

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

**Williams Raphael de S. Moraes¹, Jaceguai S. da Silva²,
Johnnatan D. de Freitas³, Ticiano G. do Nascimento⁴,
Carmem Lúcia de P. e S. Zanta⁵, Adriana S. Ribeiro⁶,
Josealdo Tonholo⁷**

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.

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

1 Mestre. Professor EBBT, IFPA. E-mail: williams.morais@ifpa.edu.br.

2 Doutor. Professor EBBT, IFAP. E-mail: jaceguai.silva@ifap.edu.br.

3 Doutor. Professor EBBT, IFAL. E-mail: johnnatan.duarte@ifal.edu.br.

4 Doutor. Professor Associado, UFAL. E-mail: ticianogn@yahoo.com.br.

5 Doutora. Professora Titular, UFAL. E-mail: zanta@gmail.com.

6 Doutora. Professora Titular, UFAL. E-mail: drisribeiro@gmail.com.

7 Doutor. Professor Titular, UFAL. E-mail: tonholo@gmail.com.

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 an acid medium, the highest inhibition efficiencies of 74.65 and 69.94% were achieved for the extracts of bush and seed, respectively for the 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 followed the Frumkin adsorption isotherm.

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

INTRODUÇÃO

A corrosão metálica é um processo, termodinamicamente espontâneo, que resulta na transição de metais ou ligas para um estado mais estável por meio 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 de HCl, alguns deles são: *Terminalia arjuna* (HOSSAIN, ASADUZZAMAN CHOWDHURY e KCHAOU, 2022), *Garcinia livingstonei* (RATHOD, RAJAPPA e KITTUR, 2022), *Juglans regia L.* (SHAHMORADI, A. R. et al., 2021), *Rosa canina* (SANAEI et al., 2019), Erva-cidreira (ASADI et al., 2019), *Morus alba pendula* (JOKAR, FARAHANI e RAMEZANZADEH, 2016), *Rollinia occidentalis* (ALVAREZ et al., 2018).

Apauillinia 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, energética, termogênica e antioxidante (BASILE et al., 2005, YAMAGUTI-SASAKI et al., 2007; ANDERSEN e FOGH, 2001), sendo esta última uma 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 cupaniodes* foi avaliado como inibidor de corrosão para aço carbono ao ataque de ácido clorídrico a 0,5 M, protegendo 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 ácida em plantas de dessalinização. No estudo, 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.

METODOLOGIA

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 Mamaus-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: Autores (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 e depois de totalmente seco foi solubilizado nos meios

agressivos e nas concentrações necessárias para realização do estudo. O meio agressivo utilizado 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, em que o elemento Ferro (Fe) entra no balanço de massa.

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

Aço carbono	Composição química (%)			
	C	Mn	P _{máx.}	S _{máx.}
1020	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.

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.

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 μ L 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).

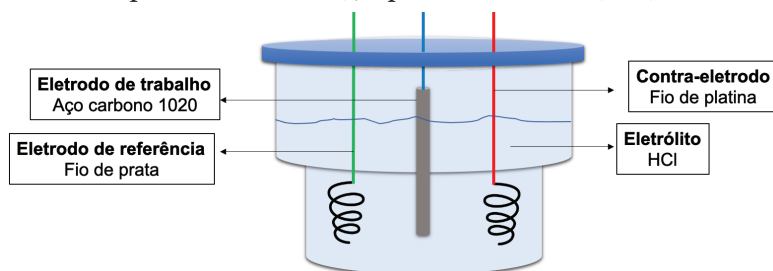
Testes eletroquímicos

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 à 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 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-1 Hz 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 mV.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-eletródo) e prata (pseudorreferência).

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



Fonte: Autores (2023).

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 à formação ou não de um filme de adsorção, além de dados termodinâmicos do processo, tais 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 et al., (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),

Equação 1: Energia livre de adsorção (ΔG_{ads}).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln 55,5 K$$

Fonte: ASSIS et al., 2015.

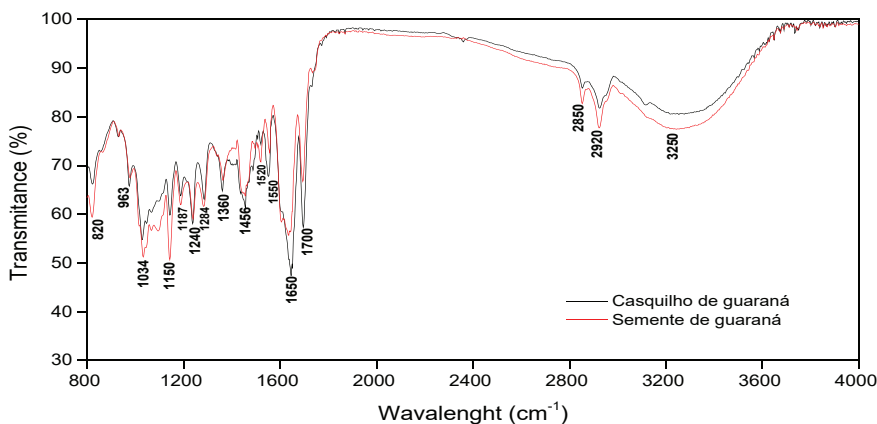
neste caso R corresponde a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}$), T a temperatura do sistema na escala Kelvin e o valor de 55,5 a concentração da água na solução em mol.L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

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.

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



Fonte: Autores (2023).

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=O (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).

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 garantem o requisito básico na composição de um inibidor de corrosão.

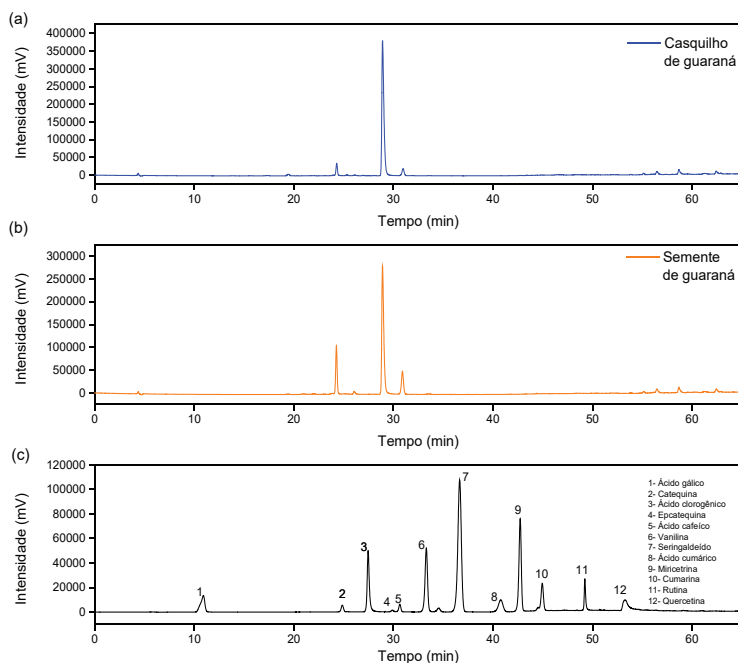
CLAE/UV

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 cafeíco, vanilina, seringaldeído, ácido cumárico, miricetrina, cumarina, rutina, quercetina).

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 casquilho 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 em questão, porém eles se encontram muito próximos ao pico do ácido cafeíco, composto característico das amostras de sementes de guaraná nos estudos de Pateiro e colaboradores (2018), e Aguiar e colaboradores (2020). Outro aspecto que sugeriu 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.

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.

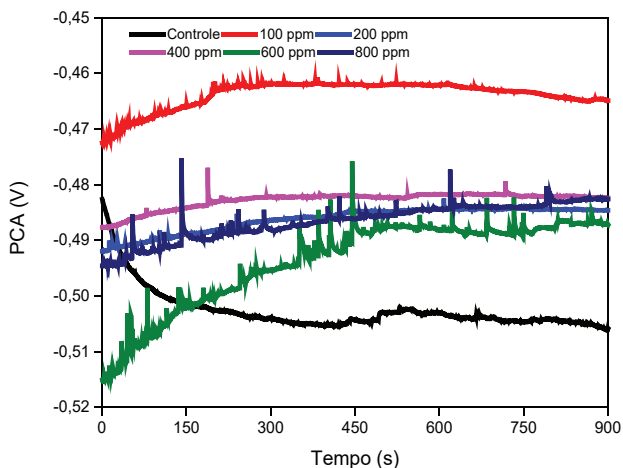


Fonte: Autores (2023).

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 casquilho 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, BAHLAKEH e RAMEZANZADEH, 2019).

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

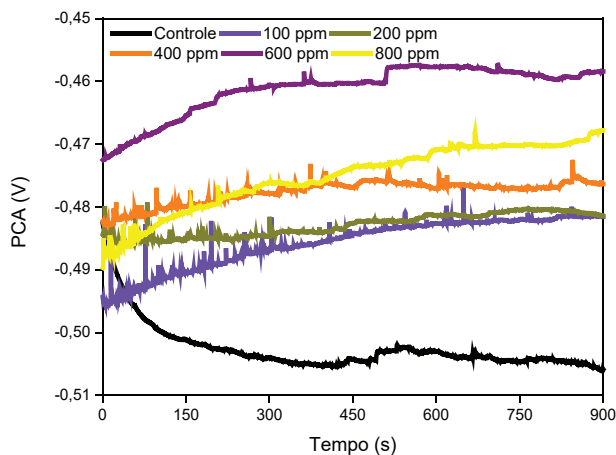


Fonte: Autores (2023).

O comportamento do PCA no extrato do casquilho 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 de potencial, neste caso de +41 mV.

As curvas de PCA do extrato de semente de guaraná no meio ácido podem ser observadas 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 do PCA, sob efeito de concentração até 400 ppm, sendo que o meio 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, em solução de HCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (controle) e na presença do extrato de semente de guaraná.

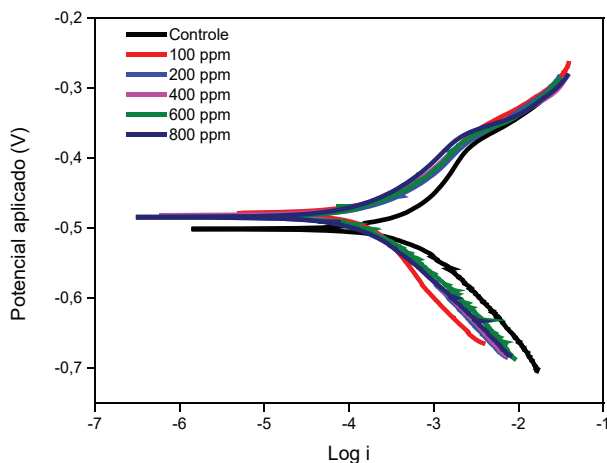


Fonte: Autores (2023).

Polarização potenciodinâmica

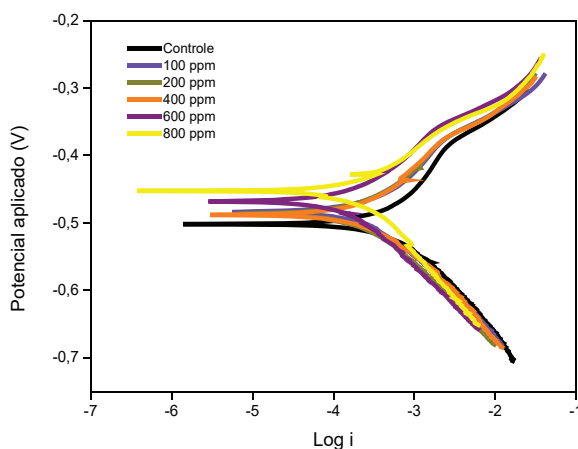
As curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas para entender o efeito da concentração dos extratos de casquilho e da semente de guaraná na proteção do aço carbono 1020 do ataque ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, HCl). Neste caso, os gráficos de polarização na ausência e na presença de diferentes 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 dois extratos utilizados no estudo.

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: Autores (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: Autores (2023).

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,

Equação 2: Eficiência de inibição (η).

$$\eta(\%) = \frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0} \cdot 100$$

Fonte: Autores (2023).

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

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.

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)	Ef (%)
Controle	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: Autores (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 guaraná.

Concentração (ppm)	j_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (Ω)	T_c (mm/ano)	E_f (%)
Controle	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: Autores (2023).

De acordo com os dados das Figuras 7 e 8, outro ponto a ser observado nos gráficos é a forma de todas as curvas de polarização não terem sido alteradas, 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 ocorre 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} , que 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.

O mecanismo de inibição da corrosão na superfície metálica pode ocorrer de duas formas: (i) efeito de bloqueio geométrico, diminuindo a área disponível para as reações anódicas e catódicas; (ii) efeito energético, modificando a energia de ativação das reações anódicas e catódicas. Quando o efeito energético é mais forte que o efeito de bloqueio geométrico,

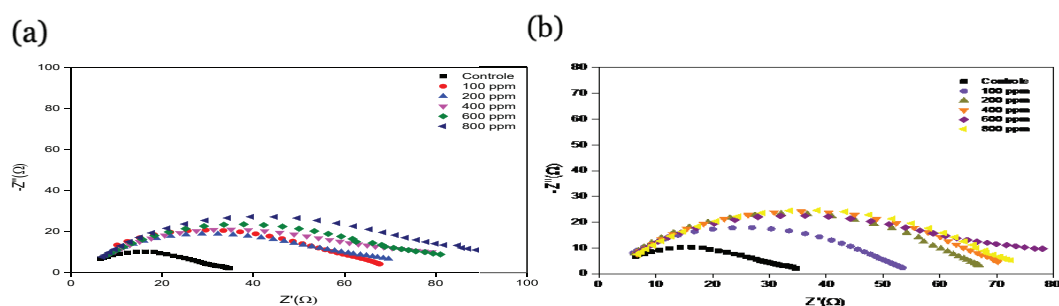
modificações no potencial de corrosão são observadas (SARANYA et al., 2016; LI et al., 2022). Diante disso, como os potenciais de corrosão dos dois extratos sofreram variações, o efeito energético foi mais forte que o bloqueio geométrico.

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.

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.

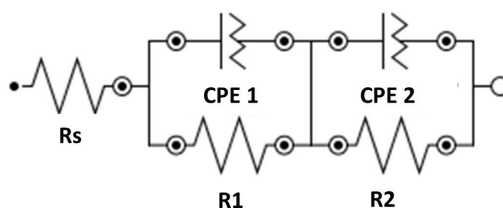


Fonte: Autores (2023).

Nos gráficos de *Nyquist* aparecem dois semicírculos em cada curva, sendo um deles bem discreto, na presença dos extratos de casquilho (Figura 9.a) e semente (Figura 9.b) de guaraná, devido a 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 à 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, em que a resistência da solução é representada por R_s , os componentes CPE1 e R_1 referem-se à capacitância do filme e resistência aos processos de transferência de carga por meio do filme formado na superfície, respectivamente, já os elementos CPE2 e R_2 são associados com a capacitância e à resistência relativa aos fenômenos na interface metal/eletrólito (RESENDE, et al., 2018).

Figura 10: Circuito equivalente utilizado para ajustar as impedâncias para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e na presença de diversas concentrações dos extratos de casquilho e semente de guaraná.



Fonte: Autores (2023).

Os parâmetros da EIE calculados a partir do circuito equivalente são mostrados nas Tabelas 4 e 5, 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,

Equação 3: Eficiência de inibição com base no estudo de impedância ().

$$\eta\% = \frac{R_{ct_x} - R_{ct_0}}{R_{ct_0}} \cdot 100$$

Fonte: Autores (2023).

onde R_{ct_x} e R_{ct_0} representam as resistências à 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,

Equação 4: Capacitância da dupla camada elétrica (Cdl).

$$\eta(\%) = \frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0} \cdot 100$$

Fonte: RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015.

em que 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 4: 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.

Concen- tração (ppm)	Rs (Ω)	R1 (Ω)	CPE1			R2 (Ω)	CPE2			Rct (Ω)	x ²	η (%)
			Yo (mS)	Cdl (mF)	N		Yo (mS)	Cdl (mF)	N			
Controle	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: Autores (2023).

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 semente de guaraná.

Concen- tração (ppm)	Rs (Ω)	R1 (Ω)	CPE1			R2 (Ω)	CPE2			Rct (Ω)	x ²	η (%)
			Yo (mS)	Cdl (mF)	N		Yo (mS)	Cdl (mF)	N			
Controle	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: Autores (2023).

Nas Tabelas 4 e 5 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 R_{ct} 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 R_s são maiores quando comparados ao sistema na ausência dos extratos. Outro aspecto relevante é a alteração dos valores representativos de C_{dl} , 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 4 e 5, 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.

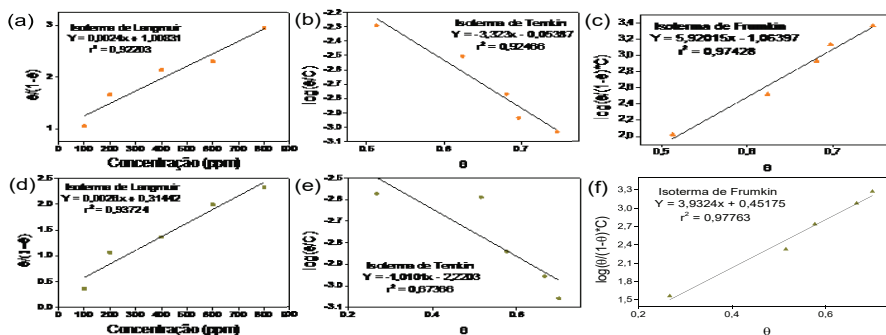
Isotermas de adsorção

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, mediante o 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: Autores (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 6). O modelo correlaciona o $\log(\theta/(1-\theta)*C)$ versus o valor do grau de recobrimento (θ).

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).

Tabela 6: 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 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Extrato	Isoter- ma	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: Autores (2023).

A energia livre do processo de adsorção (ΔG_{ads}), calculada por intermédio da Equação 1, obtida para o casquilho de guaraná foi de $-14,35 \text{ KJ/mol}$ e para a semente de guaraná foi de $-13,34 \text{ KJ/mol}$. 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.

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 descolamento de potencial no sentido positivo de aproximadamente 40 mV. A partir das medidas de polarização, as eficiências de inibição máximas obtidas foram 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 à 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.

REFERÊNCIAS

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.

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.

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.

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.

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.

ASSIS, B. V. R. 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

HOSSAIN, N.; ASADUZZAMAN CHOWDHURY, M.; KCHAOU, M. 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.

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.

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 cupanoides extract in corrosion inhibition of normalized and annealed mild steels in 0.5 M HCl. **Energy Procedia**, v. 119, p. 845-851, 2017.

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, H.; GHAFFARINEJAD, A. 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.

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

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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, 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.

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.

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.

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.

TAMILSELVI, B. et al. Corrosion inhibition of Pichia sp. biofilm against mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄. **Journal of Molecular Liquids**, p. 119359, 2022.

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.

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.

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.

YAMAGUTI-SASAKI, Elza 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.

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.