09 mV, caracterizando-os com inibidores do tipo misto.

Em relação a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, constatou-se uma diminuição com o aumento da concentração dos extratos estudados. Nos meios com concentração de 800 ppm, as eficiências de inibição atingem 74,65 e 69,94 %, para o casquilho e a semente de guaraná, respectivamente.

5.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os resultados da EIE obtidas para o aço carbono 1020 em HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e na presença de diferentes concentrações de extrato de casquilho e semente de guaraná são mostrados nas Figura 9a e 9b, respectivamente.

Figura 9- Gráfico de *Nyquist* do aço carbono 1020, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença dos extratos de (a) casquilho e (b) semente de guaraná.

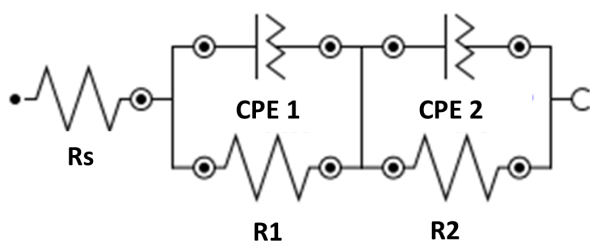


Fonte: Autor (2023).

Nos gráficos de *Nyquist* aparecem dois semicírculos em cada curva, na presença dos extratos de casquilho (Figura 9.a) e semente (Figura 9.b) de guaraná, devido à reação de transferência de carga da dupla camada elétrica formada na interface entre a superfície metálica e o meio corrosivo. Notou-se também um aumento do diâmetro do arco capacitivo, também relacionado a resistência à transferência de carga (R_{ct}) e o seu aumento indica uma maior proteção na superfície do eletrodo devido à adsorção das moléculas do inibidor na superfície do mesmo, retardando o processo corrosivo (MORLIDGE et al., 1999; LIU et al., 2017; PONZIO et al., 2019).

O modelo de circuito elétrico equivalente que apresentou melhor ajuste às características dos espectros resultantes dos dois extratos é demonstrado na Figura 10, onde a resistência da solução é representada por R_s , os componentes CPE1 e R1 referem-se à capacitância do filme e resistência aos processos de transferência de carga através do filme formado na superfície, respectivamente, já os elementos CPE2 e R2 são associados com a capacitância e a resistência relativa aos fenômenos na interface metal/eletrólito na base dos defeitos do filme superficial (RESENDE, et al., 2018).

Figura 10- Circuito equivalente utilizado para ajustar as impedâncias para o aço carbono 1020 em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e na presença de diversas concentrações dos extratos de casquilho e semente de guaraná.



Fonte: Autor (2023).

Os parâmetros da EIE calculados a partir do circuito equivalente são mostrados nas Tabelas 5 e 6, o valor do qui-quadrado (χ^2) na ordem de 10^{-5} a 10^{-2} confirma a validade do modelo e a qualidade do ajuste (MOBIN e RIZVI, 2017). A R_{ct} foi calculada pelo somatório das resistências obtidas em cada arco capacitivo ($R_{ct} = R_1 + R_2$). A eficiência de inibição com base no estudo de impedância pode ser calculada usando a Equação 3.

$$\eta\% = \frac{Rct_x - Rct_0}{Rct_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3}$$

onde Rct_x e Rct_0 representam as resistências a transferência de carga na presença e na ausência dos extratos estudados, respectivamente. Além da resistência, outro parâmetro que representa a interface de corrosão é a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), resultante de íons e moléculas de água adsorvidos devido à diferença de potencial entre o eletrodo em corrosão e a solução (ou eletrólito) (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015). A Cdl pode ser calculada com base na Equação 4.

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_p^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 4}$$

onde Y_0 representa os valores do CPE (S), R_p a resistência de transferência de carga (Ω) e n representa o índice que mede a perfeição do elemento CPE, podendo este variar de 0 a 1.

Tabela 5- Parâmetros da impedância para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato de casquilho de guaraná.

Concentração (ppm)	Rs (Ω)	R1 (Ω)	CPE1			R2 (Ω)	CPE2			Rct (Ω)	x ²	η (%)
			Y0 (mS)	Cdl (mF)	N		Y0 (mS)	Cdl (mF)	N			
0	1,77	36,96	0,46	1,02	0,830	7,45	31,31	76,31	0,720	44,41	1,2.10 ⁻³	-
100	0,79	24,58	14,5	121,35	0,533	47,65	0,33	0,81	0,820	72,23	7,48.10 ⁻⁴	62,64
200	1,42	39,57	13,08	206,01	0,461	39,20	0,65	1,64	0,806	78,77	2,21.10 ⁻⁴	77,37
400	1,43	55,59	13,29	301,44	0,432	42,22	0,78	2,04	0,802	97,81	3,18.10 ⁻⁴	120,24
600	3,02	66,93	0,84	3,17	0,752	18,37	53,09	112,08	0,814	85,30	2,58.10 ⁻³	92,07
800	3,03	69,95	0,94	3,12	0,777	35,64	38,38	330,19	0,560	105,59	6,63.10 ⁻³	137,76

Fonte: Autor (2023).

Tabela 6- Parâmetros da impedância para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença de diversas concentrações do extrato de semente de guaraná.

Concentração (ppm)	Rs (Ω)	R1 (Ω)	CPE1			R2(Ω)	CPE2			Rct (Ω)	x ²	η (%)
			Y0 (mS)	Cdl (mF)	N		Y0 (mS)	Cdl (mF)	N			
0	1,77	36,96	0,46	1,02	0,830	7,45	31,31	76,31	0,720	44,41	1,2.10 ⁻³	-
100	1,94	45,23	0,61	1,48	0,819	7,75	51,03	135,69	0,698	52,98	4,53.10 ⁻³	19,30
200	3,09	59,48	0,63	1,54	0,827	6,12	93,23	153,30	0,829	65,60	7,71.10 ⁻³	47,71
400	3,32	10,15	152,3	475,55	0,677	63,61	0,73	2,01	0,808	73,76	8,38.10 ⁻³	66,09
600	2,59	4,08	283,9	284,58	0,999	65,59	0,86	2,69	0,785	69,67	1,23.10 ⁻²	56,88
800	3,32	5,99	332,05	337,66	0,994	68,18	0,88	2,84	0,781	74,17	1,16.10 ⁻²	67,02

Fonte: Autor (2023).

Nas Tabelas 5 e 6 estão tabulados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste do circuito elétrico equivalente. Observa-se um aumento da resistência de transferência de carga mediante maiores concentrações dos extratos, ambos proporcionam a formação de maiores arcos capacitivos em comparação com o controle. Nesse sentido, observou-se na concentração de 800 ppm, a promoção da atividade inibidora, devido aos valores de Rct terem elevados de 44,41 Ω para 105,59 Ω com o extrato de casquilho de guaraná, e para 74,17 Ω como extrato de semente de guaraná. Observa-se também que a solução se torna mais resistiva nessa concentração, pois os novos valores de Rs são maiores quando comparados ao sistema na ausência dos extratos. Outro aspecto relevante é a alteração dos valores representativos de Cdl, fenômeno associado a uma modificação da estrutura na dupla camada elétrica, bem como uma alteração na constante dielétrica (PRADITYANA et al., 2019; PERES et al., 2019).

Em termos de eficiência de inibição, considerando os valores dispostos nas Tabelas 5 e 6, nesse ensaio de EIE, o extrato do casquilho apresentou uma maior eficiência em comparação ao extrato da semente, fato também ocorrido nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

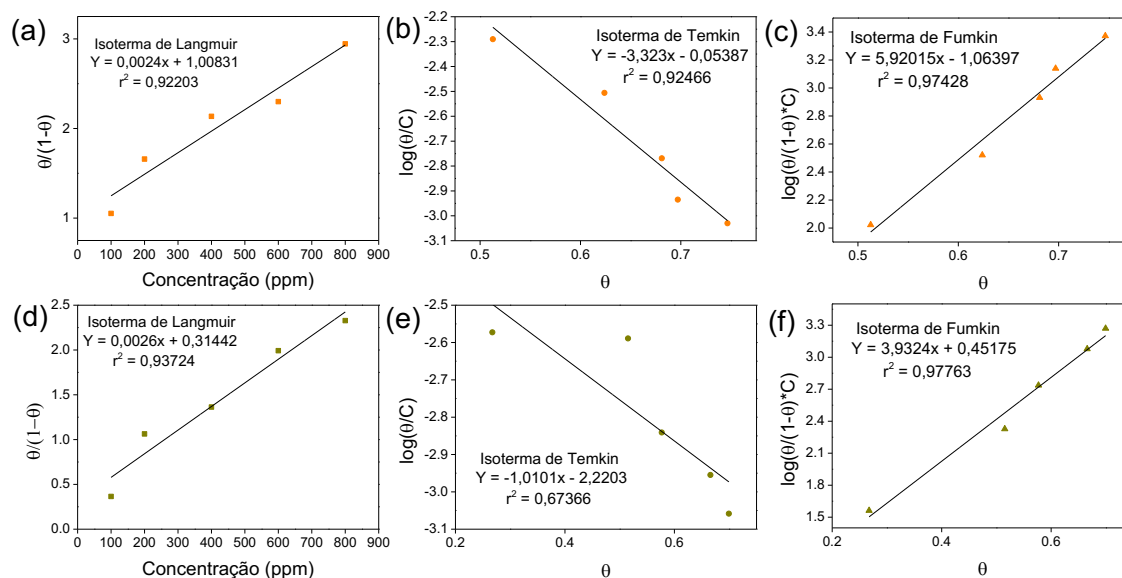
5.3.6 Isotermas de adsorção

A eficiência de um inibidor de corrosão bem-sucedido depende principalmente de sua tendência de adsorção na superfície metálica. Portanto, isotermas de adsorção podem fornecer informações importantes sobre a

interação de inibidores e sítios ativos correspondentes na superfície do metal (KHAN et al., 2017). Porém, vários fatores afetam a adsorção do inibidor em superfícies metálicas, como modo de adsorção, temperatura, características físicas e químicas do inibidor utilizado, tipo de eletrólito aplicado e a natureza dos metais (LEVAN, 2012; BIDI et al., 2020).

Com base nos dados de eficiência anticorrosiva gerados pelo tratamento das curvas de Tafel, dos extratos de casquilho e semente de guaraná, através do ensaio de polarização potenciodinâmica, foram obtidos valores de grau de recobrimento superficial (θ) para a realização das simulações de isotermas. Neste estudo, foram utilizados 3 modelos de isotermas, *Langmiur* (Figuras 11.a e 11.d), *Temkin* (Figuras 11.b e 11.e) e *Frumkin* (Figuras 11.c e 11.f).

Figura 11- Isotermas de adsorção do aço carbono 1020 na presença dos extratos do casquilho de guaraná (*Langmiur* (a), *Temkin* (b) e *Frumkin* (c)) e da semente de guaraná (*Langmiur* (d), *Temkin* (e) e *Frumkin* (f)); em meio ácido com HCl a 0,5 mol.L⁻¹.



Fonte: Autor (2023).

Dos modelos de adsorção simulados, para os dois extratos, o modelo de *Frumkin* se mostrou mais adequado devido à obtenção do melhor coeficiente de correlação linear (Tabela 7). O modelo correlaciona o $\log(\theta/(1-\theta)*C)$ versus o valor do grau de recobrimento (θ).

Tabela 7- Valores dos coeficientes de determinação (r^2), angular (A) e linear (B) obtidos a partir das isotermas traçadas com os valores de inibição à corrosão do aço carbono 1020, dos extratos de casquilho e semente de guaraná, em meio ácido com HCl a 0,5 mol.L⁻¹.

Extrato	Isoterma	Coeficientes		
		r^2	A	B
Casquilho de guaraná	Langmuir	0,92203	0,0024	1,00831
	Temkin	0,92468	-3,2300	-0,05387
	Frumkin	0,97428	5,9201	-1,06397
Semente de guaraná	Langmuir	0,93724	0,0026	0,31442
	Temkin	0,67366	-1,0101	-2,2203
	Frumkin	0,97763	3,9324	0,45175

Fonte: Autor (2023).

Os valores positivos de coeficientes angulares de 5,9201 e 3,9324 para o casquilho e a semente de guaraná, respectivamente, na isoterma de *Frumkin*, representa a existência de interação lateral atrativa entre as moléculas do adsorbato e adsorvente (SANTOS e CARDOSO, 2019; NAITO et al., 2018).

A energia livre do processo de adsorção (ΔG_{ads}), calculada por intermédio da Equação 1, obtida para o casquilho de guaraná foi de -14,35 KJ/mol e para a semente de guaraná foi de -13,34 KJ/mol. Vale ressaltar que na Eq. 1, K_{Ads} é a constante de adsorção do inibidor na superfície do aço, obtida a partir do coeficiente angular da isoterma de *Frumkin* (Figuras 11.c e 11.f).

Sabe-se que os valores da energia livre em torno de -20 kJ/mol ou menos são considerados como um processo de adsorção física (uma interação eletrostática entre o inibidor carregado e a superfície do metal carregado), enquanto aqueles em torno de -40 kJ/mol ou mais estão associados a um processo de adsorção química (envolve a transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas inibidoras e a superfície do metal, resultando em uma ligação covalente coordenada) (BAYOL et al., 2008; KHAN et al., 2017). Assim, pelos valores obtidos ΔG_{ads} , pode-se afirmar que o processo de adsorção dos extratos de casquilho e semente de guaraná com o aço carbono no meio ácido, trata-se de um processo de espontâneo e de fisissorção.

5.4 Considerações Finais

Neste estudo, empregamos os extratos de casquilho e semente de guaraná como um inibidor ambientalmente amigável em meio ácido. Os

resultados obtidos das análises FTIR e CLAE/UV confirmaram a presença de muitos grupos funcionais, heteroátomos e compostos antioxidantes, como a catequina, nos extratos de casquilho e semente de guaraná em quantidades semelhantes.

Os resultados experimentais revelaram que a eficiência de inibição dos dois extratos aumentou com a adição da concentração de inibidor. No método de PCA, a adição de ambos provocou deslocamento de potencial no sentido positivo de aproximadamente 40 mV. A partir das medidas de polarização, as eficiências de inibição máximas de 74,65 e 69,94 % foram alcançadas para os extratos de casquilho e semente, respectivamente, para concentração de inibidor de 800 ppm. No ensaio de EIE, a adição dos extratos promoveu um aumento dos valores de resistência à transferência de carga, que está intimamente ligada a reação na dupla camada elétrica formada na interface entre a superfície metálica e o meio corrosivo, esse aumento de resistência indicou uma maior proteção na superfície do aço carbono 1020.

Os inibidores de corrosão preparados a partir dos grãos de guaraná exibiram vantagens como o aumento da resistência à transferência de carga, deslocamento de potencial e diminuição de parâmetros relacionados à corrosão, embora os dois tenham apresentado essas vantagens, o extrato do casquilho demonstrou uma melhor performance como inibidor de corrosão, algo muito relevante do ponto de vista de “inibidores verdes”, por se tratar da aplicação de um resíduo da indústria alimentícia como inibidor de corrosão.

CONCLUSÃO

A corrosão em materiais metálicos e ligas, apesar de ser um processo termodinamicamente espontâneo, provoca sérios danos ao meio ambiente, além de grandes prejuízos financeiros. A forma mais prática de sanar esse problema é a utilização de um inibidor de corrosão como prevenção para retardar o processo corrosivo. A maioria dos inibidores de corrosão convencionais são de produtos químicos sintéticos, caros e perigosos para o meio ambiente. Nesse contexto, a utilização de extratos vegetais como inibidores verdes de corrosão tem sido extensamente relatada na literatura como alternativa aos inibidores de corrosão convencionais, essa aplicação é uma tendência natural pela busca de materiais em processos que impactem minimamente o meio ambiente.

Nesse trabalho foram desenvolvidos tanto estudos teóricos, por meio da prospecção científica e tecnológica, quanto aplicação prática através do desenvolvimento de inibidores verdes de corrosão derivados de extratos vegetais de 3 espécies diferentes: *Eucalyptus globulus* Labill, *Sargassum vulgare* e *Paullinia cupana*.

Na prospecção científica e tecnológica, no Capítulo 2, constatou-se que maior parte dos extratos são preparados a partir de folhas, principalmente para inibição da corrosão no aço carbono em meio ácido. Nesses estudos esses extratos apresentam excelentes eficiências de inibição em temperatura ambiente, com percentuais acima de 80% da taxa de corrosão. Esses resultados estão associados ao efeito sinérgico decorrente da presença de fitoquímicos, conhecidos como substâncias atóxicas.

As folhas do *Eucalyptus globulus* Labill, que são um resíduo na indústria madeireira, após a colheita da madeira em plantações florestais, utilizadas para o preparo do extrato, avaliado no Capítulo 3. Por meio do estudo, pode-se vislumbrar a aplicação do seu extrato como um potencial inibidor de corrosão em meio salino, comprovado através da diminuição dos parâmetros de corrosão nos meios que continha adições de extrato, apresentado uma eficiência de 80,04% na diminuição da taxa de corrosão.

O extrato da alga *Sargassum vulgare*, investigado no Capítulo 4, foi testado como inibidor de corrosão em diferentes meios agressivos. A presença do extrato provocou a diminuição dos parâmetros de corrosão apresentando

eficiências máximas de 89,97% e 62,54% para os meios salino e ácido, respectivamente. Esses resultados mostram uma nova perspectiva para uso desse material que, por muitas vezes, se acumula em grandes volumes de algas mortas nas orlas marítimas, as quais são futuramente descartadas como resíduos.

Os dois extratos de casquilho e semente, preparados a partir dos grãos do guaraná (*Paullinia cupana*), examinados no Capítulo 5, atuaram como inibidores de corrosão em meio ácido preparados a partir dos grãos de guaraná. As eficiências de inibição máximas alcançadas foram de 74,65 e 69,94 % da diminuição da taxa de corrosão, para os extratos de casquilho e semente, respectivamente. Desse modo, o extrato do casquilho demonstrou uma melhor performance, fato muito vantajoso no que tange o desenvolvimento de novos inibidores verdes, por se tratar da aplicação de um resíduo da indústria alimentícia para utilização como um novo produto.

Diante do exposto, a ótima performance dos extratos pesquisados nesse trabalho como inibidores de corrosão destaca-se por utilizar materiais que seriam descartados. Desse modo, os extratos utilizados classificam-se como não tóxicos, baratos, disponíveis na natureza em abundância e de fácil extração, evidenciando o enorme potencial desses insumos para atuar como inibidores verdes de corrosão ambientalmente amigáveis em substituição dos inibidores de corrosão convencionais.

REFERÊNCIAS

ABBA, B. N. et al. Use of *Endostemon tereticaulis* (Pear.) M. Ashby and *Hyptis spicigera* Lam. Plant Extracts as Corrosion Green Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical and Surface Morphological Studies. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 57, n. 3, p. 619-633, 2021.

ABBOUD, Y. et al. 2, 3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. **Materials chemistry and physics**, v. 105, n. 1, p. 1-5, 2007.

ABBOUD, Y. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by *Bifurcaria bifurcata* extract. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, n. 7, p. 788-800, 2009.

ABOUT, S. et al. *Ceratonia Siliqua* L seeds extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl: Characterization, electrochemical, surface analysis, and theoretical studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1240, p. 130611, 2021.

ABOUT, S. Green inhibitors to reduce the corrosion damage. In: **Corrosion**. IntechOpen, 2020.

ABD EL-LATEEF, H. M.; ALNAJJAR, A. O. Enhanced the protection capacity of poly (o-toluidine) by synergism with zinc or lanthanum additives at C-steel/HCl interface: A combined DFT, molecular dynamic simulations and experimental methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 303, p. 112641, 2020.

ABDELAZIZ, S. et al. Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Arbutus unedo* L. plant: an experimental and computational approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 619, p. 126496, 2021.

AGARWAL P.; LANDOLT, D. Effect of anions on the efficiency of aromatic carboxylic acid corrosion inhibitors in near neutral media: experimental investigation and theoretical modeling. **Corros. Sci.**, v. 40, p. 673–691, 1998.

Agência Sistema FIEP. Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados. Março, 2019. Disponível em: <<https://agenciafiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/>> Acesso em: 17 de set. de 2021.

AGUIAR, B. A. A. et al. Chemical analysis of the semipurified extract of *Paullinia cupana* and evaluation of in vitro inhibitory effects against *Helicobacter pylori*. **Natural product research**, v. 34, n. 16, p. 2332-2335, 2020.

AHMED, R. K.; ZHANG, S. Atriplex leucoclada extract: A promising eco-friendly anticorrosive agent for copper in aqueous media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 99, p. 334-343, 2021.

AJILA, C. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. **Food chemistry**, v. 105, n. 3, p. 982-988, 2007.

AL BACHA, S. et al. Corrosion of pure and milled Mg17Al12 in "model" seawater solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 32, p. 15805-15813, 2020.

AL-AKHRAS, Nabil; MASHAQBEH, Yousef. Potential use of eucalyptus leaves as green corrosion inhibitor of steel reinforcement. **Journal of Building Engineering**, v. 35, p. 101848, 2021.

AL-JANABI, Y. T. An overview of corrosion in oil and gas industry: upstream, midstream, and downstream sectors. **Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry**, p. 1-39, 2020.

ALIBAKHSHI, E. et al. Corrosion inhibitor release from Zn-Al-[PO₄]-[CO₃] layered double hydroxide nanoparticles. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, v. 9, n. 4, p. 233-248, 2016.

ALIBAKHSHI, E. et al. Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 185-198, 2018.

ALMADA, C. H. B. A. et al. Aspectos populacionais de sargassum vulgare agardh (ochrophyta, fucales) na ponta do Arpoador-Rio de Janeiro. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 2, p. 10, 2008.

ALMAS, I. et al. Chemical composition of essential oils from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus maculata* grown in Tanzania. **Scientific African**, v. 12, p. e00758, 2021.

ALREFAEE, S. H. et al. Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114666, 2021.

ALSALHI, Mohamad S. et al. Characterization of plants and seaweeds based corrosion inhibitors against microbially influenced corrosion in a cooling tower water environment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 104513, 2023.

ALVAREZ, P. E. et al. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 58, p. 92-99, 2018.

ANDERSEN, T.; FOGH, J. Weight loss and delayed gastric emptying following a South American herbal preparation in overweight patients. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 14, n. 3, p. 243-250, 2001.

ARIBO, S. et al. Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 24, p. 34-38, 2017.

ARTHUR, D. E. et al. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2013.

ASADI, N. et al. Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 252-272, 2019.

ASIPITA, S. A. et al. Green Bambusa Arundinacea leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 67, p. 139-146, 2014.

ASSIS, B. VR et al. Efeito inibitório do extrato de Piper nigrum L. sobre a corrosão do aço carbono em meio ácido. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1830-1840, 2015.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM G1-90 (1999) e1-Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 1999.

ASWORTH, V. et al. A Short Introduction to Corrosion and its Control Corrosion of Metals and its Prevention. **Corrosion & Protection/BM.**, 2012.

BARRETO, L. S. 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, 2017.

BARROS, L. B. et al. The Inhibitory Action of Aniba Canelilla (HBK) Mez. Extracts on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid medium. **Materials Research**, v. 21, 2018.

BASHIR, S.; SINGH, G.; KUMAR, A. Shatavari (*Asparagus Racemosus*) as green corrosion inhibitor of aluminium in acidic medium. **J Mater Environ Sci**, v. 8, n. 12, p. 4284-4291, 2017.

BASILE, A. et al. Antibacterial and antioxidant activities of ethanol extract from *Paullinia cupana* Mart. **Journal of ethnopharmacology**, v. 102, n. 1, p. 32-36, 2005.

BAYOL, E. et al. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 12, p. 2236-2243, 2008.

BELHACHEMI, Asma; MAATOUG, M.'hamed; CANELA-GARAYOA, Ramon. GC-MS and GC-FID analyses of the essential oil of *Eucalyptus camaldulensis* grown under greenhouses differentiated by the LDPE cover-films. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114606, 2022.

BENABBOUHA, T. et al. Red Algae *Halopitys Incurvus* extract as a green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 3, p. 1-9, 2018.

BENARIOUA, M. et al. Mild steel corrosion inhibition by Parsley (*Petroselinum Sativum*) extract in acidic media. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 28, n. 2, p. 155-159, 2019.

BERLIM, L. S. et al. Photophysical properties of flavonoids extracted from *Syngonanthus nitens*, the golden grass. **Journal of Luminescence**, v. 194, p. 394-400, 2018.

BERTLEFF-ZIESCHANG, N. et al. Biofunctional metal–phenolic films from dietary flavonoids. **Chemical Communications**, v. 53, n. 6, p. 1068-1071, 2017.

BHAWSAR, J.; JAIN, P. K.; JAIN, P. Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 769-775, 2015.

BIDI, M. A.; AZADI, M.; RASSOULI, M. A new green inhibitor for lowering the corrosion rate of carbon steel in 1 M HCl solution: Hyalomma tick extract. **Materials today communications**, v. 24, p. 100996, 2020.

BORISOVA, D.; MÖHWALD, Helmut; SHCHUKIN, Dmitry G. Influence of embedded nanocontainers on the efficiency of active anticorrosive coatings for aluminum alloys part II: influence of nanocontainer position. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 1, p. 80-87, 2013.

BOURAZMI, H. et al. Methanolic extract of salvia officinalis plant as a green inhibitor for the corrosion of carbon steel in 1 M HCl. **J. Mat. Environ. Sci**, v. 9, p. 928-938, 2018.

BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2020. 817 p.

CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química nova**, v. 28, n. 5, p. 756-760, 2005.

CHAUBEY, N. et al. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114385, 2021.

CHEN, S. et al. Magnolia grandiflora leaves extract as a novel environmentally friendly inhibitor for Q235 steel corrosion in 1 M HCl: Combining experimental and theoretical researches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, p. 113312, 2020.

CHEN, Y. et al. Influence of H₂S interaction with prestrain on the mechanical properties of high-strength X80 steel. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 24, p. 10412-10420, 2016.

COSTA, M. A. J. L. et al. Optimization of Espresso Spent Ground Coffee Waste Extract Preparation and the Influence of its Chemical Composition as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium. **Materials Research**, v. 23, 2020.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. **Developments in corrosion protection**, v. 16, p. 365-378, 2014.

DAVIS, J. R. (Ed.). **Corrosion: Understanding the basics**. Asm International, 2000.

DEAN JR, S. W. et al. Inhibitor types. **Materials performance**, v. 20, n. 12, p. 47-51, 1981.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão acadêmica**, v. 5, n. 1, 2004.

DEHGHANI, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. Green Eucalyptus leaf extract: a potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel. **Bioelectrochemistry**, v. 130, p. 107339, 2019.

DERWENT INNOVATIONS INDEX, via Periódicos CAPES. 2021. Disponível em: <<https://www-webofscience.ez9.periodicos.capes.gov.br/wos/diidx/basic-search>> Acesso em: 12 jul. 2018.

DESAI, P. S. et al. Anticorrosive properties of Eucalyptus (Nilgiris) leaves extract on 2S grade aluminium in acid solutions. **Applied Surface Science Advances**, v. 16, p. 100414, 2023.

DEYAB, M. A.; MOHSEN, Q.; GUO, Lei. Aesculus hippocastanum seeds extract as eco-friendly corrosion inhibitor for desalination plants: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 361, p. 119594, 2022.

DHOUBI, I. et al. A study of the anti-corrosive effects of essential oils of rosemary and myrtle for copper corrosion in chloride media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 102961, 2021.

DOROSHENKO, Irina; POGORELOV, Valeriy; SABLINSKAS, Valdas. Infrared absorption spectra of monohydric alcohols. **Dataset Papers in Chemistry**, v. 2013, 2012.

EL FAYDY, M. et al. Anticorrosion potential of some 5-amino-8-hydroxyquinolines derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution: gravimetric, electrochemical, surface morphological, UV–visible, DFT and Monte Carlo simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 1014-1027, 2017.

EL IBRAHIMI, B.; JMIAI, A.; BAZZI, L.; EL ISSAMI, S. (in press). Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

EL MOUDEN, O. Id et al. Zygophyllum qatarense extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Applied Journal of Environmental Engineering Science**, v. 7, n. 1, p. 7-1 (2021) 114-124, 2021.

ELABBASY, H. M.; ZIDAN, S. M.; EL-AZIZ, A. F. S. Inhibitive behavior of Ambrosia Maritima extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl. **Zaštita materijala**, v. 60, n. 2, p. 129-146, 2019.

ELBASUNEY, S. et al. The significant role of stabilized colloidal ZrO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100242, 2019.

ELMSELLEM, H. et al. Anti-corrosive properties and quantum chemical study of (E)-4-methoxy-N-(methoxybenzylidene) aniline and (E)-N-(4-methoxybenzylidene)-4-nitroaniline coating on mild steel in molar hydrochloric. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 9, n. 9, p. 5328-5351, 2014.

EZEOKONKWO, M. A. et al. Green Inhibitor for Aluminium and Mild Steel in Acidic Media: A Case Study of Exudates of Eucalyptus Citriodora. **International Journal of Chemical Science**, v. 10, n. 3, p. 1365-1373, 2012.

FAN, W. et al. Cooperative self-healing performance of shape memory polyurethane and Alodine-containing microcapsules. **RSC advances**, v. 7, n. 74, p. 46778-46787, 2017.

FARAJ, L.; KHAN, G. M. Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes-A. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 10, p. 6120-6134, 2015.

FARHADIAN, A. et al. A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures. **Corrosion Science**, v. 175, p. 108871, 2020.

FAYOMI, O. S. I.; AKANDE, I. G.; ODIGIE, S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2019. p. 022037.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, n. 5, v. 4, p. 746-758, 2013.

FENG, Lijuan; YANG, Huaiyu; WANG, Fuhui. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca (OH) 2 solution. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 427-436, 2011.

FINK, J. K. Corrosion Inhibitors. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. Elsevier Science, 2012, p. 217–252.

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

FRAUCHES, C. S.; ALBUQUERQUE, M.; OLIVEIRA, M. C. C.; ACHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**, 7 ed., Rio de Janeiro, ED. LTC, 2017. 584p.

GHALIB, Lubna; AL JAAF, Hyman Jafar Meerza; ABDULGHANI, Hadeel A. Temperature effect on the efficiency of Eucalyptus Camaldulensis leaves in the

acid corrosion of carbon steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 2475-2481, 2021.

GOLCHINVAFA, A. et al. The effect of natural inhibitor concentration of *Fumaria officinalis* and temperature on corrosion protection mechanism in API X80 pipeline steel in 1 M H₂SO₄ solution. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 188, p. 104241, 2020.

GOMES, A. C. T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO₃ e CO₂**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

GONZALEZ-BURGOS, E.; GÓMEZ-SERRANILLOS, M. P. Terpene compounds in nature: a review of their potential antioxidant activity. **Current medicinal chemistry**, v. 19, n. 31, p. 5319-5341, 2012.

GURUPRASAD, A. M.; SACHIN, H. P. Novel cost-effective aqueous *Amorphophallus paeoniifolius* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid medium: A detailed experimental and surface characterization studies. **Chemical Data Collections**, p. 100734, 2021.

HADDADI, S. A. et al. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the *Juglans regia* green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. **Journal of molecular liquids**, v. 284, p. 682-699, 2019.

HADI, A. A. A. Use Reed Leaves as a Natural Inhibitor to Reduce the Corrosion of Low Carbon Steel. **International Journal of Engineering Research and General Science**, v. 3, n. 3, p. 514-521, 2015.

HALDHAR, R.; PRASAD, D.; SAXENA, A. *Armoracia rusticana* as sustainable and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 5230-5238, 2018.

HARB, M. B. et al. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 4846-4856, 2020.

- HARKAT-MADOURI, L. et al. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of essential oil of *Eucalyptus globulus* from Algeria. **Industrial Crops and Products**, v. 78, p. 148-153, 2015.
- HASSANNEJAD, H.; NOURI, A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 377-382, 2018.
- HEGAZY, M. A. et al. Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 347-356, 2016.
- HOSSAIN, N. et al. *Paederia Foetida* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100191, 2021.
- HOSSAIN, N. et al. *Terminalia arjuna* leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Results in Engineering**, p. 100438, 2022.
- HOSSAIN, Nayem; ASADUZZAMAN CHOWDHURY, Mohammad; KCHAOU, Mohamed. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 35, n. 7, p. 673-690, 2021.
- HOU, B. et al. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2017.
- HSISSOU, R. et al. Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1182, p. 340-351, 2019.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agropecuária: Produção de Guaraná**. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/guarana/ba>>. Acesso em: 13 out. 2022.
- INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Classificação de patentes. 2021. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/patente/classificacao-de-patentes>>. Acesso em: 16 ago. 2021.

ISHAK, A. et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1M hydrochloric acid using Haematostaphis barteri leaves extract. **Procedia Manufacturing**, v. 35, p. 1279-1285, 2019.

JAFAR, M. A. A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. **Coatings**, v. 10, n. 10, p. 928, 2020.

JAWICH, M. W. S.; OWEIMREEN, G. A.; ALI, S. A. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. **Corrosion science**, v. 65, p. 104-112, 2012.

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

JOSEPH, O. O.; FAYOMI, O. S. I.; ADENIGBA, O. A. Effect of Lecaniodiscus cupaniodes extract in corrosion inhibition of normalized and annealed mild steels in 0.5 M HCl. **Energy Procedia**, v. 119, p. 845-851, 2017.

JOSHI, A. et al. A Comparative Study of the Chemical Composition of the Essential oil from Eucalyptus globulus Growing in Dehradun (india) and Around the World. **Orient. J. Chem**, v. 32, n. 1, p. 331-340, 2016.

KARKHANE, M. et al. Antifungal, antioxidant and photocatalytic activities of zinc nanoparticles synthesized by Sargassum vulgare extract. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 29, p. 101791, 2020.

KARKI, N. et al. Berberine Isolated from Mahonia Nepalensis as an Eco-Friendly and Thermally Stable Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 103423, 2021.

KEJÍK, Z. et al. Iron complexes of flavonoids-antioxidant capacity and beyond. **International journal of molecular sciences**, v. 22, n. 2, p. 646, 2021.

KESAVAN, D.; GOPIRAMAN, M.; SULOCHANA, N. Green inhibitors for corrosion of metals: a review. **Chem. Sci. Rev. Lett**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2012.

KHADRAOUI, A. et al. The oil from *Mentha rotundifolia* as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 2, p. 270-277, 2016.

KHAN, G. et al. Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution. **Journal of colloid and interface science**, v. 502, p. 134-145, 2017.

KHOSHSANG, Hossein; GHAFFARINEJAD, Ali. Sunflower petals extract as a green, eco-friendly and effective corrosion bioinhibitor for carbon steel in 1M HCl solution. **Chemical Data Collections**, v. 37, p. 100799, 2022.

KOCH, G. Cost of corrosion. **Trends in oil and gas corrosion research and technologies**, p. 3-30, 2017.

KOKILARAMANI, S. et al. Characterization of methanolic extract of seaweeds as environmentally benign corrosion inhibitors for mild steel corrosion in sodium chloride environment. **Journal of Molecular Liquids**, p. 117011, 2021.

KUMAR, A. et al. Effects of ocean acidification on the levels of primary and secondary metabolites in the brown macroalga *Sargassum vulgare* at different time scales. **Science of The Total Environment**, v. 643, p. 946-956, 2018.

KUMAR, R. S.; CHANDRASEKARAN, V. *Sargassum wightii* extract as a green inhibitor for corrosion of brass in 0.1 N phosphoric acid solution. **Orient. J. Chem**, v. 31, n. 2, p. 939, 2015.

LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: **Modern aspects of electrochemistry**. Springer, Boston, MA, 2002. p. 143-248.

LEBRINI, M. et al. *Bagassa guianensis* ethanol extract used as sustainable eco-friendly inhibitor for zinc corrosion in 3% NaCl: Electrochemical and XPS studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, p. 100588, 2020.

LEVAN, M. D. **Fundamentals of adsorption: proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption**. Springer Science & Business Media, 2012.

LI, X. et al. Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion science**, v. 87, p. 27-39, 2014.

LI, Z. et al. Rhamnolipid as an eco-friendly corrosion inhibitor for microbiologically influenced corrosion. **Corrosion Science**, p. 110390, 2022.

LIU, Q. et al. A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119695, 2020.

LIU, X. et al. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy. **Journal of Magnesium and alloys**, v. 5, n. 1, p. 26-34, 2017.

LUÍS, Â. et al. Chemical composition, antioxidant, antibacterial and anti-quorum sensing activities of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus radiata* essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 274-282, 2016.

MACEDO, R. G. M. A. et al. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. **Carbohydrate polymers**, v. 205, p. 371-376, 2019.

MACHNIKOVA, E.; WHITMIRE, Kenton H.; HACKERMAN, N. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 6024-6032, 2008.

MAGNI, M. et al. Green Corrosion Inhibitors from Agri-Food Wastes: The Case of *Punica granatum* Extract and Its Constituent Ellagic Acid. A Validation Study. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 272, 2020.

MAHDAVIAN, M. et al. Corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution in the presence of two cationic gemini surfactants with and without hydroxyl substituted spacers. **Corrosion Science**, v. 137, p. 62-75, 2018.

MAHDAVIAN, M.; ASHHARI, S. Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1720-1724, 2010.

MANIMEGALAI, S.; MANJULA, P. Thermodynamic and adsorption studies for corrosion inhibition of mild steel in aqueous media by *Sargasam swartzii* (brown algae). **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 6, n. 6, p. 1629-1637, 2015.

MARTINEZ, S.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1137-1142, 2003.

MARZORATI, Stefania; VEROTTA, Luisella; TRASATTI, Stefano P. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 48, 2018.

MASEK, A. et al. Antioxidant activity determination in Sencha and Gun Powder green tea extracts with the application of voltammetry and UV-VIS spectrophotometry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 5, p. 424-427, 2012.

MATLAKHOV, A. N.; MATLAKHOVA, L. A. **Corrosão e Proteção dos Materiais**. Paco e Littera, 2021.

MEHDIPOUR, M. et al. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 318-327, 2015.

MO, S.; LUO, H.; LI, N. Plant extracts as "green" corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid. **Chemical Papers**, v. 70, n. 9, p. 1131-1143, 2016.

MOBIN, M. et al. Effect of different additives, temperature, and immersion time on the inhibition behavior of L-valine for mild steel corrosion in 5% HCl solution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 161, p. 110422, 2022.

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

MORLIDGE, J. R. et al. Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 14, p. 2423-2435, 1999.

MULYANINGSIH, S. et al. Antibacterial activity of essential oils from *Eucalyptus* and of selected components against multidrug-resistant bacterial pathogens. **Pharmaceutical biology**, v. 49, n. 9, p. 893-899, 2011.

MULYANINGSIH, S. et al. Synergistic properties of the terpenoids aromadendrene and 1, 8-cineole from the essential oil of *Eucalyptus globulus* against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant pathogens. **Phytomedicine**, v. 17, n. 13, p. 1061-1066, 2010.

NADI, I. et al. Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: gravimetric, electrochemical and surface studies. **International journal of biological macromolecules**, v. 141, p. 137-149, 2019.

NAITO, K. et al. Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Hydroquinone onto a Polycrystalline Gold Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 9, p. H455, 2018.

NAJIHAH, M. Z.; NOOR, I. M.; WINIE, Tan. Long-run performance of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from *Costus woodsonii* leaves. **Optical Materials**, v. 123, p. 111915, 2022.

NASSAR I. M. et al. Eco friendly nanocomposite materials to scavenge hazard gas H₂S hazard gas H₂S. **Ren Sust Energy Ver**, v.65, p. 101–112, 2016.

NISAR, N.; BHAT, J. A. Experimental investigation of Rice Husk Ash on compressive strength, carbonation and corrosion resistance of reinforced concrete. **Australian Journal of Civil Engineering**, p. 1-9, 2020.

NOFRIZAL, S. et al. Elucidation of the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl by catechin monomers from commercial green tea extracts. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 4, p. 1382-1393, 2012.

NOLTE, L.; NOWACZYK, M.; BRANDENBUSCH, C. Monitoring and Investigating Reactive Extraction of (Di-) carboxylic Acids using Online FTIR–Part I: Characterization of the Complex Formed between Itaconic Acid and Tri-n-octylamine. **Journal of Molecular Liquids**, p. 118721, 2022.

NOUMI, E. et al. Chemical composition, antioxidant and antifungal potential of *Melaleuca alternifolia* (tea tree) and *Eucalyptus globulus* essential oils against oral *Candida* species. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 5, n. 17, p. 4147-4156, 2011.

ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 286-296, 2015.

OLAKOLEGAN, O. D. et al. Green synthesis of Terminalia Glaucescens Planch (Udi plant roots) extracts as green inhibitor for aluminum (6063) alloy in acidic and marine environment. **Journal of King Saud University-Science**, v. 32, n. 2, p. 1278-1285, 2020.

OLIVEIRA, T. M.; CARDOSO, S. P. Avaliação do chá branco como potencial inibidor de corrosão. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, 2019.

OUBAAQA, M. et al. Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116520, 2021.

ÖZCAN, M. et al. Interfacial behavior of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 8, p. 1387-1392, 2008.

PANNONI, D. F. Fundamentos da corrosão. **Pintura industrial**, v. 48, n. 16, p. 32-35, 2007.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 6 ed. Gerdau, 2015. 100 p.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. ed., São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, v.1, 279 p.

PANT, M. et al. Insecticidal activity of eucalyptus oil nanoemulsion with karanja and jatropha aqueous filtrates. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 91, p. 119-127, 2014.

PATEIRO, M. et al. Guarana seed extracts as a useful strategy to extend the shelf life of pork patties: UHPLC-ESI/QTOF phenolic profile and impact on microbial inactivation, lipid and protein oxidation and antioxidant capacity. **Food Research International**, v. 114, p. 55-63, 2018.

PATLE, T. K. et al. Phytochemical screening and determination of phenolics and flavonoids in *Dillenia pentagyna* using UV–vis and FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 242, p. 118717, 2020.

PERES, J. et al. Estudo da eficiência do *Orbignya oleifera* como inibidor verde de corrosão para aço com baixo teor de carbono comparado com inibidor comercial em solução HCl 1M. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

PONZIO, E. A. Estudo da Eficiência do Extrato da Alga *Prasiola crispa* como Inibidor de Corrosão em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 5, 2019.

POPOV, B. N. Corrosion inhibitors. **Corrosion engineering**. Amsterdam: Elsevier, p. 581-97, 2015.

PORTAL FATOR BRASIL. Disponível em: http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281, 2018. Acesso em 16 jun. 2021.

PORTELLA, R. L. et al. Guaraná (*Paullinia cupana* Kunth) effects on LDL oxidation in elderly people: an in vitro and in vivo study. **Lipids in health and disease**, v. 12, n. 1, p. 1-9, 2013.

PRADITYANA, A. et al. Inhibition of corrosion of carbon steel in 3.5% NaCl solution by *Myrmecodia Pendans* extract. **International Journal of Corrosion**, v. 2016, 2016.

QIANG, Y. et al. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 133, p. 6-16, 2018.

QUESTEL ORBIT. **Base de dados on-line**. 2021. Disponível em: <https://www.orbit.com>. Acesso em: 19 ago. 2021.

RADI, M. et al. Pumpkin seeds as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for 7075-T6 alloy in 3.5% NaCl Solution: Electrochemical, Surface and Computational studies. **Journal of Molecular Liquids**, p. 116547, 2021.

RAJA, P. B. et al. Indole alkaloids of *Alstonia angustifolia* var. *latifolia* as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl media. **Journal of materials engineering and performance**, v. 22, n. 4, p. 1072-1078, 2013.

RAJKUMAR, K. S. et al. Facile biofabrication, characterization, evaluation of photocatalytic, antipathogenic activity and in vitro cytotoxicity of zinc oxide nanoparticles. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, p. 101436, 2019.

RAMDANI, M. et al. *Caulerpa prolifera* green algae using as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl media. **Der Pharma Chemica**, v. 7, n. 2, p. 67-76, 2015.

RANA, R. et al. Leaf Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) biochemical profile of grassland plant species related to land-use intensity. **Ecological Indicators**, v. 84, p. 803-810, 2018.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J.; Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: Na Overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1-15, 2012.

RATHOD, M. R.; RAJAPPA, S. K.; KITTUR, A. A. *Garcinia livingstonei* leaves extract influenced as a mild steel efficient green corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. **Materials Today: Proceedings**, v. 54, p. 786-796, 2022.

REFAIT, P.; RAHAL, C.; MASMOUDI, M. Corrosion inhibition of copper in 0.5 M NaCl solutions by aqueous and hydrolysis acid extracts of olive leaf. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 859, p. 113834, 2020.

REIS, M. I. P. et al. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011.

REIS, P. C. et al. Programa das Patentes Verdes no Brasil: Aliança Verde entre o Desenvolvimento Tecnológico. **Crescimento Econômico e a Degradação Ambiental**, 2013.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RESENDE, C. et al. Efeito do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em concreto armado na presença de CO₂ e cloreto. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, p. 1546-1561, 2018.

REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. John Wiley & Sons, 2008.

REZA, J. **Microbiologically influenced corrosion an engineering insight**. Springer London, 2008.

RIBEIRO, D. I. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**, v. 8, n. 4, p. 529-546, 2015.

RIBEIRO, S. M. R. et al. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Brazilian mango (*Mangifera indica* L.) varieties. **Food chemistry**, v. 110, n. 3, p. 620-626, 2008.

ROBERGE, P. R. **Corrosion engineering**. McGraw-Hill Education, 2008.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering: Corrosion inhibitors**. McGraw-Hill. New York, p. 833-861, 1999.

ROCHA, J. C. et al. Grape pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 7, p. 11941–11956, 2012.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P. Inibidores de corrosão naturais-Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2018.

ROCHA, J.C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Materials Research**, v. 17, p. 1581-1587, 2014.

SACCO, A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 814-829, 2017.

SALARVAND, Z. et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies. **Corrosion Science**, v. 114, p. 133-145, 2017.

SALLEH, S. Z. et al. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 304, p. 127030, 2021.

SAMIEE, R. et al. Assessment of the smart self-healing corrosion protection properties of a water-base hybrid organo-silane film combined with non-toxic organic/inorganic environmentally friendly corrosion inhibitors on mild steel. **Journal of cleaner production**, v. 220, p. 340-356, 2019.

SANAEI, Z. et al. Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 69, p. 18-31, 2019.

SANTOS FILHO, L. G. A. et al. Epifitismo em uma população de Sargassum vulgare C. Agardh (Phaeophyceae: Fucales) na praia do Coqueiro, Piauí, Brasil. 2012.

SANTOS, A. M. et al. Evaluation of castor bark powder as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media. **Materials Research**, v. 20, p. 492-505, 2017.

SANTOS, D. C.; CARDOSO, S. P. Extrato do ipê-roxo como inibidor de corrosão para aços em meio ácido. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 2, p. e5082777-e5082777, 2019.

SANTOS, N.; OLIVEIRA, D. G. A patenteabilidade de tecnologias verdes como instrumento de desenvolvimento sustentável. **Revista Jurídica**, v. 4, n. 37, p. 294-310, 2014.

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

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. 1 ed. Wiley, 2011. 328 p.

SATPATI, S. et al. Adsorption and anti-corrosion characteristics of vanillin Schiff bases on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical study. **RSC Advances**, v. 10, n. 16, p. 9258-9273, 2020.

SCIELO, via Periódicos CAPES 2021. Disponível em: <<https://www-webofscience.ez9.periodicos.capes.gov.br/wos/scielo/basic-search>>. Acesso em: 13 ago. 2021.

SHAHMORADI, A. R. et al. Theoretical and surface/electrochemical investigations of walnut fruit green husk extract as effective inhibitor for mild-steel corrosion in 1M HCl electrolyte. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 116550, 2021.

SHERIF, E. M. The Role of Corrosion Inhibitors in Protecting Metallic Structures against Corrosion in Harsh Environments. **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**, p. 509-526, 2014.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316-332, 2018.

SHOKRY, H. et al. Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1. **Corrosion science**, v. 40, n. 12, p. 2173-2186, 1998.

SILVA, J. A. et al. Uso de extratos naturais como inibidores de corrosão para o aço AISI 304. **Acta Brasiliensis**, v. 3, n. 1, p. 21-24, 2019.

SILVA, J. S. **Investigação de sistemas de interesse em proteção à corrosão**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2018.

SILVEIRA, A. C.; LAZZAROTTO, M. Óleos essenciais de espécies de eucaliptos. In: OLIVEIRA, E. B.; PINTO JUNIOR, J. E. (Ed.). O eucalipto e a Embrapa: quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento. Brasília, DF: Embrapa, 2021. cap. 18, 723-750.

SINGH, M. R.; GUPTA, P.; GUPTA, K. The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1035-1041, 2019.

SINGH, P. et al. Nicotinonitriles as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, computational and surface morphological studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 71-81, 2016a.

SINGH, P. et al. Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 164-173, 2016b.

SINGH, W. P.; BOCKRIS, J. O. Toxicity issues of organic corrosion inhibitors: applications of QSAR model. In: **CORROSION 96**. OnePetro, 1996.

SIVARAJU, M. et al. Eco-friendly inhibitor (*Tribulus terrestris* L) for mild steel corrosion in 1 N phosphoric acid. **Asian Journal of Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 233-244, 2010.

SOUZA, F. S.; GONÇALVES, R. S.; SPINELLI, A. Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 81-90, 2014.

SOWMYA, S. et al. A novel idea of using dyes extracted from the leaves of *Prosopis juliflora* in dye–Sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 120, p. 111429, 2021.

STREHBLOW, H. H.; WENNERS, J. Determination of the growth of corrosion pits on iron and nickel in an early stage of development and its relation to the metal dissolution in concentrated chloride media. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v.98, p. 199-214, 1975.

TAIT, W. S. Electrochemical corrosion basics. In: **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. William Andrew Publishing, 2018. p. 97-115.

TAN, B. et al. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 582, p. 918-931, 2021.

TAZI, S. et al. The Potential Use of Myrtus Oil as a Corrosion Inhibitor of Brass (Cu₇₀-Zn₃₀) Immersed in 3% NaCl Solution. **International Journal of Green Technology**, v. 3, p. 35-49, 2017.

THILAGAVATHI, R. et al. Performance Evaluation of Sargassum Polycystum C. Agardh Seaweed Extract as Green Inhibitor for Acid Corrosion of Mild Steel. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 241, 2019.

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

TORRES-MARTÍNEZ, R. et al. Antioxidant activity of the essential oil and its major terpenes of *Satureja macrostema* (Moc. and Sessé ex Benth.) Briq. **Pharmacognosy magazine**, v. 13, n. Suppl 4, p. S875, 2017.

UCHÔA, S. B. B. **Inibição de corrosão em concreto armado: eficiência e comportamento do sistema tiouréia/molibdato de sódio**. 2007. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2007.

UMOREN, S. A. et al. Adsorption and corrosive inhibitive properties of *Vigna unguiculata* in alkaline and acidic media. **Pigment & Resin Technology**, 2008.

UMOREN, S. A. et al. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions. **Green chemistry letters and Reviews**, v. 5, n. 3, p. 303-313, 2012.

UMOREN, S. A.; ABDULLAHI, M. T.; SOLOMON, M. M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. **Journal of Materials Research and Technology**, 2022.

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 81-100, 2015.

VALBON, A. et al. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 42, p. 797-802, 2019.

VARVARA, S. et al. Multiscale electrochemical analysis of the corrosion control of bronze in simulated acid rain by horse-chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) extract as green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 165, p. 108381, 2020.

VERMA, C. et al. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. **Journal of molecular liquids**, v. 266, p. 577-590, 2018.

VERMA, C. et al. Are extracts really green substitutes for traditional toxic corrosion inhibitors? Challenges beyond origin and availability. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 31, p. 100943, 2023.

VERMA, C.; EBENSO, Eno E.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 927-942, 2017.

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; SINGH, A. 5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 5, p. 718-733, 2016a.

VERMA, D. K.; KHAN, F. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium using extract of spirogyra algae. **Green chemistry letters and reviews**, v. 9, n. 1, p. 52-60, 2016b.

VILELA, G. R. et al. Activity of essential oil and its major compound, 1,8-cineole, from *Eucalyptus globulus* Labill., against the storage fungi *Aspergillus flavus* Link and *Aspergillus parasiticus* Speare. **Journal of Stored Products Research**, v.45, n.2, p.108-111, 2009.

VOROBYOVA, V. et al. Inhibition efficiency of apricot pomace extract as a "green" corrosion inhibitor. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 456-462, 2022.

WANG, D. et al. Electrochemical and DFT studies of quinoline derivatives on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2176-2183, 2015.

WANG, M. et al. Synthesis, characterization and corrosion inhibition performance of the thiourea-chitosan in acidic medium. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 14, p. 8852-8868, 2019.

WANG, Q. et al. Evaluation of *Ficus tikoua* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media. **Bioelectrochemistry**, v. 128, p. 49-55, 2019.

WANG, Q. et al. Insight into anti-corrosion behavior of Centipeda minima leaves extract as high-efficiency and eco-friendly inhibitor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 640, p. 128458, 2022.

WEB OF SCIENCE, via Periódicos CAPES. 2021. Disponível em: <https://apps-webofknowledge.ez9.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch> Acesso em: 17 ago. 2018.

WEI, H. et al. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, p. 100044, 2020.

WEI, N. et al. 4-Phenylpyrimidine monolayer protection of a copper surface from salt corrosion. **RSC advances**, v. 8, n. 14, p. 7340-7349, 2018.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003.

WORLDSTEEL. Global crude steel output decreases by 0.9% in 2020. World Steel Association AISBL, Bruxelas, 21 de jan. de 2021. Disponível em <<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/Global-crude-steel-output-decreases-by-0.9--in-2020.html>>. Acesso em: 16 set. 2021.

XIA, Da-Hai et al. Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. **Journal of Materials Science & Technology**, 2021.

YAMAGUTI-SASAKI, E. et al. Antioxidant Capacity and In Vitro Prevention of Dental Plaque Formation by Extracts and Condensed Tannins of Paullinia cupana. **Molecules**, v. 12, n. 8, p. 1950-1963, 2007.

YAO, Q. et al. Separation of petroleum ether extracted residue of low temperature coal tar by chromatography column and structural feature of fractions by TG-FTIR and PY-GC/MS. **Fuel**, v. 245, p. 122-130, 2019.

YONG, Wilson Thau Lym et al. Using essential oil composition to discriminate between myrtle rust phenotypes in Eucalyptus globulus and Eucalyptus obliqua. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111595, 2019.

YOUNES, A. A.; EL-MAGHRABI, H. H.; ALI, H. R. Novel polyacrylamide-based solid scale inhibitor. **Journal of hazardous materials**, v. 334, p. 1-9, 2017.

ZHANG, H. H. et al. Comparative studies of two benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl. **Results in Physics**, v. 11, p. 554-563, 2018.

PRODUÇÃO ACADÊMICA NO PERÍODO DE DOUTORADO

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERÍODICOS

1. MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S.; QUEIROZ, N. M. P.; ZANTA, C. L. P. S.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Green Corrosion Inhibitors Based on Vegetable Extracts for Metals and Alloys in Corrosive Medium: A Technological and Scientific Prospection. **Applied Sciences**, v. 13, n. 13, p. 7482, 2023.
2. MORAES, E. M. F.; LIMA, J. R.; SILVA, M. M. A.; MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S. STUDY ON THE APPLICATION OF THE ALGAE SPECIES *Sargassum vulgare* TO COMBAT CORROSION OF CARBON STEEL. **Journal of Engineering Research**, v. 3, p. 2-7, 2023.
3. SANTOS, P. C.; ROCHA, A. C. M. A.; LIMA, E. D. S.; SANTOS, J. P. O.; GONZAGA, K. S.; CARTAXO, P. H. A.; SANTOS A. S.; BULHÕES, L. E. L.; MORAIS, W. R. S. Geração de resíduos sólidos urbanos: aplicação de um indicador de sustentabilidade em um município do semiárido alagoano. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e244985661-e244985661, 2020.
4. MORAIS, W. R. S.; QUEIROZ, N. M. P.; SILVA, J. S.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Investigação Prospectiva do Novo Coronavírus e de Fármacos Antivirais com Potencial Atividade Terapêutica para o Tratamento de Pacientes Infectados pela COVID-19. **Cadernos de Prospecção**, v. 13, n. 3, p. 619-619, 2020.

PATENTE

1. MORAIS, W. R. S.; TONHOLO, J.; NASCIMENTO, T. G.; SILVA, J. S. ; SILVA, K. B. ; ALVES, G. F. S. ; ZANTA, C. L. P. E. S. ; ANJOS, D. G. ; LIMA, M. C. USO DO EXTRATO ETANÓLICO DA PRÓPOLIS VERMELHA DE ALAGOAS COMO INIBIDOR AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL DA CORROSÃO EM METAL. 2020, Brasil. Número do registro: BR10202000069. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 13/01/2020.

CAPÍTULO DE LIVRO

1. FERRO, T. P. S.; MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S. ESTUDO DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM AMOSTRAS DE AÇO CARBONO IMERSAS EM ÁGUA DE FORMAÇÃO E ÁGUA DO MAR SIMULADA. In: Henrique Ajuz Holzmann. (Org.). Engenharias: Desenvolvimento de processos e produtos. 1ed. Ponta Grossa: Atena, 2023, v.1, p. 41-50.

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

1. MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Study of the efficiency of the algae extract *Sargassum vulgare* as a green corrosion inhibitor in carbon steel in acidic medium. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2022.
2. MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Use of expired captopril drug as an environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2022.
3. MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S.; ZANTA, C. L. P. S.; NASCIMENTO, T. G.; TONHOLO, J. Avaliação do uso da Própolis Vermelha de Alagoas (PVA) como inibidor de corrosão. 43^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2020.
4. RODRIGUES, J. E. S.; SANTOS, A. S. S.; FERREIRA, J. M. O.; SANTOS, L. L. M.; NASCIMENTO, V. L.; ROCHA, T. S.; SANTANA JUNIOR, L. M.; MORAIS, W. R. S.; MALTA, V. R. S. Phytochemical prospecting of leaves of *Jatropha molíssima* (Pohl) Baill. 43^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2020.
5. MORAIS, W. R. S.; QUEIROZ, N. M. P.; SILVA, J. S.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Investigação Prospectiva do Novo Coronavírus e de Fármacos Antivirais com Potencial Atividade Terapêutica para o Tratamento de Pacientes Infectados pela COVID-19. UJ X ProspeCT&I – IV Congresso Internacional do PROFNIT. 2020.