

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PAULA DUARTE DE CARVALHO SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PÓ DE SEMENTE DE ABACATE (*PERSEA AMERICANA*) COMO INIBIDOR DA CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM MEIO ÁCIDO

**BELO HORIZONTE - MG
2022**

PAULA DUARTE DE CARVALHO SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PÓ DE SEMENTE DE ABACATE (*PERSEA AMERICANA*) COMO INIBIDOR DA CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Superfície.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientadora: Vera Rosa Capelossi

S729a Souza, Paula Duarte de Carvalho.
Avaliação da eficiência do pó de semente de abacate (*Persea Americana*) como inibidor da corrosão do aço galvanizado em meio ácido [recurso eletrônico] / Paula Duarte de Carvalho Souza. - 2022.
1 recurso online (145 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.
Coorientadora: Vera Rosa Capelossi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f. 126-145.
Bibliografia: f. 115-125.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Aço galvanizado - Teses.
3. Corrosão e anticorrosivos – Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha.
II. Capelossi, Vera Rosa. III. Universidade Federal de Minas Gerais.
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PÓ DE SEMENTE DE ABACATE (*PERSEA AMERICANA*) COMO INIBIDOR DA CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM MEIO ÁCIDO"

Paula Duarte de Carvalho Souza

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

292ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22 DE ABRIL DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 22/04/2022, às 16:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vera Rosa Capelossi, Usuária Externa**, em 22/04/2022, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Professor do Magistério Superior**, em 22/04/2022, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucia Pinheiro Santos Pimenta, Professora do Magistério Superior**, em 09/05/2022, às 14:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1380592** e o código CRC **3B6E219C**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a minha orientadora, profa. dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (DEQ/UFMG), pela disponibilidade em ajudar, confiança em meu trabalho, incentivo em momentos primordiais e parceria. Você esteve sempre presente nos momentos em que mais precisei.

À profa. dra. Vera Rosa Capelossi (DCET/UESC), que tive a grata satisfação de conhecer, por todo apoio, esclarecimento de questões específicas referentes ao tema deste trabalho e compartilhamento de conhecimento.

À profa. dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira (UFMG) e ao prof. dr. Fernando Cotting (DEQ/UFMG), pelas preciosas contribuições que deram ao trabalho.

À profa. dra. Lúcia Pinheiro Santos Pimenta (DQ/UFMG), por ter auxiliado na obtenção do extrato hidroetanólico do pó da semente do abacate e nas medidas de CCD para sua caracterização.

Ao prof. dr. Alan Rodrigues Teixeira Machado (UFMG), por ter realizado a medida de RMN de ^1H do extrato hidroetanólico do pó da semente do abacate.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, por ter efetuado a análise de MEV, acoplada com EDS, das amostras de aço galvanizado após o teste de perda de massa.

À Central Analítica de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por ter realizado a análise de HPLC-MS/MS do extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate.

Aos meus pais, Edson de Carvalho Souza e Miriam Dias Duarte de Carvalho Souza, à minha irmã, Mariane Dias Duarte de Carvalho Souza, e ao meu amor, Gustavo Feliciano de Jesus Barcelos, pelo apoio, incentivo constante, compreensão e amor incondicional.

Agradeço também ao aluno de iniciação científica, Pedro Luiz Fonseca Menezes, pela parceria em diversas etapas deste estudo.

Agradeço a Deus por ter guiado meu caminho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Aos meus pais Miriam e Edson, a minha irmã
Mariane e ao Gustavo, pelo amor e apoio que
sempre me deram.

“A natureza é o único livro que oferece um conteúdo valioso em todas as suas folhas”
(Johann Wolfgang von Goethe)

RESUMO

O aço galvanizado apresenta boa resistência à corrosão quando exposto a ambientes amenos, como condições atmosféricas normais ou águas naturais, em razão da proteção catódica proporcionada pela camada de revestimento de zinco e da formação do carbonato básico de zinco, que é um composto protetor produzido em atmosferas urbanas em presença de umidade e gás carbônico. No entanto, em meios mais agressivos, como atmosferas poluídas contendo substâncias ácidas e ambientes úmidos e confinados, a resistência à corrosão do aço galvanizado é baixa, sendo necessários métodos protetivos complementares. Os inibidores de corrosão são uma alternativa para a mitigação da corrosão do aço galvanizado e atuam na modificação do meio corrosivo. Nos últimos anos, é crescente a preocupação pela substituição dos inibidores convencionais pelos inibidores verdes, que apresentam menos efeitos ambientais adversos. Nesse sentido, este trabalho propõe-se a investigar a inibição da corrosão do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L, utilizando o pó de semente de abacate. O pó de semente de abacate foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O extrato hidroetanólico do pó de semente de abacate foi caracterizado por cromatografia em camada delgada (CCD), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e cromatografia líquida de alta performance equipada com detector por espectrometria de massas sequencial (HPLC-MS/MS). O resultado dessas caracterizações permitiu a identificação de compostos e classes de produtos naturais que possuem em sua estrutura química centros responsáveis pela adsorção do inibidor na superfície metálica do aço galvanizado. O inibidor natural foi testado através de ensaios gravimétricos e eletroquímicos. A maior eficiência de inibição obtida foi de 66,51%, no ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. A morfologia também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada com sistema de espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

Palavras-chave: Inibidor verde; semente de abacate; aço galvanizado; meio ácido.

ABSTRACT

Galvanized steel has good resistance to corrosion when exposed to mild environments, such as normal atmospheric conditions or natural waters, due to the cathodic protection provided by the zinc coating layer and the formation of basic zinc carbonate, which is a protective compound produced in urban atmospheres with humidity and carbonic gas. However, in more aggressive media, such as polluted atmospheres containing acidic substances and humid and confined environments, the corrosion resistance of galvanized steel is low, requiring complementary protective methods. Corrosion inhibitors are an alternative to mitigate corrosion, and they act in the modification of the corrosive environment. In recent years, there has been a growing concern about replacing conventional inhibitors with green inhibitors, which have less adverse environmental effects. In this sense, this work proposes to investigate the corrosion inhibition of galvanized steel in 0,5 mol/L hydrochloric acid medium, using avocado seed powder. Avocado seed powder was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The hydroethanolic extract of avocado seed powder was characterized by thin layer chromatography (TLC), hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and high performance liquid chromatography equipped with a sequential mass spectrometry detector (HPLC-MS/MS). The result of these characterizations allowed the identification of compounds and classes of natural products that have in their chemical structure centers responsible for the adsorption of the inhibitor on the metallic surface of galvanized steel. The natural inhibitor was tested through gravimetric and electrochemical tests. The highest inhibition efficiency obtained was 66,51%, in the electrochemical test of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), for the avocado seed powder at a concentration of 1,77 g/L. The morphology was also analyzed by scanning electron microscopy (SEM), coupled with an energy dispersive spectroscopy (EDS) system.

Keywords: Green inhibitor; avocado seed; galvanized steel; acidic medium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos inibidores de corrosão	26
Figura 2 - Fisissorção de um inibidor carregado negativamente na superfície de um metal carregada positivamente	31
Figura 3 - Substâncias orgânicas frequentemente empregadas como inibidores mistos	32
Figura 4 - Classificação e fontes dos inibidores de corrosão verdes	38
Figura 5 - Classificação dos compostos fitoquímicos	43
Figura 6 - Seção transversal de um revestimento típico produzido pela técnica de galvanização por imersão a quente	47
Figura 7 - Possíveis fitoquímicos biologicamente ativos em sementes de abacate (Persea Americana Mill)	60
Figura 8 - Suspensão do pó da semente de abacate em solução de etanol 70% v/v sendo agitada em agitador magnético	63
Figura 9 - Filtrado no balão de fundo redondo com junta esmerilhada	64
Figura 10 - Evaporador rotativo para remoção do solvente	64
Figura 11 - Aplicação dos reveladores na placa N° 3	66
Figura 12 - Equipamento que foi utilizado para realização dos ensaios de perda de massa	71
Figura 13 - Ilustração da célula eletroquímica que foi utilizada	74
Figura 14 - Espectro FTIR do pó de semente de abacate	78
Figura 15 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico e do sólido precipitado do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel após revelação com solução de anisaldeído-ácido sulfúrico	80
Figura 16 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico e do sólido precipitado do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo acetato de etila / ácido acético / água (20:1,8:3,2 v/v/v) como fase móvel e revelação sob radiação ultravioleta após aplicação do revelador NP/PEG	80
Figura 17 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo n-butanol saturado com água / água / ácido acético glacial (20:5:0,5 v/v/v) como fase móvel após revelação com soluções de cloreto férrico, ácido fosfomolibdico, reagente de Dragendorff e NP/PEG. (a) Visualização das	

manchas na placa N° 3; (b) Exposição da placa N° 3, à direita, à radiação ultravioleta	81
Figura 18 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel após revelação com solução de vanilina-ácido perclórico, tendo-se a visualização das manchas na placa N° 4, à direita	82
Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate	84
Figura 20 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 9,5-6,0	85
Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 6,0-3,1	85
Figura 22 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 3,1-0,7	86
Figura 23 - Cromatograma do extrato hidroalcolólico da semente de abacate obtido por HPLC em fase reversa C18, adquirido em a) 280 nm, b) 320 nm e c) cromatograma de intensidade de picos base. (Condições de análise descritas no item 4.2.1.2.4 da página 69)	87
Figura 24 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo da isoterma de Langmuir ..	95
Figura 25 - Gráficos de polarização linear do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	96
Figura 26 - Diagramas de Nyquist do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	98
Figura 27 - Diagramas de Bode, contendo (a) logaritmo do módulo de impedância e (b) ângulo de fase, do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	99
Figura 28 - Valores de impedância real na frequência de 30 mHz para o aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	100
Figura 29 - Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância	101
Figura 30 - Gráficos de polarização potenciodinâmica do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	104
Figura 31 - Curvas de polarização anódica e catódica genéricas	105

Figura 32 - Imagens de MEV da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. (a) elétrons retroespalhados. (b) elétrons secundários. Escala 20 µm..... 107

Figura 33 - EDS da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. (a) imagem com todas as substâncias. (b) espectro de EDS. (c) ferro. (d) carbono. (e) oxigênio. Escala 60 µm 108

Figura 34 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 20 µm 109

Figura 35 - EDS da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. (a) imagem com todas as substâncias. (b) espectro de EDS. (c) ferro. (d) carbono. (e) oxigênio. (f) alumínio. Escala 60 µm 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Isotermas de adsorção	33
Tabela 2 - Dados de toxicidade de um conjunto de inibidores convencionais	36
Tabela 3 - Avaliação de inibidores de acordo com os 12 princípios da Química Verde	45
Tabela 4 - Principais cultivares de abacate presentes no mercado brasileiro	57
Tabela 5 - Publicações científicas que abordam o abacate como inibidor de corrosão	58
Tabela 6 - Testes qualitativos do extrato hidroetanólico da semente de abacate	83
Tabela 7 - Identificação dos compostos correspondentes aos picos dos espectros de massas	88
Tabela 8 - Resultado do ensaio gravimétrico a 25 °C e tempo de 2 h, variando a concentração do inibidor	90
Tabela 9 - Resultado do ensaio gravimétrico no qual adotou-se concentração do inibidor de 1,77 g/L e tempo de 2 h, variando a temperatura	91
Tabela 10 - Resultado do ensaio gravimétrico no qual adotou-se concentração do inibidor de 1,77 g/L e temperatura de 25 °C, variando o tempo	92
Tabela 11 - Cobertura de superfície para os experimentos de perda de massa realizados a 25 °C, por 2 h, referente a diferentes concentrações de inibidor	93
Tabela 12 - Ajuste dos dados experimentais dos ensaios gravimétricos aos modelos de isotermas de adsorção	93
Tabela 13 - Valores de resistência de polarização linear para as diferentes condições experimentais	97
Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente	102
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de polarização anódica e catódica	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ads	adsorvido
ATR-FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada
CCD	cromatografia em camada delgada
CE	contra eletrodo
CMC	concentração micelar crítica
DNA	ácido desoxirribonucleico
EC ₅₀	<i>effective concentration 50%</i> (concentração efetiva 50%)
EDS	espectroscopia dispersiva em energia
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	eletrodo de referência
ESI-MS	<i>electrospray ionization - mass spectrometry</i> (espectrometria de massas com ionização por electrospray)
ET	eletrodo de trabalho
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GAE	equivalentes em ácido gálico
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta performance)
LC ₅₀	<i>lethal concentration 50%</i> (concentração letal 50%)
LD ₅₀	<i>lethal dose 50%</i> (dose letal 50%)
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MS/MS	espectrometria de massas sequencial

OCP	<i>open circuit potential</i> (potencial de circuito aberto)
OSPAR	Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste
PARCOM	Comissão de Paris
PM	perda de massa
PP	polarização potenciodinâmica
RMN de ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RPL	resistência de polarização linear
sat	saturada
sol	solução

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
Φ	potencial de carga superficial	V
E_{corr}	potencial de corrosão	V
E_z	potencial de carga zero	V
θ	cobertura de superfície	-
T_C^0	taxa de corrosão na ausência de inibidor	kg/(m ² .s)
T_C^*	taxa de corrosão na presença de inibidor	kg/(m ² .s)
K_{ads}	constante de adsorção	m ³ /g
C	concentração de inibidor de corrosão	mol/m ³
a	parâmetro lateral de interação entre as moléculas adsorvidas	-
g	parâmetro lateral de interação entre as moléculas adsorvidas	-
x	número de moléculas de água adsorvidas substituídas por moléculas de inibidor	-
y	número de moléculas adsorvidas em cada sítio ativo	-
$P_{O/A}$	coeficiente de partição entre as fases octanol e água	-
BCF	fator de bioconcentração	-
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão	A/m ²
R_{tc}	resistência de transferência de carga	Ω .m ²
C_{dc}	capacitância da dupla camada	F/m ²
T_C	taxa de corrosão	kg/(m ² .s)
λ	comprimento de onda	nm

K_t	constante da taxa de corrosão (Equação 25)	kg/(m ² .s)
W	perda de massa	kg
A	área total exposta da amostra de aço galvanizado	m ²
t	tempo de imersão	s
D	densidade do aço galvanizado	kg/m ³
η_{PM}	eficiência de inibição obtida a partir das medidas de perda de massa	-
η_{EIE}	eficiência de inibição obtida a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	-
R_{tc}^0	resistência de transferência de carga na ausência de inibidor	$\Omega.m^2$
R_{tc}^*	resistência de transferência de carga na presença de inibidor	$\Omega.m^2$
η_{PP}	eficiência de inibição obtida a partir das medidas de PP	-
i_{corr}^0	densidade de corrente de corrosão na ausência de inibidor	A/m ²
i_{corr}^*	densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor	A/m ²
R_p	resistência de polarização	$\Omega.m^2$
E	potencial	V
i	densidade de corrente	A/m ²
η_{RPL}	eficiência de inibição obtida a partir das medidas de RPL	-
R_p^0	resistência de polarização na ausência de inibidor	$\Omega.m^2$
R_p^*	resistência de polarização na presença de inibidor	$\Omega.m^2$
R_s	resistência do eletrólito	$\Omega.m^2$
CPE	elemento de constante de fase	F.m ⁻² .S ^($\alpha-1$)

Z_{CPE}	impedância do elemento de fase constante	Ω
Y_0	valor do CPE	$F.m^{-2}.S^{(\alpha-1)}$
j	um número imaginário	-
ω	frequência angular	Hz
α	fator de dispersão	-
E_e	potencial de equilíbrio	V
i_0	densidade de corrente de troca	A/m^2
b_a	declive de Tafel anódico	V/década
b_c	declive de Tafel catódico	V/década
T	temperatura	$^{\circ}C$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO	24
2.1. OBJETIVO GERAL	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. O DESAFIO DA CORROSÃO: OS INIBIDORES COMO ALTERNATIVA PARA ENFRENTÁ-LO	25
3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO.....	26
3.3. EFEITOS AMBIENTAIS ADVERSOS DOS INIBIDORES CONVENCIONAIS ...	34
3.4. INIBIDORES DE CORROSÃO VERDES	37
3.5. O AÇO GALVANIZADO E SUA CORROSÃO	45
3.5.1. Inibição da corrosão do aço galvanizado	51
3.6. O ABACATE COMO INIBIDOR DE CORROSÃO	56
3.6.1. A semente do abacate	59
4. METODOLOGIA	62
4.1. SUBSTRATO, MEIO CORROSIVO E INIBIDOR DE CORROSÃO	62
4.2. MÉTODOS	62
4.2.1. Caracterização do inibidor	62
4.2.1.1. Análise da semente de abacate por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2.1.2. Obtenção e caracterização do extrato hidroetanólico da semente de abacate	63
4.2.1.2.1. Obtenção do extrato hidroetanólico da semente de abacate	63
4.2.1.2.2. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia em camada delgada (CCD).....	65
4.2.1.2.2.1. Reagentes para revelações cromatográficas	66

4.2.1.2.3. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹ H)	69
4.2.1.2.4. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) equipada com detector por espectrometria de massas sequencial (MS/MS) (HPLC-MS/MS)	69
4.2.2. Ensaio gravimétrico: perda de massa	70
4.2.2.1. Isotermas de adsorção e mecanismo	72
4.2.3. Ensaio Eletroquímicos	73
4.2.3.1. Resistência de polarização linear	75
4.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	75
4.2.3.3. Polarização potenciodinâmica	76
4.2.4. Caracterização morfológica da superfície do aço galvanizado	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO INIBIDOR	78
5.1.1. Análise da semente de abacate por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	78
5.1.2. Obtenção e caracterização do extrato hidroetanólico da semente de abacate	79
5.1.2.1. Obtenção do extrato hidroetanólico da semente de abacate	79
5.1.2.2. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia em camada delgada (CCD).....	79
5.1.2.3. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹ H)	84
5.1.2.4. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) equipada com detector por espectrometria de massas sequencial (MS/MS) (HPLC-MS/MS)	86
5.2. ENSAIO GRAVIMÉTRICO: PERDA DE MASSA	89
5.2.1. Isotermas de adsorção e mecanismo	92

5.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	95
5.3.1. Resistência de polarização linear	95
5.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	97
5.3.3. Polarização potenciodinâmica	103
5.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO	106
6. CONCLUSÃO	112
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXO 1.....	126

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é a degradação interfacial e irreversível de um material por ação física, química ou eletroquímica do ambiente, associada ou não a solicitações mecânicas (GENTIL, 2011; HEUSLER; LANDOLT; TRASATTI, 1989). Considerando a corrosão de materiais metálicos, esse fenômeno também pode ser interpretado como a reversão do processo metalúrgico, já que retorna os metais à forma em que se encontravam originalmente na natureza (McCAFFERTY, 2010).

O custo da corrosão corresponde a cerca de 3-4% do produto interno bruto de países industrializados, sendo pelo menos um quinto dessa porcentagem decorrente de métodos ineficientes de combate e monitoramento. Os gastos com a corrosão, normalmente, são oriundos de medidas preventivas, substituição e manutenção de equipamentos, que muitas vezes acarretam interrupção de produção, além de despesas decorrentes de danos à saúde humana e ao meio ambiente, como consequência, por exemplo, de acidentes (BARDAL, 2004).

Há uma grande diversidade de métodos de combate à corrosão e eles podem ser baseados em revestimentos protetores ou na modificação do processo, do meio corrosivo ou do metal (GENTIL, 2011). Um método de controle da corrosão amplamente empregado é a adição de inibidores de corrosão ao meio, de tal forma que a alteração da química desse ambiente promova a redução da taxa do processo corrosivo (GROYSMAN, 2010). No entanto, os inibidores convencionais, como os cromatos, a hidrazina, além da maior parte dos compostos orgânicos que atuam como inibidores mistos, causam acentuados efeitos ambientais adversos (PAPAVINASAM, 2011; SASTRI, 2011).

Em razão disso, as pesquisas na área têm se voltado para a busca de inibidores de corrosão verdes, que protejam o metal de maneira satisfatória sem prejudicar o meio ambiente, apresentando menor toxicidade e maior biodegradabilidade que os inibidores convencionais (RANI; BASU, 2012). Os inibidores verdes orgânicos geralmente são classificados como mistos (POPOOLA, 2019) e os inorgânicos como catódicos precipitadores (IBRAHIMI et al., 2017). Eles podem ser obtidos a partir de líquidos iônicos, surfactantes, biopolímeros, aminoácidos, fármacos, extratos e óleos de plantas, assim como sais solúveis de metais de terras raras (IBRAHIMI et al., 2017).

Além da eficiência e das características do próprio inibidor verde, é importante avaliar o custo-benefício e o impacto ambiental dos possíveis processos utilizados

para produzi-lo, verificando se são ambientalmente adequados e de baixo custo. Tendo em vista essa avaliação, inibidores verdes oriundos de resíduos da indústria agropecuária são bastante promissores, porque além de não serem tóxicos fornecem uma destinação adequada para esses resíduos que seriam descartados, agregando valor à cadeia de produção do produto principal. Logicamente, faz-se necessário que o processo de obtenção do inibidor a partir desse resíduo também seja ambientalmente amigável.

O abacate pode ser elencado como um promissor inibidor verde de corrosão, pelo fato de algumas de suas partes constituintes representarem resíduos da indústria agropecuária. Em 2019 foram exportadas 10,2 mil toneladas de abacate pelo Brasil e 2141,7 mil toneladas globalmente, apresentando um crescimento de 271,55% em relação ao ano de 2009, o que indica um mercado em ascensão (FAO, 2020). O abacate é consumido principalmente *in natura*, sendo sua casca (11% da massa total) e semente (16% da massa total) descartadas. Esses subprodutos descartados são ricos em fitoquímicos como ácidos fenólicos (ácidos hidroxicinâmicos e ácidos hidroxibenzoicos), flavonoides (catequina, epicatequina, epicatequina galato, rutina, isorhamnetina, narirutina, quercetina, taxifolina), procianidinas, derivados de álcool graxo poli-hidroxilado, carotenoides, alcaloides, fitoesteróis e tocoferóis (LÓPEZ et al., 2020). A presença desses fitoquímicos motivou a aplicação dos resíduos da produção de abacate como inibidores de corrosão em estudos com metais como aço carbono 1020 (GOMES, 1999), alumínio (ILOAMAEKE et al., 2017), aço carbono AISI 1020 (KASPRZAK, 2018), aço carbono, com baixo teor de carbono (GUSTI et al., 2019) e aço carbono SAE 1008 (JESUS et al., 2020). Os inibidores apresentaram eficiências de inibição que chegaram a 92%.

Apesar das altas eficiências de inibição de corrosão encontradas nos estudos, poucos metais foram testados até o presente momento e há uma carência de informações mais aprofundadas sobre o mecanismo de atuação do abacate como inibidor de corrosão. Este trabalho procura ajudar a preencher essa lacuna ao estudar o uso de um inibidor oriundo da semente de abacate na prevenção da corrosão do aço galvanizado.

O aço galvanizado é o aço carbono revestido com zinco. Trata-se de um revestimento metálico, que é um tipo de método de combate à corrosão que visa aumentar a vida útil de peças de aço carbono. Apesar de eficaz quando exposto a ambientes amenos, como condições atmosféricas normais ou águas naturais, o

revestimento de zinco se torna menos protetivo em ambientes mais agressivos, como os que são típicos de processos industriais (GENTIL, 2011).

O aço galvanizado é aplicado em painéis de automóveis, tubos usados como eletrodutos, componentes de sistemas de telefonia e linhas de transmissão de corrente elétrica, além de silos para armazenamento de cereais (GENTIL, 2011). Dada sua importância, já existem tentativas de reduzir a corrosão desse aço, por meio de técnicas como a cromatização (ZHANG, 1996), a aplicação de tinta orgânica (KUKLIK; KUDLACEK, 2016), ou ainda a adição de inibidores de corrosão ao meio (KARTSONAKIS et al., 2016), visando a redução da taxa de dissolução anódica do zinco.

Já foram realizados estudos com inibidores de relativa baixa toxicidade para prevenção da corrosão do aço galvanizado. Algumas das substâncias utilizadas como inibidores foram: amido de batata-doce (ANYIAM et al., 2020), oxalato de vanádio (GAO et al., 2018), L-cisteína (SHKIRSKIY et al., 2015), ácido decanoico (LEBRINI et al., 2009), toliltriazol (LEBRINI et al., 2008), fosfato de zinco modificado por molibdato e sílica de troca iônica de cálcio (ZIN; LYON; POKHMURSKII, 2003) e cloreto de cério (III) heptahidratado (ARENAS et al., 2001).

Esses estudos relatados, bem como a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura sobre inibição da corrosão do aço galvanizado, propõem alternativas eficazes no cumprimento de seu objetivo final, mas ao mesmo tempo ambientalmente amigáveis. Entende-se que a pesquisa a respeito da aplicação de inibidores verdes para prevenção da corrosão do aço galvanizado ainda possui um baixo número de publicações científicas em comparação com outros substratos metálicos, como o aço carbono. Portanto, há diversas substâncias que ainda podem ser testadas como inibidores, entre elas as substâncias oriundas dos subprodutos do abacate, e ainda existem muitos aspectos teóricos a serem discutidos, o que se objetiva realizar ao longo desse trabalho.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho possui como objetivo geral avaliar a eficiência do pó de semente de abacate (*Persea americana*) na inibição da corrosão do aço galvanizado exposto ao ácido clorídrico 0,5 mol/L.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar quimicamente o pó de semente de abacate por FTIR;
- Caracterizar quimicamente o extrato hidroetanólico do pó de semente de abacate por CCD, RMN de ^1H e HPLC-MS/MS;
- Investigar a atividade inibitória da corrosão do aço galvanizado em meio ácido (ácido clorídrico 0,5 mol/L) pelo pó de semente de abacate através de ensaios gravimétricos (PM) e eletroquímicos (RPL, EIE e PP);
- Obter a eficiência de inibição por diferentes métodos, derivados de ensaios gravimétricos e eletroquímicos;
- Estudar a influência dos parâmetros concentração de inibidor, temperatura e tempo de imersão sobre a eficiência de inibição nos ensaios gravimétricos;
- Inferir, a partir dos dados gerados nos ensaios gravimétricos, o mecanismo de atuação do inibidor;
- Estudar a influência da concentração de inibidor sobre a eficiência de inibição nos ensaios eletroquímicos;
- Caracterizar a morfologia da superfície do aço galvanizado após os ensaios gravimétricos por MEV, acoplada com sistema de EDS.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O DESAFIO DA CORROSÃO: OS INIBIDORES COMO ALTERNATIVA PARA ENFRENTÁ-LO

A corrosão pode ser definida como a degradação de um material por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a solicitações mecânicas. Embora o conceito esteja mais atrelado aos metais, alguns autores também consideram corrosão a deterioração de materiais cerâmicos e poliméricos em decorrência da ação do meio ambiente (GENTIL, 2011).

A corrosão é um fenômeno causado por uma reação interfacial irreversível de um material com seu ambiente (HEUSLER; LANDOLT; TRASATTI, 1989). Um exemplo dessa noção de irreversibilidade é a corrosão do ferro em meio ácido, que a 25 °C é espontânea apenas no sentido da dissolução do metal, não sendo viabilizado o retorno para o estado inicial. Isso significa que, nessa temperatura, não é possível tratar um sal ferroso com gás hidrogênio, que são os produtos da reação espontânea, para produzir ferro sólido. No entanto, na indústria siderúrgica, produz-se ferro no estado elementar a partir do minério de ferro através de um processo não espontâneo, em elevadas temperaturas, acima de 1000 °C, e na presença de CaCO_3 e de carbono, como coque. A corrosão também pode ser interpretada como o processo pelo qual os metais retornam à forma em que se encontravam originalmente na natureza, como minérios (McCAFFERTY, 2010).

Estudos estimaram que o custo da corrosão corresponderia a cerca de 3-4% do produto interno bruto de países industrializados. Também foi apontado que cerca de 20% desse prejuízo poderia ser evitado caso métodos de combate e monitoramento da corrosão fossem aplicados de maneira mais eficiente (BARDAL, 2004). O custo da corrosão inclui despesas diretas com substituição e manutenção de equipamentos, que acarretam perda financeira por interrupção da produção, além de despesas indiretas com medidas preventivas. Extrapolando o aspecto econômico, a corrosão também apresenta riscos à saúde humana e ao meio ambiente quando não é bem controlada. Ela, por exemplo, pode ser responsável pela fratura de um tanque de pressão que armazena um líquido tóxico ou inflamável (BARDAL, 2004).

Há uma grande diversidade de métodos de combate à corrosão, que objetivam reduzir a taxa com que a reação de dissolução metálica se processa. Esses métodos

podem se basear em revestimentos protetores ou na modificação do processo, do meio corrosivo ou do metal (GENTIL, 2011). Neste trabalho, o método enfocado consiste na adição de inibidores de corrosão, sendo essa fundamentalmente uma forma de modificação do meio corrosivo. O ambiente ao redor do metal pode ser sólido, como o concreto, líquido, como a água de resfriamento, gasoso, como a atmosfera, bifásico, como um combustível com água de drenagem ou ainda trifásico, como o solo. Sabe-se que a adição de compostos químicos a esse ambiente externo tem como resultado sua alteração química, o que tem influência na agressividade do meio, podendo aumentar ou diminuir a corrosão do metal. Os inibidores de corrosão alteram a química do ambiente de forma a reduzir a taxa do processo corrosivo do metal, sendo usualmente empregados em soluções aquosas, líquidos orgânicos, atmosfera e concreto (GROYSMAN, 2010).

3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão podem ser classificados conforme o esquema apresentado na Figura 1.

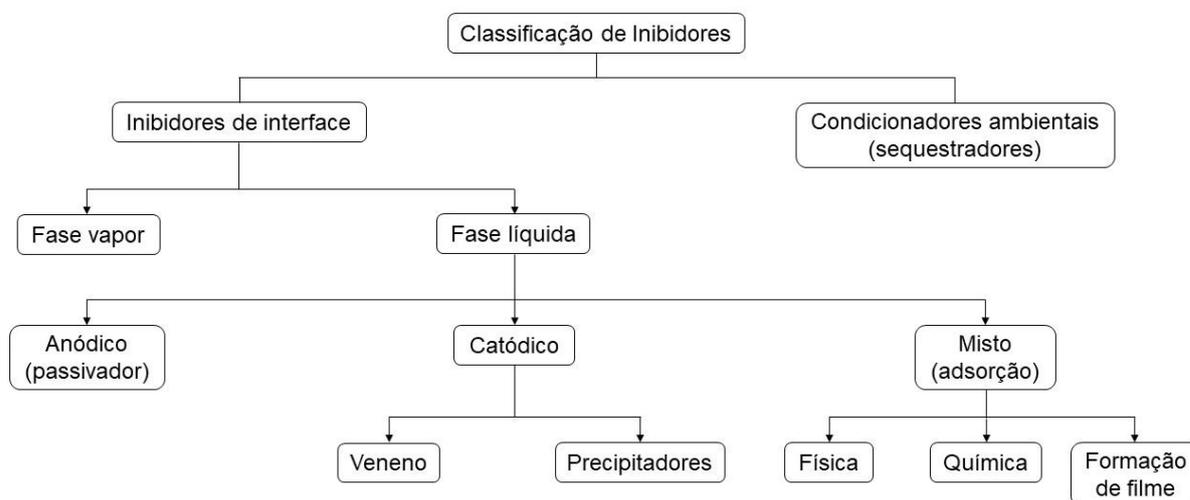


Figura 1 - Classificação dos inibidores de corrosão
Fonte: Adaptado PAPA VINASAM (2011)

Os inibidores que se enquadram na categoria dos condicionadores ambientais, também denominados sequestradores, promovem a redução da corrosão no meio através da eliminação de pelo menos uma espécie crucial para que o processo de degradação ocorra. Dado que em meios neutros e alcalinos uma reação catódica

habitual é a redução do O_2 em OH^- , nesse caso é possível controlar a corrosão utilizando sequestradores de oxigênio (PAPAVINASAM, 2011). Duas substâncias que têm sido amplamente empregadas com essa finalidade são a hidrazina e o sulfito de sódio. O mecanismo consiste na reação do composto inibidor com o oxigênio, de tal forma que sua concentração no meio seja reduzida ou anulada e ele se torne indisponível para a reação catódica do processo corrosivo. As reações da hidrazina e do sulfito de sódio com o oxigênio são apresentadas nas Equações 1 e 2, respectivamente (AHMAD, 2006; PAPAVINASAM, 2011).



Comparativamente, a hidrazina reage mais lentamente e é mais cara do que o sulfito de sódio. No entanto, para a eliminação da mesma concentração de oxigênio, a quantidade de hidrazina requerida é inferior à de sulfito de sódio. Desvantagens significativas são que o sulfito de sódio reage formando sulfato de sódio, o que aumenta o conteúdo total de sólidos dissolvidos no meio, e a hidrazina é considerada cancerígena. Alguns outros inibidores sequestradores de oxigênio que podem ser encontrados no mercado são os seguintes: carbohidrazida, N,N-dietilhidroxilamina, isoascorbato de amônio e hidroquinona (AHMAD, 2006).

Os inibidores em fase vapor são compostos sólidos que, em ambiente fechado, se volatilizam, condensando na superfície do metal imerso nesse sistema, de modo a conferir proteção contra a corrosão. Esses inibidores podem ser aplicados livres, como é feito nas caldeiras, ou impregnados em suportes como papelão ou papel encerado, o que consiste em uma estratégia para a proteção temporária de peças e equipamentos metálicos durante seu transporte e armazenamento em embalagens. Um inibidor em fase vapor muito comercializado é o nitrito de dicitohexilamina, sendo apenas um grama desse composto capaz de saturar $550 m^3$ de ar, protegendo o metal por alguns anos. Em contrapartida aos efeitos positivos da sua utilização, alguns metais não ferrosos podem apresentar aumento da taxa de corrosão na presença dos inibidores em fase vapor (SCHWEITZER, 2009).

Os inibidores anódicos tornam mais lenta ou interrompem a reação anódica. Na prática, eles podem atuar na estabilização do filme passivo, na repassivação do

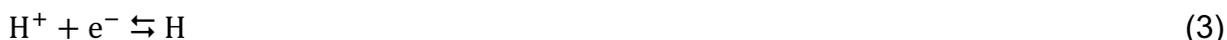
metal caso o filme esteja danificado e na proteção contra a adsorção de ânions agressivos, como o cloreto. Por isso, são usualmente chamados de passivadores. Um efeito da atuação dos inibidores anódicos é a elevação do potencial de corrosão do metal, tornando-o mais nobre (BRADFORD, 1993). O potencial de corrosão, ou de repouso, corresponde ao valor estabilizado do potencial de circuito aberto, do termo em inglês *open circuit potential* (OCP), condição em que a taxa da dissolução anódica é igual à taxa da reação catódica (ZHANG, 1996).

A concentração crítica de inibidor anódico corresponde àquela na qual toda a superfície do metal encontra-se passivada, sendo o valor dessa concentração aumentado se a quantidade de oxigênio dissolvido diminuir, a temperatura aumentar, a concentração de cloreto aumentar e o pH diminuir no meio corrosivo. É necessário exceder a concentração crítica em todo o sistema, visto que se a quantidade de inibidor anódico não for suficiente para passivar toda a superfície do metal, pequenas áreas anódicas forneceriam elétrons para grandes áreas catódicas e o material estaria sujeito à corrosão localizada nesses pontos (BRADFORD, 1993).

Há dois tipos de passivadores, os diretos e os indiretos. Os passivadores diretos, também chamados de oxidantes, contêm ânions que reagem com a superfície metálica, sendo incorporados ao filme passivo a fim de completá-lo, repará-lo e fortalecê-lo. Alguns exemplos desta categoria são os cromatos (CrO_4^{2-}), nitritos (NO_2^-), molibdatos (MoO_4^{2-}) e tungstos (WO_4^{2-}). Apesar de serem considerados os melhores oxidantes, por passivarem metais em soluções com baixa aeração, os cromatos são cancerígenos e os nitritos se decompõe em nitrosoaminas cancerígenas. Os passivadores indiretos são substâncias alcalinas, que geram uma elevada quantidade de íons OH^- na solução, que por sua vez reagem com os íons H^+ adsorvidos nos sítios catódicos, liberando-os para que o oxigênio dissolvido no meio possa ser adsorvido. Há os passivadores indiretos inorgânicos, como NaOH , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2SiO_3 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, e os orgânicos, como benzoato de sódio e cinamato de sódio (BRADFORD, 1993).

Os inibidores catódicos podem combater a corrosão diminuindo a taxa da reação de redução por mecanismos diversos, sendo nesse caso denominados venenos, ou então alcançam tal efeito especificamente precipitando de forma seletiva nas regiões catódicas do metal, condição em que são chamados de precipitadores. Em meio ácido, uma típica reação de redução consiste na conversão de íons H^+ em

moléculas de H_2 , em um mecanismo cujo hidrogênio atômico é a espécie intermediária, conforme mostrado nas Equações 3 e 4 (PAPAVINASAM, 2011).



Em meio neutro e alcalino, uma reação catódica comum é a redução do oxigênio, como apresentado na Equação 5 (PAPAVINASAM, 2011).



Os venenos podem atuar de diferentes formas para reprimir a reação de redução. Por exemplo, compostos de elementos da família 15 da tabela periódica, como fósforo, arsênio, antimônio e bismuto, são reduzidos no catodo formando uma camada metálica. A reação de redução de um composto de arsênio, utilizado como veneno catódico, é expressa na Equação 6 (BRADFORD, 1993).



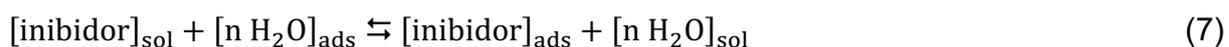
Um possível problema associado ao uso dos venenos catódicos em meio ácido é a fragilização por hidrogênio, pois o hidrogênio atômico, que foi coibido de se recombinar em hidrogênio gasoso, tende a se difundir no metal, causando danos. Ânions inorgânicos como boratos, fosfatos e silicatos também podem agir como venenos catódicos em meios quase neutros e alcalinos. Esses inibidores formam filmes protetores sobre a superfície metálica, dificultando a difusão do oxigênio, o que afeta a velocidade da reação de redução. Outros venenos, como os íons sulfeto e seleneto, podem se adsorver nos sítios catódicos, desativando-os. A maior parte dos venenos catódicos são compostos tóxicos (PAPAVINASAM, 2011).

Enquanto isso, os precipitadores podem ser, por exemplo, os sulfatos de níquel, de zinco e de magnésio, pois os íons Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} reagem com as hidroxilas presentes nos sítios catódicos para formar seus respectivos hidróxidos insolúveis que precipitam naqueles locais, protegendo o metal. Em águas duras é observada a atuação dos precipitadores em uma circunstância natural, pois na presença de

bicarbonato de cálcio ou de magnésio, o íon bicarbonato pode reagir com a hidroxila dos sítios catódicos, formando o íon carbonato, que precipita como carbonato de cálcio ou de magnésio, se depositando na superfície metálica (DARIVA; GALIO, 2014).

De uma forma geral, os inibidores catódicos são considerados mais seguros que os anódicos, uma vez que, na maior parte dos casos, não há, para os catódicos, uma concentração crítica. Sobre os efeitos observados nas curvas de polarização de um metal, normalmente o uso de um inibidor catódico provoca uma redução da corrente de corrosão, um aumento da constante de Tafel catódica e uma diminuição do potencial de corrosão (DARIVA; GALIO, 2014).

Os inibidores mistos, que frequentemente são chamados de inibidores de adsorção, são compostos orgânicos e correspondem a cerca de 80% da totalidade. Eles recebem essa classificação porque têm a capacidade de reprimir tanto a reação anódica quanto a catódica, não necessariamente com a mesma intensidade (PARKINS, 1981). Dado um metal imerso em uma fase aquosa, para que um inibidor misto seja capaz de protegê-lo é necessário que as forças de interação entre o metal e o inibidor superem as forças existentes entre o metal e as moléculas de água. Dessa forma, o inibidor substituiria as moléculas de água previamente adsorvidas na superfície metálica, conforme apontado na Equação 7 (PAPAVINASAM, 2011).



Os inibidores mistos se aderem à superfície do metal de três maneiras possíveis: fisissorção, quimissorção ou formação de filme. A fisissorção ocorre em razão da força de atração eletrostática entre o inibidor e a superfície metálica eletricamente carregada. Trata-se de um processo com baixa energia de ativação, rápido e, na maior parte das vezes, reversível. O aumento de temperatura tende a provocar a dessorção das espécies adsorvidas por esse processo (PAPAVINASAM, 2011).

O potencial de carga superficial (Φ) do metal pode ser determinado através da diferença do potencial de corrosão (E_{corr}) pelo potencial de carga zero (E_z), como mostrado na Equação 8. No E_z , a carga líquida na superfície do metal é nula (PEDEFERRI, 2018).

$$\Phi = E_{corr} - E_z \quad (8)$$

Os valores de E_z para uma série de metais foram obtidos experimentalmente por diversos autores ao longo dos anos e compilados em tabelas que podem ser encontradas na literatura. Ressalta-se que o resultado da medição de E_z depende do tratamento prévio, da orientação cristalográfica da superfície, da pureza do metal, da natureza da solução e, certamente, do método escolhido para a medida. Portanto, selecionar dados desse potencial não é uma tarefa trivial (TRASATTI, 1971).

Mas o conhecimento de E_z é importante uma vez que permite a determinação de Φ , cujo sinal controla o tipo de espécie adsorvida na superfície do metal. Se Φ é positivo, a adsorção de ânions é favorecida. Já se Φ é negativo, a adsorção de cátions é favorecida. O sinal de Φ também controla a orientação do dipolo elétrico de moléculas neutras adsorvidas na superfície metálica (PEDEFERRI, 2018). Na Figura 2 é exibido um esquema da fisissorção de um inibidor na superfície de um metal, evidenciando a natureza eletrostática da interação.

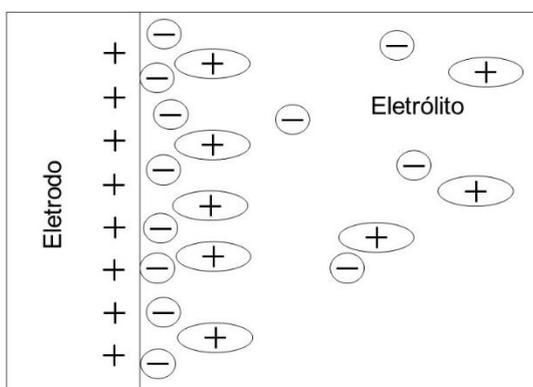


Figura 2 - Fisissorção de um inibidor carregado negativamente na superfície de um metal carregada positivamente

Fonte: Adaptado PAPA VINASAM (2011)

Sob condições favoráveis, a fisissorção pode ser convertida em quimissorção, quando ocorre a ligação química envolvendo transferência ou compartilhamento de elétrons entre o metal e o inibidor. Esse processo de adsorção baseado em ligação química é mais lento, não é reversível e normalmente se fortalece com o aumento da temperatura (PAPA VINASAM, 2011).

Quanto ao metal, a quimissorção é favorecida pela presença de orbitais de elétrons vazios de baixa energia disponíveis para interagir com moléculas doadoras,

como é comum em metais de transição (PEDEFERRI, 2018). Em relação às espécies adsorvidas, a transferência de elétrons é favorecida pela presença de: sistemas de elétrons π com ligações múltiplas ou anéis aromáticos, moléculas orgânicas neutras contendo par de elétrons livres em um átomo doador ou ainda elétrons fracamente ligados, como nos ânions -COO^- e -O^- . É através desses grupos ativos que a espécie inibidora se liga à superfície metálica, sendo a força da ligação coordenada dependente da densidade eletrônica no átomo doador do grupo funcional e da polarizabilidade do grupo (PEDEFERRI, 2018).

A adição de grupos ativos em moléculas inibidoras teria, a princípio, um efeito positivo na eficiência de inibição da corrosão. No entanto, outros fatores podem interferir nessa eficiência, como a área, o peso e a configuração molecular (PEDEFERRI, 2018). Na Figura 3 são mostradas algumas substâncias orgânicas que usualmente atuam como inibidores mistos, sendo perceptível a presença dos grupos ativos que viabilizam a adsorção na superfície metálica.

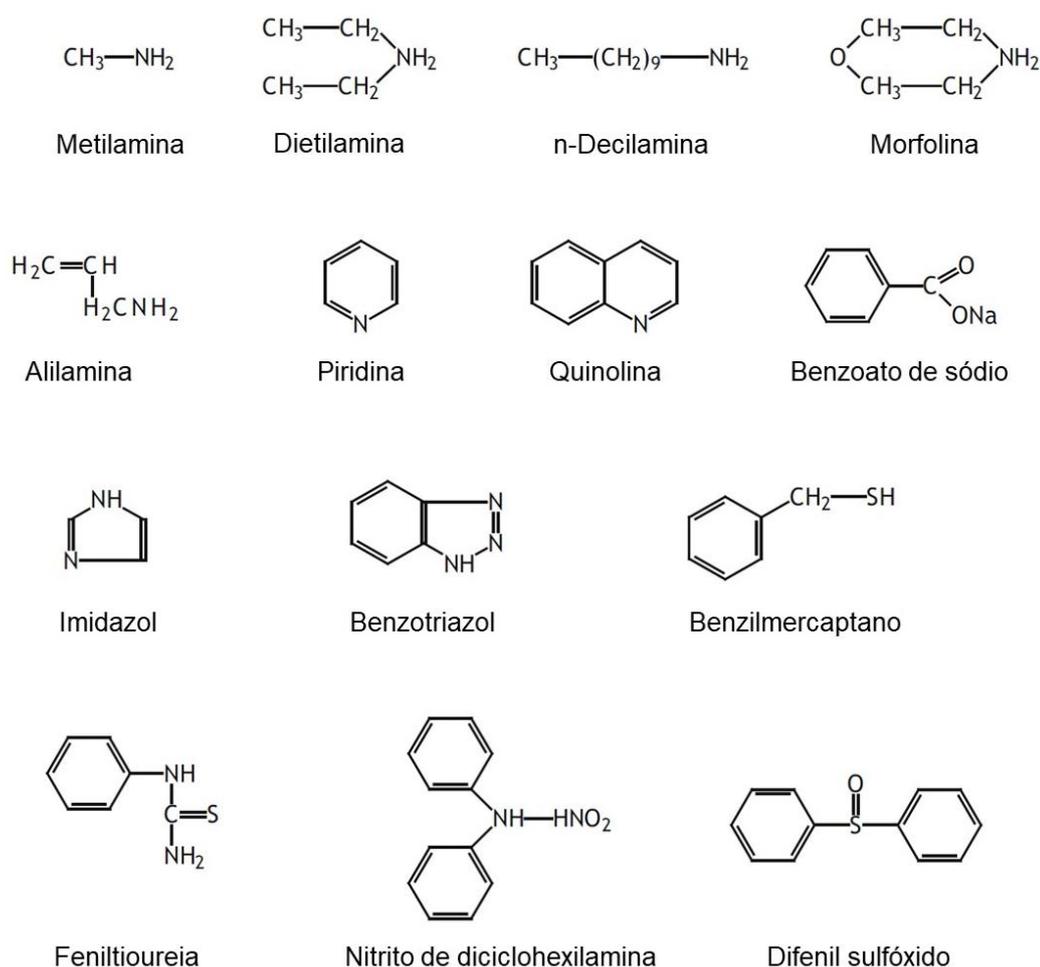


Figura 3 - Substâncias orgânicas frequentemente empregadas como inibidores mistos
Fonte: Adaptado PEDEFERRI (2018)

A maior parte dessas substâncias apresenta algum nível de toxicidade, impactando o meio ambiente (DARIVA; GALIO, 2014). Por fim, as espécies inibidoras adsorvidas, sob condições propícias, ainda podem sofrer reações de superfície que resultam na formação de filme polimérico. Quando os filmes não são solúveis, são aderentes e evitam o acesso do meio corrosivo ao metal, há uma melhora significativa da proteção contra a corrosão em relação às camadas adsorvidas de inibidor (PAPAVINASAM, 2011).

As isotermas de adsorção podem fornecer informações importantes sobre a natureza e a força da interação entre o inibidor e a superfície do metal. Essas isotermas são definidas em função de uma grandeza chamada de cobertura de superfície (θ), que por sua vez pode ser determinada conhecendo-se as taxas de corrosão na presença (T_C^*) e na ausência de inibidor (T_C^0), conforme Equação 9 (SASTRI; GHALI; ELBOUJDAINI, 2007).

$$\theta = 1 - \frac{T_C^*}{T_C^0} \quad (9)$$

Algumas das principais isotermas de adsorção utilizadas para caracterizar inibidores em pesquisas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Isotermas de adsorção

Nome	Isoterma	Gráfico
Langmuir	$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$	$\frac{C}{\theta}$ vs C
El-Alwady	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_{ads} + y \log C$	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ vs $\log C$
Temkin	$\theta = \left(\frac{-2,303}{2a}\right) \log K_{ads} + \left(\frac{-2,303}{2a}\right) \log C$	θ vs $\log C$
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K_{ads} + x \log(1-\theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$ vs $\log(1-\theta)$
Frumkin	$\log\left[\frac{\theta}{(1-\theta)}C\right] = \log K_{ads} + g\theta$	$\log\left[\frac{\theta}{(1-\theta)}C\right]$ vs θ

θ , cobertura de superfície; K_{ads} , constante de adsorção; C , concentração de inibidor de corrosão; a e g , parâmetros laterais de interação entre as moléculas adsorvidas; x , número de moléculas de água adsorvidas substituídas por moléculas de inibidor; y , número de moléculas adsorvidas em cada sítio ativo.

Fonte: Adaptado TEIXEIRA et al. (2021)

No caso da isoterma de Langmuir, a camada adsorvida possui a espessura igual a um diâmetro de uma molécula, formando uma monocamada. Não há lugares vazios ou interações entre as moléculas adsorvidas nos sítios. Conclui-se que essa isoterma é válida para processos de adsorção homogêneos. Como a tendência de adsorção é a mesma para todos os sítios, os adsorbatos possuem energia livre e entalpia de adsorção semelhantes (FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2017).

Com relação à isoterma de Temkin, é assumido que o calor de adsorção de todas as moléculas de adsorbato na camada adsorvida diminui linearmente com o aumento da cobertura de superfície, devido às interações entre as moléculas adsorvidas. Sabe-se que para $a > 0$, tem-se atração entre as moléculas adsorvidas, e para $a < 0$, tem-se repulsão entre as moléculas adsorvidas (TEIXEIRA et al., 2021).

No que se refere às isotermas de El-Alwady e Flory-Huggins, em ambas é considerado que uma única molécula inibidora pode se adsorver em mais de um sítio ativo ou que um sítio ativo pode ser ocupado por mais de uma molécula inibidora. Para a isoterma de El-Alwady, valores de $y < 1$ indicam que uma única molécula foi adsorvida em mais de um sítio ativo. Para a isoterma de Flory-Huggins, valores de $x > 1$ demonstram que mais de uma molécula de água foi substituída por uma molécula de inibidor (TEIXEIRA et al., 2021).

Já a isoterma de Frumkin é um modelo otimizado da isoterma de Langmuir. Neste modelo, as moléculas não são consideradas pontuais e interagem entre si. Além disso, a heterogeneidade da superfície é levada em conta (ALMEIDA, 2021; FILHO; GONZALEZ; AVACA, 1980; TEIXEIRA et al., 2021).

Por último, observa-se que os inibidores anódicos passivadores, catódicos precipitadores e mistos que proporcionam a formação de filme polimérico produzem camadas tridimensionais na interface, sendo então classificados coletivamente como inibidores de interfase (PAPAVINASAM, 2011).

3.3. EFEITOS AMBIENTAIS ADVERSOS DOS INIBIDORES CONVENCIONAIS

Os inibidores convencionais, já estabelecidos no mercado, apesar de apresentarem um desempenho satisfatório na função de combater a corrosão, na maior parte das vezes são prejudiciais ao meio ambiente (SASTRI, 2011).

Dada a preocupação com a vida marinha ameaçada por fontes terrestres de poluição, em 1978 a Comunidade Econômica Europeia delegou à Comissão de Paris

(PARCOM), dentre outras atribuições, o desenvolvimento de testes ambientais padronizados e a elaboração de recomendações sobre o uso dos dados provenientes desses testes no cotidiano industrial (SASTRI, 2011). Em 1998, a PARCOM deixou de existir para dar lugar à Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste (OSPAR), havendo naturalmente aprimoramentos nos protocolos no decorrer dos anos (OSPAR, 2021).

Em relação ao controle dos possíveis efeitos adversos de produtos químicos sobre o meio ambiente, os guias de testes propostos pela PARCOM se baseavam em três fatores: toxicidade, biodegradação e bioacumulação (SASTRI, 2011). Eles são brevemente discutidos na sequência dessa seção.

A toxicidade é medida como LC_{50} e EC_{50} , em organismos de diferentes níveis tróficos, incluindo produtores primários, consumidores e decompositores. LC_{50} corresponde à concentração da substância que de fato leva à morte 50% da população dos organismos analisados, enquanto EC_{50} se refere à concentração do composto necessária para afetar negativamente 50% da população, por exemplo debilitando alguma característica funcional (SASTRI, 2011).

A biodegradação é o processo em que, pela ação de microrganismos, produtos químicos orgânicos são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, como os ciclos do enxofre, do carbono e do nitrogênio (HODZIC, 2004). Representando a variedade de condições do fenômeno da biodegradação na natureza, os testes laboratoriais podem ser em compartimento terrestre ou aquático, em meio marinho ou de água doce, operados em aerobiose ou anaerobiose e, ainda, realizados de forma estática, semi-estática ou contínua (PAGGA, 1997).

A bioacumulação é a passagem de um contaminante do ambiente externo para um organismo vivo, a partir de todas as rotas de exposição possíveis, como água, ar, solo, sedimentos ou dieta (GOULET; FORTIN; SPRY, 2012). Ela pode ser expressa pelo coeficiente de partição entre suas fases de octanol e água ($P_{O/A}$) ou pelo fator de bioconcentração (BCF), cujos cálculos são mostrados nas Equações 10 e 11, respectivamente (ARNOT; GOBAS, 2006; SASTRI, 2011).

$$P_{O/A} = \frac{\text{concentração do inibidor em octanol}}{\text{concentração do inibidor em água}} \quad (10)$$

$$BCF = \frac{\text{concentração do inibidor no organismo}}{\text{concentração do inibidor na água}} \quad (11)$$

Quanto mais alto o valor de $P_{O/A}$, maior a frequência com que o composto se desprende das moléculas de água ao passar através da membrana celular, indicando uma bioacumulação mais elevada no organismo. Logicamente, maiores valores de BCF também significam uma bioacumulação em maior proporção (SASTRI, 2011).

Na Tabela 2 são apresentados os valores de LC_{50} de um conjunto de inibidores de corrosão convencionais. Os ensaios que originaram os dados indicados seguiram as diretrizes do teste “OECD 203”, cujo princípio é a exposição de uma espécie de peixe ao composto químico, por um período de 96 h, em condições que podem ser estáticas, semi-estáticas ou de fluxo contínuo. Nessas diretrizes estão incluídas especificações para parâmetros do meio como temperatura, salinidade, pH, dureza e tempo de incidência de luz, que variam de acordo com a espécie de peixe. Sobre a interpretação do resultado, quanto mais baixo o valor de LC_{50} , menor a concentração da substância em análise necessária para matar 50% da população de peixes, sendo ela, portanto, mais tóxica (OECD, 2019).

Tabela 2 - Dados de toxicidade de um conjunto de inibidores convencionais

Inibidor	Espécie de Peixe	Condição do Teste	LC_{50} (mg/L)	Categoria*
hidroquinona	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fluxo contínuo	0,64	toxicidade extremamente alta
fosfato dissódico	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	semi-estático	> 100	toxicidade baixa
sulfato de níquel	<i>Pimephales promelas</i>	fluxo contínuo	2,9 - 17,6	toxicidade alta/moderada
dietilamina	<i>Oryzias latipes</i>	semi-estático	27	toxicidade moderada
alilamina	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	semi-estático	7,65	toxicidade alta
piridina	<i>Danio rerio</i>	semi-estático	560 – 1000	toxicidade baixa

*Categoria: $LC_{50} \leq 1$ mg/L, toxicidade extremamente alta; 1 mg/L < $LC_{50} \leq 10$ mg/L, toxicidade alta; 10 mg/L < $LC_{50} \leq 100$ mg/L, toxicidade moderada; $LC_{50} > 100$ mg/L, toxicidade baixa.
Fonte: IOMC (2001); SIGMA-ALDRICH (2020)

Tabela 2 (Continuação) - Dados de toxicidade de um conjunto de inibidores convencionais

Inibidor	Espécie de Peixe	Condição do Teste	LC ₅₀ (mg/L)	Categoria*
quinolina	<i>Poecilia reticulata</i>	semi-estático	29,9	toxicidade moderada
benzotriazol	<i>Danio rerio</i>	semi-estático	180	toxicidade baixa

*Categoria: LC₅₀ ≤ 1 mg/L, toxicidade extremamente alta; 1 mg/L < LC₅₀ ≤ 10 mg/L, toxicidade alta; 10 mg/L < LC₅₀ ≤ 100 mg/L, toxicidade moderada; LC₅₀ > 100 mg/L, toxicidade baixa.

Fonte: IOMC (2001); SIGMA-ALDRICH (2020)

3.4. INIBIDORES DE CORROSÃO VERDES

Diante de um cenário de possível escassez de recursos naturais e com impactos ambientais negativos provocados pela ação antrópica cada vez mais relevantes, foi estabelecido o conceito de desenvolvimento sustentável. Nesse conceito, procura-se garantir que o progresso econômico que atende às necessidades da população no presente não comprometa a capacidade das próximas gerações de satisfazerem as suas necessidades. O desenvolvimento sustentável é um pilar da Química Verde, que nasce formalmente no ano de 1991 e consiste no planejamento de produtos químicos e processos visando reduzir o uso ou geração de substâncias nocivas ao meio ambiente e à saúde humana (LENARDÃO et al., 2003).

Em concordância com os princípios da Química Verde, a pesquisa na área de inibidores de corrosão tem se voltado para a busca de substâncias que cumpram a função de proteger o metal de maneira satisfatória sem prejudicar o meio ambiente. Essas substâncias são conhecidas como inibidores de corrosão verdes e apresentam menor toxicidade e maior biodegradabilidade que os inibidores convencionais (RANI; BASU, 2012). Os inibidores verdes são classificados como orgânicos ou inorgânicos e podem ser obtidos de diversas fontes, conforme mostrado no esquema da Figura 4 (IBRAHIMI et al., 2017).

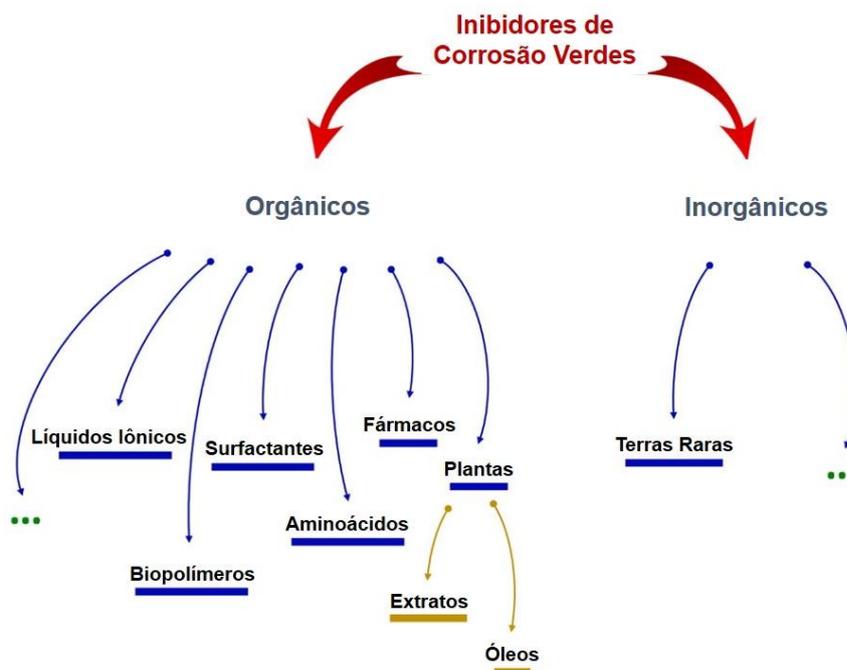


Figura 4 - Classificação e fontes dos inibidores de corrosão verdes
 Fonte: Adaptado IBRAHIMI et al. (2017)

Na prática, geralmente inibidores orgânicos são empregados em meio ácido e inibidores inorgânicos em meio quase neutro (IBRAHIMI et al., 2017). Considerando o mecanismo de atuação, os inibidores verdes orgânicos são classificados como mistos, protegendo o metal por fisissorção, quimissorção ou formação de filme polimérico (POPOOLA, 2019). As substâncias que se enquadram nessa categoria normalmente são compostas por uma parte apolar, como a cadeia carbônica de um hidrocarboneto, e uma parte polar, como um grupo funcional ligado a essa cadeia. Esses grupos funcionais usualmente contêm átomos das famílias 15 e 16 da tabela periódica (PEDEFERRI, 2018). Como a eficiência de inibição é maior à medida que é facilitada a transferência de elétrons entre o inibidor e a superfície metálica, se os inibidores verdes orgânicos se diferirem apenas pelo heteroátomo presente no grupo funcional, a eficiência da série homóloga será na ordem: $P > S > N > O$ (PAPAVINASAM, 2011). A interação com a superfície do metal também pode ser viabilizada pela presença de anéis aromáticos na estrutura química do inibidor verde orgânico (PEDEFERRI, 2018). Enquanto isso, os inibidores verdes inorgânicos são classificados como catódicos precipitadores, diminuindo a corrosão do metal através da formação de filmes protetores gerados a partir da precipitação de compostos insolúveis sobre os sítios catódicos (IBRAHIMI et al., 2017).

Os sais solúveis de metais de terras raras apresentam eficácia na inibição da corrosão do aço, do zinco e de ligas de alumínio. Esses sais não são tóxicos, por isso são considerados inibidores verdes (HINTON, 1992). O preço comercial do inibidor depende da extensão dos depósitos minerais do respectivo metal de terra rara (FILHO; SERRA, 2014). Estudos demonstraram que a eficiência de inibição varia com a mudança do componente aniônico do sal, sendo observadas taxas de corrosão mais baixas em soluções de teste com menor concentração de íons cloreto (HINTON, 1992). Os íons cloreto são os agentes responsáveis pela corrosão por pite, que danifica a camada passiva que se forma sobre alguns tipos de metais expostos a um meio corrosivo, prejudicando a ação inibidora do componente catiônico do sal. Além disso, os íons cloreto também aceleram a cinética de dissolução metálica (BRADFORD, 1993). Sobre o mecanismo de proteção, foi proposto que a alcalinidade do meio na proximidade dos sítios catódicos leva à precipitação localizada de um óxido de metal de terra rara hidratado, formando uma camada de precipitado com boa aderência. Essa camada de precipitado consiste em uma camada de fundo sobreposta por partículas cristalinas e sua coloração depende do componente catiônico do sal inibidor empregado. Entende-se que a formação da camada de precipitado cria uma barreira que impede a chegada de oxigênio à superfície metálica, afetando a taxa da reação de redução e resultando na diminuição da corrosão do metal (HINTON, 1992).

Os líquidos iônicos são substâncias constituídas por íons e com ponto de fusão menor do que 100 °C. Normalmente, esses líquidos apresentam um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico (NARAYANAN; PARK; LEE, 2015). Eles são compostos de baixa volatilidade, estáveis em uma ampla faixa de temperatura e pH, não tóxicos e não inflamáveis (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017). Os líquidos iônicos são descritos como uma nova classe de solventes, uma vez que são capazes de dissolver uma grande diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos (FORSYTH; PRINGLE; MACFARLANE, 2004). Muitos desses líquidos têm sido utilizados como inibidores de corrosão, demonstrando boa eficiência. A maior parte dos trabalhos da literatura concentram-se no estudo da ação inibitória dessas substâncias sobre a corrosão do aço carbono, com baixo teor de carbono, mas também há pesquisas com alumínio, cobre, zinco e magnésio. Embora vários líquidos iônicos estejam sendo testados como inibidores, aqueles à base de imidazol são os utilizados com maior frequência (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017). Em meios

corrosivos polares, a solubilidade de inibidores orgânicos de alta massa molar é baixa, enquanto a dos líquidos iônicos é elevada, o que representa uma vantagem prática importante para atuação nesses meios (LOPES; GOMES; PÁDUA, 2006). Quanto ao mecanismo de inibição, foi sugerido que os líquidos iônicos substituem as moléculas de água previamente adsorvidas na superfície metálica, formando um filme protetor que isola o metal do meio corrosivo (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017).

Os biopolímeros são compostos derivados de fontes naturais, que podem ser reunidos em três classes: polipeptídeos, polissacarídeos e polinucleotídeos. O colágeno, a queratina e a seda são polipeptídeos comuns. O alginato, a celulose e a quitosana são exemplos de polissacarídeos. Já o ácido desoxirribonucleico (DNA) é um polinucleotídeo essencial para os seres vivos (ELNASHAR, 2011). Os biopolímeros possuem vários locais reativos, são flexíveis, renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis (MOHAN et al., 2016). Essas características motivaram o estudo dos biopolímeros como inibidores de corrosão, porém a maior parte deles apresentou inibição moderada. Algumas estratégias têm sido adotadas a fim de que essa eficiência de inibição aumente, tais como: copolimerização, adição de outros compostos para induzir um efeito sinérgico e a incorporação de substâncias inorgânicas em tamanho nanométrico na matriz do biopolímero. Com essas estratégias consegue-se melhorar propriedades como adesão e estabilidade do filme (UMOREN; SOLOMON, 2021). Estudos já relataram a eficácia de compósitos e nanocompósitos de biopolímeros como carboximetilcelulose, quitosana, goma xantana e goma arábica na proteção contra corrosão de diferentes metais. O mecanismo de proteção se dá pela fisissorção ou quimissorção do inibidor na superfície metálica (UMOREN; SOLOMON, 2021).

Os surfactantes são uma classe de compostos tensoativos cujas moléculas apresentam caráter anfifílico, uma vez que são compostas por um grupo hidrofílico polar, a “cabeça”, e um grupo hidrofóbico apolar, a “cauda”. As moléculas de surfactantes tendem a se acumular na interface de fluidos imiscíveis, resultando na redução da tensão interfacial, o que facilita a emulsificação desses fluidos (ASSADI; FARAJZADEH; BIDARI, 2012). De acordo com a carga da região hidrofílica, os surfactantes são classificados em: aniônicos, catiônicos, não iônicos ou zwitteriônicos. A espécie de superfície ativa nos aniônicos é um ânion, enquanto nos catiônicos é um cátion. Os não iônicos não possuem carga superficial. Já os zwitteriônicos contêm tanto ânion quanto cátion em sua região hidrofílica, podendo adquirir carga positiva,

negativa ou permanecer neutros conforme o pH da solução (MYERS, 2006). Em um meio polar, quando é atingida a concentração micelar crítica (CMC), os monômeros de surfactante se agregam formando micelas, de modo que as “caudas” hidrofóbicas se voltam para o núcleo e as “cabeças” hidrofílicas se projetam para fora, tendo contato com o meio (SANTOS, 2014). A aplicação dos surfactantes como inibidores de corrosão tem sido investigada amplamente nos últimos anos. Alguns estudos já comprovaram a eficácia dessas substâncias na inibição da corrosão de diversos metais, como aço carbono, cobre e alumínio. Além da baixa toxicidade, que os qualifica como inibidores verdes, os surfactantes apresentam baixo preço e facilidade de produção. A inibição da corrosão se dá pela adsorção das moléculas de surfactante na superfície metálica através de seus grupos funcionais, substituindo moléculas de água previamente adsorvidas (MALIK et al., 2011). A CMC interfere na inibição da corrosão proporcionada por surfactantes. Abaixo da CMC, à medida que a concentração de surfactante no meio aumenta, suas moléculas tendem a se adsorver nas interfaces expostas, resultando na diminuição da tensão superficial e da taxa de corrosão. Acima da CMC, a superfície metálica já está coberta com uma monocamada e qualquer molécula de surfactante adicionada levará à formação de múltiplas camadas sobre o metal ou de micelas, não alterando significativamente a tensão superficial nem a taxa de corrosão. Portanto, os surfactantes com baixos valores de CMC são mais interessantes, pois se adsorvem na superfície metálica formando uma monocamada protetora em baixas concentrações (MALIK et al., 2011).

Os aminoácidos são substâncias orgânicas que apresentam pelo menos um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) e um grupo amina ($-\text{NH}_2$), normalmente ligados ao mesmo átomo de carbono, denominado carbono α ou 2. Também se ligam ao carbono α um átomo de hidrogênio e um grupo R, que é variável. Há um total de vinte aminoácidos distintos que, em meios fisiológicos, combinam-se formando as proteínas (GUIDOTTI; GAZZOLA, 1992). Os aminoácidos são compostos biodegradáveis, não tóxicos, solúveis em meio aquoso, fáceis de produzir em alta pureza e de custo relativamente baixo (IBRAHIMI et al., 2017). Pesquisadores têm investigado a aplicação de aminoácidos e seus derivados como inibidores de corrosão de diversos metais e ligas metálicas, encontrando bons resultados. A maior parte dos estudos avalia a inibição da corrosão do ferro por aminoácidos, mas há trabalhos com outros metais, tais como: cobre, alumínio, níquel, chumbo, estanho, vanádio e zinco (IBRAHIMI et al., 2017). Assim como os demais inibidores orgânicos, os aminoácidos se adsorvem na

superfície metálica, reduzindo o contato do metal com o meio corrosivo. Heteroátomos de S, N ou O e sistemas de elétrons π , de eventuais anéis aromáticos presentes no grupo R, são os centros ativos da estrutura química do aminoácido, que transferem elétrons para os orbitais vazios dos átomos da superfície metálica (IBRAHIMI et al., 2017). Muitos fatores interferem na capacidade de inibição de aminoácidos, como: condição hidrodinâmica, tempo de imersão, concentração do inibidor, aditivo, pH da solução e temperatura. Os parâmetros operacionais devem ser cuidadosamente controlados, pois é possível que o aminoácido se comporte como acelerador da corrosão ao invés de inibidor sob certas condições (IBRAHIMI et al., 2017).

Os fármacos, ou medicamentos químicos, possuem similaridade com estruturas moleculares complexas encontradas na natureza (CRAGG; NEWMAN, 2013), baixa probabilidade de causar impactos negativos agudos iminentes no ambiente aquático (ENICK, 2006) e uma ação inibitória de corrosão (PATHAK; MISHRA, 2016), o que os credencia como possíveis substitutos dos inibidores convencionais. No entanto, dada a diversidade de características dos fármacos disponíveis no mercado, alguns deles não sofrem biodegradação com facilidade, podendo ser prejudiciais para o ambiente de exposição. Por isso, estudos específicos são necessários antes de concluir que determinado fármaco se vincule à classificação de inibidor verde (GECE, 2011). Em relação à estrutura dos fármacos, são comuns os anéis de benzeno substituídos e os heterociclos, como furanos, isoxazóis, piridinas, imidazóis e tiofenos. Os fármacos que tem sido investigados na literatura como inibidores de corrosão contêm átomos de O, N ou S, com par de elétrons livres, e anéis aromáticos, com sistemas de elétrons π deslocalizados, atuando como centros reativos responsáveis pela adsorção do inibidor na superfície metálica. Observa-se que a alta massa molar desses compostos proporciona uma boa cobertura da superfície do metal (GECE, 2011). Muitas classes de medicamentos já foram avaliadas quanto a sua atividade inibitória de corrosão, tais como: antivirais, amebicidas, analgésicos opioides, antifúngicos, anti-hipertensivos e relaxantes musculares (GECE, 2011).

As plantas, em seu processo de fotossíntese, convertem a energia radiante da luz solar em energia química dos carboidratos produzidos. Durante esse processo, as plantas absorvem dióxido de carbono, que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa (HOPKINS, 2006). Os extratos de plantas apresentam ampla disponibilidade, custo relativamente baixo, biocompatibilidade, biodegradabilidade e alta eficiência de

inibição da corrosão. Por isso, extratos de diferentes partes de plantas, como folha, raiz, caule, casca, semente e polpa, têm sido investigados por pesquisadores como inibidores de corrosão de metais expostos a algum tipo de meio corrosivo. Cada extrato de planta possui um conjunto de fitoquímicos próprios, que são substâncias cuja estrutura química viabiliza a adsorção na superfície metálica (VERMA et al., 2018). Os fitoquímicos são compostos que ocorrem naturalmente nas plantas e podem ser classificados em seis categorias: carboidratos, lipídios, terpenoides, compostos fenólicos e, por último, alcaloides e outros metabólitos contendo nitrogênio. A Figura 5 mostra alguns dos principais grupos de substâncias que estão incluídos nessas categorias de compostos fitoquímicos (HUANG et al., 2016).

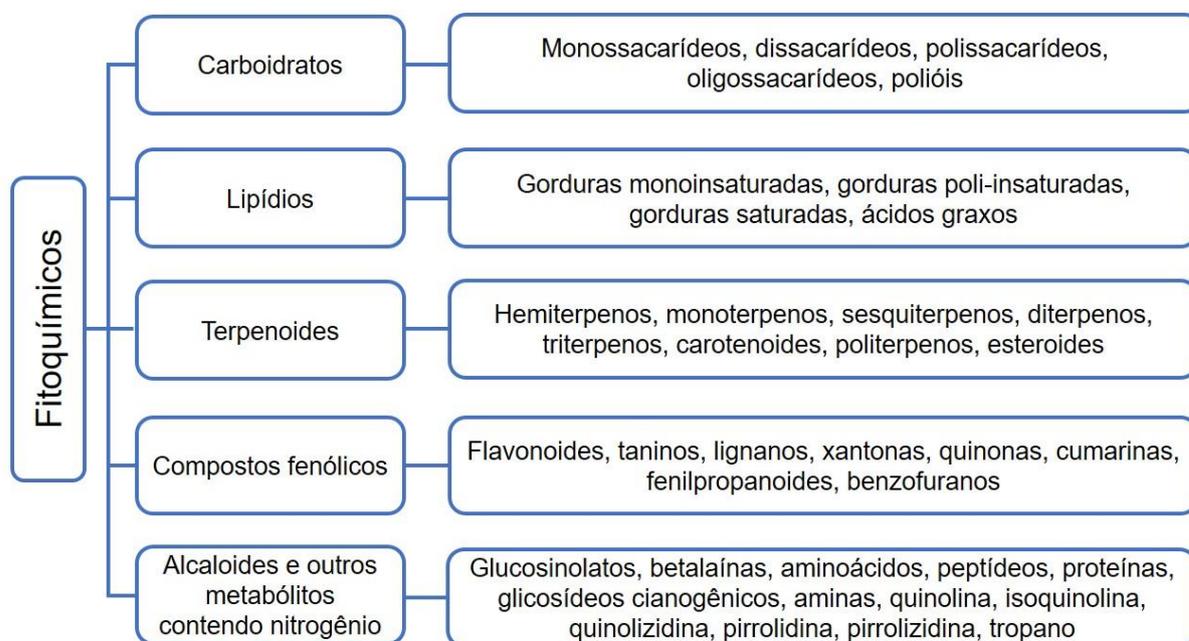


Figura 5 - Classificação dos compostos fitoquímicos

Fonte: Adaptado HUANG et al. (2016)

Normalmente, há uma maior concentração de fitoquímicos nas folhas, onde ocorre a formação desses compostos pelo processo de fotossíntese (VERMA et al., 2018). Como a inibição da corrosão está associada a somente alguns constituintes do extrato das plantas, no caso, os compostos fitoquímicos, técnicas cromatográficas podem ser empregadas visando o isolamento dos constituintes de interesse (VERMA et al., 2018). Entre os compostos fitoquímicos, há substâncias orgânicas que contêm heteroátomos de O, S, N e P em grupos funcionais, além de anéis heterocíclicos alifáticos e aromáticos que podem atuar como centros de adsorção na superfície do

metal, resultando na formação de um filme protetor (VERMA et al., 2018). Por ação de um efeito sinérgico, já foi relatado que a adição de sais inorgânicos como KI, KBr e KCl ao meio corrosivo pode melhorar a proteção contra a corrosão proporcionada por extratos de plantas (OGUZIE, 2006).

Pesquisadores também têm investigado os óleos derivados de plantas como inibidores de corrosão verdes, normalmente sob a forma de óleos essenciais. Eles podem ser obtidos por técnicas como prensagem a frio, hidrodestilação, extração por solvente e extração com fluido supercrítico. Os óleos essenciais são líquidos hidrofóbicos que possuem em sua composição monoterpenos, sesquiterpenos e grupos dopados com oxigênio, como ésteres, éteres, fenóis, óxidos, cetonas, aldeídos, ácidos e álcoois. Segundo os estudos, algumas substâncias presentes na composição dos óleos essenciais se adsorvem na superfície do metal, formando um filme que limita seu contato com o meio corrosivo (WEI et al., 2020).

Além das características do próprio inibidor, é importante avaliar os possíveis processos utilizados para produzi-lo, verificando se são ambientalmente adequados e de baixo custo. Em relação aos sais de metais de terras raras, há limitações em seu uso como inibidores de corrosão por um conjunto de fatores, como: extração complexa e que produz resíduos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, além de uma notável instabilidade do mercado de metais de terras raras (IBRAHIMI et al., 2017). No caso dos líquidos iônicos e das drogas, a estrutura química das moléculas orgânicas é complexa, o que exige processos de síntese em múltiplas etapas e de custo elevado (IBRAHIMI et al., 2017). Quanto aos extratos de plantas, os solventes orgânicos usualmente empregados no processo de obtenção do inibidor podem impactar de forma negativa o meio ambiente (IBRAHIMI et al., 2017). Portanto, além da eficiência, é fundamental considerar o custo-benefício e o impacto ambiental do produto e do seu processo de fabricação, como critérios de escolha de um inibidor de corrosão.

Observa-se ainda que as referidas fontes de inibidores de corrosão verdes representam substâncias ambientalmente amigáveis, que minimizam os efeitos adversos ao meio ambiente em relação aos inibidores convencionais, mas não necessariamente anulam completamente esses efeitos (IBRAHIMI et al., 2017). Na Tabela 3, algumas fontes são relacionadas com os respectivos princípios da Química Verde por elas satisfeitos (WEI et al., 2020).

Tabela 3 - Avaliação de inibidores de acordo com os 12 princípios da Química Verde

Princípios da Química Verde	Líquidos iônicos	Biopolímeros	Amino-ácidos	Drogas	Extratos de planta	Terras raras
Prevenção de resíduos		✓		✓	✓	
Economia de átomos	✓			✓		
Síntese de produtos menos perigosos	✓	✓	✓		✓	
Desenho de produtos químicos mais seguros	✓	✓	✓		✓	✓
Solventes e auxiliares mais seguros		✓			✓	
Busca pela eficiência de energia		✓	✓			
Uso de fontes renováveis de matéria-prima		✓			✓	
Evitar a formação de derivados			✓	✓		✓
Catálise	✓					
Desenho para a degradação		✓			✓	
Análise em tempo real para a prevenção da poluição					✓	
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes	✓	✓		✓	✓	✓

Fonte: Adaptado WEI et al. (2020)

3.5. O AÇO GALVANIZADO E SUA CORROSÃO

O aço galvanizado consiste no aço revestido com zinco. Trata-se de um revestimento metálico, que é um tipo de método de combate à corrosão. De fato, a vida útil de peças de aço galvanizado é superior à de peças de aço carbono não revestidas quando ambas estão expostas a ambientes amenos, como condições atmosféricas normais ou águas naturais. No entanto, a resistência à corrosão

proporcionada pelo revestimento de zinco se torna menos significativa em ambientes mais agressivos, como os que são típicos de processos industriais (GENTIL, 2011).

Diferentes técnicas podem ser empregadas para a produção de peças de aço revestidas com zinco, a saber: galvanização por imersão a quente, sherardização, eletro galvanização, galvanização mecânica e metalização. Cada técnica produz um revestimento com características próprias, dadas as suas particularidades operacionais (ZHANG, 1996).

Entre essas técnicas, a galvanização por imersão a quente é a mais utilizada, podendo ser executada em batelada ou de forma contínua (ZHANG, 1996). No processo em batelada, a peça de aço é submetida a etapas de pré-tratamento que envolvem sua limpeza, decapagem e imersão em solução aquosa de cloretos de amônio e de zinco. Logo após, a peça é colocada em um banho de zinco fundido, cuja temperatura varia na faixa de 445-454 °C e o tempo de imersão oscila no intervalo de 3-6 min (ZHANG, 1996). No processo contínuo, as etapas de preparação do material incluem procedimentos de limpeza e um tratamento térmico em atmosfera redutora para remover os óxidos de superfície. Em seguida, as bobinas de aço são imersas em um banho de zinco fundido, contendo normalmente 0,1-0,2% de alumínio, com o intuito de evitar a formação de uma camada muito espessa de liga zinco-ferro, o que prejudicaria a adesão do revestimento. Por esse processo, as bobinas de aço são revestidas com velocidades de até 200 m/min (ZHANG, 1996).

De uma forma geral, o revestimento produzido através da galvanização por imersão a quente apresenta uma série de camadas de liga zinco-ferro na base, que se tornam naturalmente mais empobrecidas em ferro à medida que se afastam do aço, sendo sobrepostas por uma camada de zinco puro na superfície (ZHANG, 1996). Parâmetros como temperatura, tempo de imersão e composição do banho de zinco fundido interferem diretamente nas características do revestimento obtido. Isso se comprova pelas características distinguíveis dos revestimentos produzidos pelos processos em batelada e contínuo. Enquanto o revestimento produzido no processo em batelada é espesso e possui camadas de liga zinco-ferro nítidas, o que é produzido no processo contínuo é fino e possui apenas uma camada de liga zinco-ferro nem sempre nítida (ZHANG, 1996). As diversas camadas que podem fazer parte da composição de um revestimento de zinco obtido através da técnica de galvanização por imersão a quente são mostradas na imagem da Figura 6.

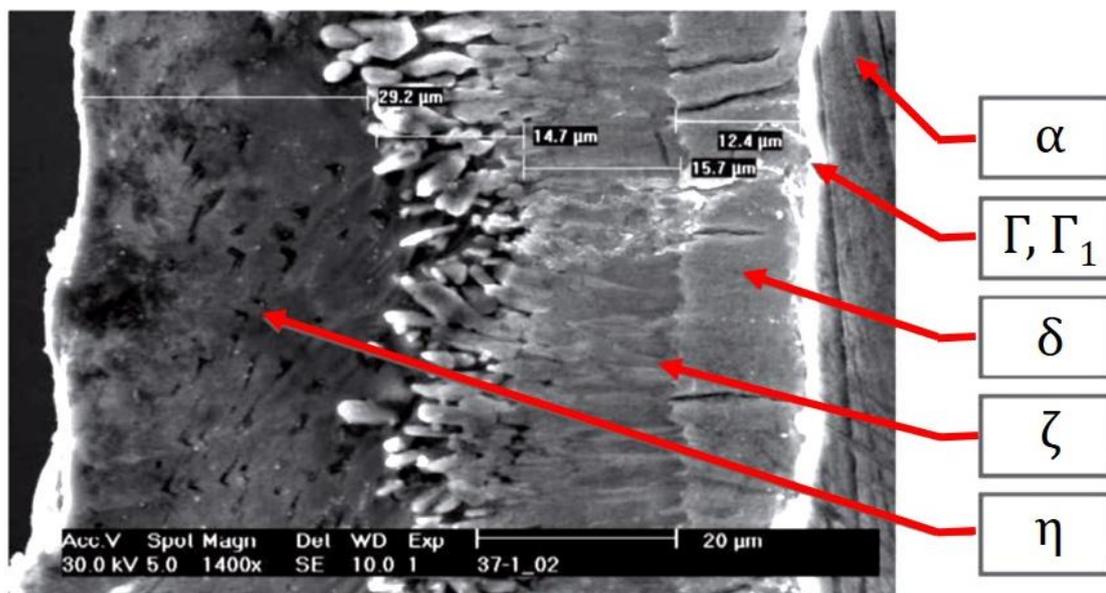


Figura 6 - Seção transversal de um revestimento típico produzido pela técnica de galvanização por imersão a quente
 Fonte: KUKLIK; KUDLACEK (2016)

O substrato é constituído pela fase α (59-100% m/m Fe). O revestimento é constituído pelas fases: Γ (19-31% m/m Fe), Γ_1 (18-22% m/m Fe), δ (7-11% m/m Fe), ζ (5,8-6,2% m/m Fe), que são ligas de zinco-ferro, e η (máximo de 0,003% m/m Fe), que é zinco puro (KUKLIK; KUDLACEK, 2016; ZHANG, 1996).

A sherardização é uma técnica que se baseia no princípio da difusão, sendo muito aplicada para o revestimento de pequenas peças, como porcas, parafusos e dobradiças. Essas peças são limpas por jato de areia ou decapagem antes de serem adicionadas a um tambor de rotação lenta contendo também pó de zinco e areia (KUKLIK; KUDLACEK, 2016). O conjunto é aquecido a uma temperatura de 350-400 °C, que é inferior ao ponto de fusão do zinco, por um período 3-10 h. Então, os átomos de zinco se difundem na superfície do aço e é formado um revestimento uniforme contendo uma liga de zinco-ferro. Observa-se que o revestimento obtido por sherardização é duro e apresenta boa resistência a abrasão (GENTIL, 2011).

A eletro galvanização consiste no processo de eletrodeposição para a fabricação de revestimentos de zinco. Inicialmente, a peça de aço passa por etapas de pré-tratamento que incluem limpeza alcalina, escovação, decapagem e enxágue (ZHANG, 1996). Na sequência, essa peça é inserida como catodo em uma cuba eletrolítica. O eletrólito contém um sal de zinco e o anodo pode ser constituído de barras de zinco puro. Então, quando a corrente começa a fluir no sistema, o zinco

presente no eletrólito sofre redução, se depositando em sua forma elementar na superfície da peça de aço, enquanto o zinco puro sofre oxidação, fornecendo mais espécies de zinco carregadas para o eletrólito. Com a eletro galvanização consegue-se revestimentos de zinco muito finos e com baixa ocorrência de poros, o que é interessante do ponto de vista econômico (GENTIL, 2011).

Na galvanização mecânica, as peças de aço pré-tratadas são inseridas em um tambor giratório, contendo pó de zinco, esferas de vidro e um agente promotor adequado. Então, as partículas de zinco são soldadas a frio ao aço, devido ao efeito da pressão gerada pelo impacto das esferas de vidro, formando uma camada de zinco bem aderida à superfície da peça. O processo é paralisado quando a espessura de revestimento desejada é alcançada (KUKLIK; KUDLACEK, 2016). Observa-se que o revestimento obtido por galvanização mecânica é muito homogêneo e as peças revestidas por essa técnica tem baixo risco de fragilização por hidrogênio. A galvanização mecânica é adequada para o revestimento de peças fabricadas em aço temperado ou submetidas a outro tratamento térmico, como as molas, por exemplo (KUKLIK; KUDLACEK, 2016).

A metalização, também chamada de aspersão térmica, inicia-se com o pré-tratamento da superfície da peça de aço com jateamento abrasivo. A princípio, uma pistola, cujo sistema de aquecimento se baseia em chama oxiacetilênica ou arco elétrico, é alimentada com zinco, em pó ou fio. Então, a temperatura do zinco é elevada até a sua fusão e ele é projetado por uma corrente de ar comprimido, sob a forma de finas partículas, sobre a peça de aço. As partículas de zinco se solidificam novamente no instante em que tocam a superfície da peça de aço, ligando-se a ela e formando camadas lamelares de revestimento (GENTIL, 2011). Em comparação com os revestimentos produzidos por outras técnicas, os que são obtidos por metalização são relativamente mais ásperos e porosos. A metalização é utilizada para revestir estruturas de aço cujas grandes dimensões não permitem que sejam colocadas em banho de zinco fundido. Outra aplicação comum dessa técnica é no reparo de superfícies de aço galvanizado que tiveram parte de seu revestimento perdido por soldagem ou dano mecânico (ZHANG, 1996).

No aço galvanizado, há dois metais diferentes em contato, no caso ferro e zinco, expostos a um eletrólito, que é um condutor iônico qualquer do ambiente externo (GENTIL, 2011). Nessa situação, caso a camada de zinco seja danificada,

ocorre a formação de uma pilha galvânica onde o zinco ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V/ENH}$) seria o anodo e o ferro ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V/ENH}$) seria o catodo. Observa-se que, apesar dos valores de potencial padrão de redução não representarem o potencial real de redução do eletrodo em um dado sistema, eles fornecem nesse caso uma noção de qual metal é mais nobre e qual tem maior probabilidade de corroer de maneira preferencial (BARD; FAULKNER, 2001). Contudo, apenas a proteção catódica do ferro não garantiria uma vida útil prolongada à peça de aço galvanizado, uma vez que o zinco contido no revestimento seria perdido rapidamente (GENTIL, 2011). Vale ressaltar que caso a camada de zinco não seja danificada, não há a formação de uma pilha galvânica e a baixa velocidade de corrosão do zinco na atmosfera amena é o que faz com que ele seja uma excelente solução para proteger o aço carbono da corrosão.

Sabe-se que o aço galvanizado apresenta resistência à corrosão quando exposto a atmosferas não poluídas. Isso porque, sob essas condições ambientais, são formados os compostos óxido de zinco, ZnO , ou hidróxido de zinco, Zn(OH)_2 , que reagem com o dióxido de carbono, CO_2 , presente na atmosfera, formando o carbonato básico de zinco, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, que é um composto insolúvel e branco que cobre a superfície do revestimento, proporcionando proteção através de uma camada fortemente aderida. Portanto, a proteção catódica e a formação do carbonato básico de zinco são complementares no controle da corrosão do aço galvanizado (GENTIL, 2011).

Porém, quando esse material está exposto a atmosferas poluídas, especialmente na presença de substâncias ácidas, como os óxidos de enxofre, o zinco é severamente corroído. Algumas reações que podem ocorrer nesse processo de corrosão do zinco são expressas nas Equações 12-17 (GENTIL, 2011).



Em ambientes com baixo teor de SO_2 , é prevista a formação de sulfatos básicos de zinco, $x\text{ZnSO}_4 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2$, que são uma classe de compostos insolúveis que também atuam na proteção contra a corrosão do aço galvanizado. No entanto, em atmosferas industriais observa-se na prática que a corrosão pode acontecer mesmo nessa condição, por ação indireta dos óxidos de enxofre, de acordo com as reações apresentadas nas Equações 18-20 (GENTIL, 2011).



Em atmosferas marinhas, a vida útil de peças de aço galvanizado tem sido mais prolongada do que em ambientes industriais, possivelmente em razão da ausência de poluentes ácidos (GENTIL, 2011).

Há ainda mais um caso particular importante a ser considerado, que são as atmosferas úmidas e confinadas, que são típicas de chapas de aço galvanizado empilhadas em estoque. A presença de água condensada sobre as peças e de regiões mais aeradas que outras gera pilha de aeração diferencial. Então, as áreas menos aeradas se comportam como anodo, onde ocorre a dissolução do zinco metálico, conforme Equação 21. As áreas mais aeradas, por sua vez, se comportam como catodo, onde ocorre a reação de redução do oxigênio, segundo Equação 22. Por fim, as Equações 23 e 24 mostram as reações que levam à formação do produto de corrosão, que é o carbonato básico de zinco, mas quando produzido nessas condições é pulverulento e não aderente (GENTIL, 2011).



O produto de corrosão formado sob atmosferas úmidas e confinadas, como essa, não é protetor. Como ele é um pó branco, esse processo é conhecido como corrosão branca do aço galvanizado (GENTIL, 2011).

No mercado, algumas práticas que visam o aumento da resistência à corrosão de peças de aço galvanizado são rotineiras, tais como cromatização (ZHANG, 1996) e aplicação de camada de tinta orgânica (KUKLIK; KUDLACEK, 2016) sobre o revestimento de zinco. As aplicações do aço galvanizado são muito amplas, mas algumas delas são as seguintes: painéis de automóveis, tubos usados como eletrodutos, componentes de sistemas de telefonia e linhas de transmissão de corrente elétrica, além de silos para armazenamento de cereais (GENTIL, 2011).

3.5.1. Inibição da corrosão do aço galvanizado

Diante da baixa resistência à corrosão do aço galvanizado em ambientes mais agressivos, como atmosferas poluídas contendo substâncias ácidas e ambientes úmidos e confinados, são necessários métodos complementares para a proteção do material. Uma alternativa é a adição de inibidores de corrosão ao meio, visando a redução da taxa de dissolução anódica do zinco e, portanto, contribuindo para a preservação do aço galvanizado (KARTSONAKIS et al., 2016). Essa tem sido a abordagem de diversos estudos nos últimos anos, sendo alguns deles relatados na sequência dessa seção.

Arenas et al. (2001) estudaram a atuação do composto $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, que é um sal de metal de terra rara, na inibição da corrosão do aço galvanizado por imersão a quente, em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/m, saturada com oxigênio. A caracterização microestrutural da superfície do aço galvanizado corroído após exposição à solução eletrolítica na ausência do inibidor resultou na constatação de que o material sofre um processo de corrosão uniforme, com uma distribuição aleatória de áreas anódicas e catódicas. A adição do sal de metal de terra rara ao eletrólito, em uma faixa de concentração de 100 a 1000 ppm, causou diminuição nos valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e do potencial de corrosão do sistema. Após a imersão do aço galvanizado por 30 dias no meio corrosivo com 500 ppm de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, formou-se um fino filme amarelo em sua superfície, contendo Zn, Cl e Ce. O Ce tem sua precipitação favorecida nos sítios catódicos em razão da alcalinidade local dessas áreas pela liberação de íons OH^- na reação de redução.

Esse processo compete com a produção de hidróxido de zinco, o que explica o Zn presente na composição do filme. A coloração do filme pode ser atribuída à presença de Ce^{4+} , decorrente da oxidação de Ce^{3+} . O composto $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ é um inibidor catódico, que bloqueia as áreas catódicas da superfície do aço galvanizado, reduzindo a velocidade do processo catódico e, conseqüentemente, do processo anódico associado (ARENAS et al., 2001).

Dois pigmentos comerciais, o Actirox 106, que é um fosfato de zinco modificado por molibdato, e o Shieldex CP-4 7394, que consiste em uma sílica de troca iônica de cálcio, foram testados por Zin, Lyon e Pokhmurskii (2003) como inibidores de corrosão do aço galvanizado em solução de chuva ácida artificial. Como parâmetro de comparação, os testes também foram conduzidos com o inibidor cromato de estrôncio. Os fosfatos como inibidores de corrosão são mais adequados, sob o ponto de vista ambiental, do que os cromatos, que são muito tóxicos. Foram preparadas quatro soluções: três dos compostos individuais Actirox 106, Shieldex CP-4 7394 e cromato de estrôncio, além de uma quarta usando uma combinação dos pigmentos comerciais estudados. As soluções foram obtidas agitando 2 g de cada composto ou da combinação, contendo 1 g de cada pigmento, em 1 L de solução de chuva ácida por 24 h em temperatura ambiente. Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) confirmaram um significativo efeito sinérgico em soluções contendo uma mistura dos pigmentos, tendo sido alcançada uma eficiência de inibição semelhante à obtida com o cromato de estrôncio, após o período de 1 dia. Os dados gerados nos ensaios eletroquímicos demonstraram que a combinação proposta dos dois pigmentos apresenta um efeito inibidor misto, com moderada inibição anódica e forte inibição catódica. O estudo constatou que esse efeito está associado à formação de uma camada de precipitado protetora na superfície do aço galvanizado, que é composta por fosfatos de cálcio e de zinco (ZIN; LYON; POKHMURSKII, 2003).

Os compostos triazólicos demonstram eficiência na inibição da corrosão de diversos metais e ligas metálicas. Entre eles, o benzotriazol é um inibidor eficaz da corrosão de ferro, aço cromado, cobre e latão em soluções ácidas (LEBRINI et al., 2008). Dois compostos triazólicos, o 2-((2-hidroxietil)[(4-metil-1H-1,2,3-benzotriazol-1-il)metil]amino)etanol, que é conhecido como toliltriazol ou TTA, e o 4-metil-1H-benzotriazol, que é o TTA não substituído, foram testados por Lebrini et al. (2008) como inibidores da corrosão do aço galvanizado e do aço eletro galvanizado em

solução aquosa. A diferença entre os dois substratos metálicos é que o revestimento do aço eletro galvanizado é zinco puro, enquanto o do aço galvanizado apresenta um baixo teor de alumínio. O meio corrosivo era composto por 148 mg/L de Na_2SO_4 , 165 mg/L de NaCl e 138 mg/L de NaHCO_3 , estando o inibidor presente na concentração de 4×10^{-3} mol/L. Após imersão das amostras de aço no meio corrosivo por 24 h, a 30 °C, os ensaios de EIE foram realizados sendo constatado um aumento no valor da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e uma tendência de diminuição da capacitância da dupla camada (C_{dc}) com a adição de inibidor ao meio. Os valores de R_{tc} foram maiores quando TTA foi empregado, indicando que a presença do grupo substituinte do anel triazólico interfere na capacidade de adsorção da molécula. A maior eficiência de inibição obtida foi referente ao aço eletro galvanizado, de 97,3%, proporcionada pelo TTA. O estudo concluiu que a inibição da corrosão por esse composto ocorre em razão da formação de um filme quimicamente adsorvido na superfície do revestimento de zinco (LEBRINI et al., 2008).

O comportamento do ácido decanoico na inibição da corrosão do aço galvanizado e do aço eletro galvanizado em solução aquosa foi investigado por Lebrini et al. (2009). O meio corrosivo tinha a mesma composição que o do estudo anterior, sendo: 148 mg/L de Na_2SO_4 , 165 mg/L de NaCl e 138 mg/L de NaHCO_3 . O inibidor foi utilizado na faixa de concentração de 0,27-0,77% m/m, sendo avaliado o efeito da variação desse parâmetro. Os ensaios de EIE, realizados após imersão das amostras de aço no meio corrosivo por 24 h, a 30 °C, indicaram um crescimento na resistência de transferência de carga e uma redução na capacitância da dupla camada com o aumento da concentração do inibidor no meio. Esse último efeito foi atribuído à formação de uma camada protetora na superfície do eletrodo. A máxima eficiência de inibição alcançada foi relativa ao aço eletro galvanizado, de 93,59%, empregando uma concentração de 0,77% m/m de ácido decanoico no meio corrosivo. A pesquisa concluiu, a partir dos dados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR), que o ácido decanoico se liga à superfície do revestimento de zinco através do ânion carboxilato, em um típico processo de quimissorção que resulta na produção de um filme protetor (LEBRINI et al., 2009).

A ação da L-cisteína, um α -aminoácido, na inibição da corrosão do zinco presente no aço galvanizado por imersão a quente, exposto a uma solução aquosa de NaCl 0,5 mol/L, foi investigada por Shkirskiy et al. (2015). A L-cisteína possui os

grupos funcionais carboxila, amino e tiol em sua estrutura química, apresentando diferentes formas dependendo do pH da solução. Em meios aerados, uma parte das moléculas de L-cisteína é oxidada pelo oxigênio dissolvido formando L-cistina, que é um dímero. Após a adição de L-cisteína e L-cistina na solução de NaCl 0,5 mol/L, em diferentes concentrações, as soluções resultantes eram aeradas e tinham seus pHs ajustados pelo acréscimo do ácido HCl ou da base NaOH. A L-cistina, em uma concentração que levava à saturação da solução e em uma faixa de pH do meio de 2-13, não afetou a dissolução de zinco. Enquanto isso, para períodos de exposição curtos, a L-cisteína, presente nas concentrações de $0,1 \times 10^{-3}$ mol/L e 1×10^{-3} mol/L, inibiu a dissolução de zinco, em uma faixa de pH do meio de 4-12. Esse efeito foi atribuído à adsorção inicial da L-cisteína nos produtos de corrosão de zinco. A produção de L-cistina a partir de L-cisteína, através da reação de dimerização, aumenta com o crescimento do pH do meio, o que está associado a uma diminuição da eficiência de inibição. A maior eficiência de inibição relatada no estudo foi de $62 \pm 5\%$, obtida em uma solução com pH 4, empregando L-cisteína em uma concentração de 1×10^{-3} mol/L. Adversamente, em um meio com pH variando na faixa de 2-13, uma concentração de L-cisteína de 10×10^{-3} mol/L acelerou a dissolução de zinco. Também foi observado que a L-cisteína, na concentração de $0,68 \times 10^{-3}$ mol/L, em uma solução com pH 6, inicialmente se comporta como inibidora, mas após 8 h de imersão exibe efeito acelerador da corrosão. Tal comportamento foi explicado pela formação de complexos solúveis (SHKIRSKIY et al., 2015).

Um estudo prévio já havia demonstrado que o vanádio, em seu estado de oxidação 4+, V(IV), pode inibir de forma significativa a corrosão do aço galvanizado por imersão a quente (KHUN et al., 2017). O objetivo da pesquisa de Gao et al. (2018) foi então investigar a eficácia do oxalato de vanádio, $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, como inibidor da corrosão do mesmo material. Utilizou-se a técnica de célula dividida, que segrega as reações anódica e catódica, permitindo que o efeito do inibidor em cada reação seja considerado individualmente. Dois sistemas distintos foram montados: uma célula aço galvanizado / cobre, que formava uma pilha galvânica, e uma célula aço galvanizado / aço galvanizado, que consistia em uma pilha de aeração diferencial. Os eletrólitos eram soluções aquosas de NaCl 5% m/m, cuja concentração final de espécies de V(IV) era cerca de $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L. A aeração do meio era promovida por borbulhamento de O_2 e a desaeração por purga de N_2 . Ao realizar experimentos sob diferentes condições de aeração, constatou-se que a corrente líquida, que expressa a diferença

entre as correntes anódica e catódica, é controlada pela taxa da reação de redução de oxigênio no catodo. Em ambas as células, a adição do inibidor no lado do catodo ocasionou diminuição evidente da corrente líquida, enquanto que a incorporação do inibidor no lado do anodo não causou efeito apreciável nessa corrente. A injeção da solução inibidora contendo espécies de V(IV) no lado do catodo gerou instantaneamente um pico de corrente líquida, o que indica que o mecanismo de inibição da corrosão do aço galvanizado envolve a redução de V(IV) para V(III), que ocupa sítios ativos para a redução de oxigênio. Portanto, V(IV) atua como inibidor catódico da corrosão do aço galvanizado (GAO et al., 2018).

O amido de batata-doce é um biopolímero extraído de raízes tuberosas dessa espécie vegetal, sendo composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina. No entanto, em sua forma nativa, o amido apresenta algumas propriedades físico-químicas que dificultam sua aplicação. É possível melhorar essas propriedades reduzindo a extensão das regiões cristalinas na estrutura do amido, o que pode ser conseguido através de métodos como a extrusão (ANYIAM et al., 2020). Então, o trabalho de Anyiam et al. (2020) se propôs a investigar a eficácia do amido de batata-doce fisicamente modificado por extrusão como inibidor da corrosão do aço galvanizado, em solução de ácido clorídrico 1 mol/L. As medidas de perda de massa foram realizadas variando, não simultaneamente, a concentração de inibidor na faixa de 0,1-0,7 g/L, o tempo de imersão de 24-120 h e a temperatura de 35-65 °C. Foi observado que a eficiência de inibição aumenta com o crescimento da concentração de inibidor, mas diminui com o incremento do tempo de imersão e a elevação da temperatura. A máxima eficiência de inibição registrada nesse estudo foi de 64,26%, obtida para uma concentração de inibidor de 0,7 g/L, um tempo de imersão de 24 h e uma temperatura de 30 °C. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica (PP) revelaram que o amido modificado se comporta como um inibidor do tipo misto, com um efeito catódico predominante. Os dados também revelaram que à medida que a concentração de inibidor aumenta, a densidade de corrente de corrosão diminui e o potencial de corrosão se desloca para valores mais negativos. Concluiu-se que o amido modificado interage com a superfície do aço galvanizado por um processo de fisissorção, com seu modo de adsorção apresentando melhor ajuste à isoterma de Langmuir (ANYIAM et al., 2020).

Esses estudos relatados, bem como a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura sobre inibição da corrosão do aço galvanizado, propõem alternativas

eficazes no cumprimento de seu objetivo final, mas ao mesmo tempo ambientalmente amigáveis. Percebe-se que os inibidores verdes e os inibidores convencionais de baixa toxicidade apresentam-se como possíveis substitutos dos tradicionais compostos à base de cromato, que são cancerígenos e possuem alta toxicidade. Entende-se que a pesquisa a respeito da aplicação de inibidores verdes para prevenção da corrosão do aço galvanizado ainda possui um baixo número de publicações científicas em comparação com outros substratos metálicos, como o aço carbono. Portanto, há diversas substâncias que ainda podem ser testadas como inibidores e muitos aspectos teóricos referentes a estas novas aplicações a serem discutidos.

3.6. O ABACATE COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

O abacate é um fruto que é membro da ordem Laurales, da família Lauraceae, do gênero *Persea*, que se divide em três espécies distintas: *Persea schiedeana*, *Persea pallescens* e *Persea americana*. Sob o ponto de vista da botânica, o abacate é definido como um fruto carnoso do tipo drupa, pois apresenta uma única semente no endocarpo. A massa de um abacate pode variar de 50 g até quase 2 kg. Outras propriedades desse fruto também são muito diversas, tais como: o formato, que pode ser oval, piriforme ou redondo, além das características físicas da casca, da polpa e da semente, que são as partes que constituem o fruto (CHANDERBALI et al., 2013).

A mais antiga evidência material de uso humano do gênero *Persea* foi encontrada na Caverna Coxcatlan, na cidade de Tehucán, no México, tendo sido datada de 8000-7000 a.C. Apesar do abacate ser consumido pelos seres humanos há pelo menos 9000 anos, apenas nos últimos 120 anos foi possível elevar o volume de produção gradativamente, até que atingisse proporções globais, em razão do desenvolvimento das técnicas modernas de cultivo (BOST; SMITH; CRANE, 2013).

Há muitas variedades cultivadas de abacate, que são conhecidas como cultivares em uma denominação técnica. Cada cultivar apresenta especificidades quanto ao peso, tamanho, forma e cor do fruto. O cultivar mais produzido no mundo é o abacate Hass, que apresenta um fruto em forma de pera ou ovoide, com casca áspera roxa escura e que se torna preta quando maduro. Trata-se de uma fruta de entressafra (MAJID et al., 2020). Os principais cultivares de abacate presentes no mercado atacadista brasileiro estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais cultivares de abacate presentes no mercado brasileiro

Cultivar	Formato	Coloração da casca	Textura da casca	Espessura da casca	Coloração da polpa
Breda	elíptico	verde	lisa	fina	amarela
Fortuna	piriforme	verde	rugosidade média	média	amarela
Fucks	piriforme	verde	lisa	fina	amarela
Geada	piriforme	verde	lisa	fina	amarela
Hass	piriforme	roxa	muito rugosa	grossa	amarela
Margarida	esferoide	verde	rugosa	grossa	verde clara
Ouro Verde	elíptico	verde-escura	levemente rugosa	média	amarela
Quintal	piriforme	verde	rugosidade média	média	amarela

Fonte: CEAGESP (2015)

Em relação ao mercado, no ano de 2019 o México exportou 1280,9 mil toneladas de abacate, o que corresponde a 59,81% da exportação global naquele ano, que foi de 2141,7 mil toneladas da fruta. Segundo dados de 2019, o México é o país que lidera a exportação de abacate, seguido pelo Peru, que exportou 312,3 mil toneladas, sendo responsável por 14,58% do volume total (FAO, 2020). No mesmo ano, o país que liderou as importações da fruta foram os Estados Unidos da América, que importaram 1054,0 mil toneladas de abacate, o que corresponde a 49,40% da importação global naquele ano, que foi de 2133,6 mil toneladas da fruta (FAO, 2020). No período de 2009 a 2019, a importação global de abacate cresceu 277,31% e a exportação global cresceu 271,55%, o que são indicativos de um mercado em ascensão (FAO, 2020). Seguindo a tendência de crescimento mundial ao longo da última década, em 2019, o Brasil exportou 10,2 mil toneladas de abacate, o que corresponde a 0,48% da exportação global naquele ano (FAO, 2020).

O abacate é consumido principalmente *in natura*, sendo a outra parcela da produção processada para extração de óleo. Ao final, os componentes da fruta sem uma utilidade aparente são descartados, como acontece com a casca, a semente e a polpa desengordurada. Estima-se que a casca, a semente e a polpa correspondam a cerca de 11%, 16% e 73%, respectivamente, da massa total do abacate, sendo possível que essa proporção se modifique em função da diversidade das espécies. Estudos apontaram que o percentual mássico de descarte associado a uma unidade de abacate varia na faixa de 39,6-42,4% (LÓPEZ et al., 2020).

Esses subprodutos descartados são ricos em carboidratos, lipídeos, proteínas, fibras, minerais e diversos metabólitos secundários, o que os torna candidatos a uma série de aplicações. Os tipos mais relevantes de metabólitos secundários presentes no abacate são os seguintes: ácidos fenólicos (ácidos hidroxicinâmicos e ácidos hidroxibenzoicos), flavonoides (catequina, epicatequina, epicatequina galato, rutina, isorhamnetina, narirutina, quercetina, taxifolina), procianidinas e derivados de álcool graxo poli-hidroxilado, carotenoides, alcaloides, fitoesteróis e tocoferóis. Como consequência dessa composição química, os subprodutos do abacate possuem efeitos nutricionais, de saúde e farmacêuticos muito importantes que já vem sendo explorados (LÓPEZ et al., 2020).

A aplicação do abacate como inibidor da corrosão de metais é motivada pela presença dos diversos compostos fitoquímicos em suas partes constituintes. O número de publicações científicas sobre esse tema tem apresentado crescimento, sendo algumas dessas publicações descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Publicações científicas que abordam o abacate como inibidor de corrosão

Metal	Meio	Parte do abacate utilizada	Método de obtenção do inibidor	Máxima eficiência de inibição (ensaio; concentração do inibidor; tempo de imersão; temperatura)	Referência
aço carbono 1020	H ₂ SO ₄ pH = 1	casca	Extração do pó em aparelho de Soxhlet, utilizando como solventes: éter de petróleo, por 5 h, clorofórmio, por 7 h, acetona, por 2 dias, etanol, por 2 dias, e por fim, água deionizada, por 5 dias	86,14% (PM; 5% m/m; 15 min; ambiente)	GOMES (1999)
alumínio	H ₂ SO ₄ 1 mol/L	folha	Extração do pó com etanol por 48 h	78,90% (PM; 1,0 g/L; 96 h; 30 °C)	ILOAMAEKE et al. (2017)
aço carbono AISI 1020	NaCl 3,5% m/m saturada com CO ₂	polpa	Extração da polpa para obter o óleo em aparelho de Soxhlet, utilizando acetona como solvente	57% (RPL; 0,1 mL inibidor / 100 mL meio; 4 h; ambiente)	KASPRZAK (2018)

PM, perda de massa; RPL, resistência de polarização linear.
Fonte: Autora (2021)

Tabela 5 (Continuação) - Publicações científicas que abordam o abacate como inibidor de corrosão

Metal	Meio	Parte do abacate utilizada	Método de obtenção do inibidor	Máxima eficiência de inibição (ensaio; concentração do inibidor; tempo de imersão; temperatura)	Referência
aço carbono, com baixo teor de carbono	H ₂ SO ₄ 0,75 mol/L	semente	Extração do pó com metanol em maceração por 3 dias e reextração do resíduo com etanol em maceração também por 3 dias	74,56% (PM; 10 g/L; 72 h; ambiente)	GUSTI et al. (2019)
aço carbono SAE 1008	HCl 0,5 mol/L	semente	Moagem e separação granulométrica em sistema de peneiras, sendo selecionada a fração passante na peneira de 170 mesh	92% (PM; 1,77 g/L; 120 min; ambiente)	JESUS et al. (2020)

PM, perda de massa; RPL, resistência de polarização linear.
Fonte: Autora (2021)

Observa-se que o abacate é de fato um promissor inibidor verde da corrosão de diversos metais, o que se comprova pelos altos valores de eficiência de inibição alcançados a partir de sua introdução no meio. Notadamente, poucos metais foram testados e há uma carência de informações mais aprofundadas sobre o mecanismo de atuação do abacate como inibidor de corrosão.

3.6.1. A semente do abacate

A composição centesimal da semente de abacate do cultivar Hass foi determinada da seguinte forma: umidade, 54,1%; teor de cinzas, 1,2%; proteína, 2,4%; açúcares, 3,5%; amido, 27,5%; e gordura, 0,8%. O conteúdo lipídico total do mesmo tipo de semente foi correspondente a 1,1%, sendo 77-80% de lipídeos neutros (monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, esteróis livres e ácidos graxos livres), 12-13% de glicolipídios e 7,4-10,9% de fosfolipídios (DABAS et al., 2013).

Estudos identificaram diversas classes de fitoquímicos na semente de abacate, incluindo ácidos graxos, triterpenos, fitoesteróis, ácido abscísico, ácidos furanoicos, proantocianidinas e outros polifenóis. Alguns desses compostos presentes na semente de abacate da espécie *Persea Americana* Mill são mostrados na Figura 7. O

teor de fitoquímicos na semente depende do método de extração empregado, das condições de crescimento, do estágio de maturação e do tipo de cultivar de abacate (DABAS et al., 2013).

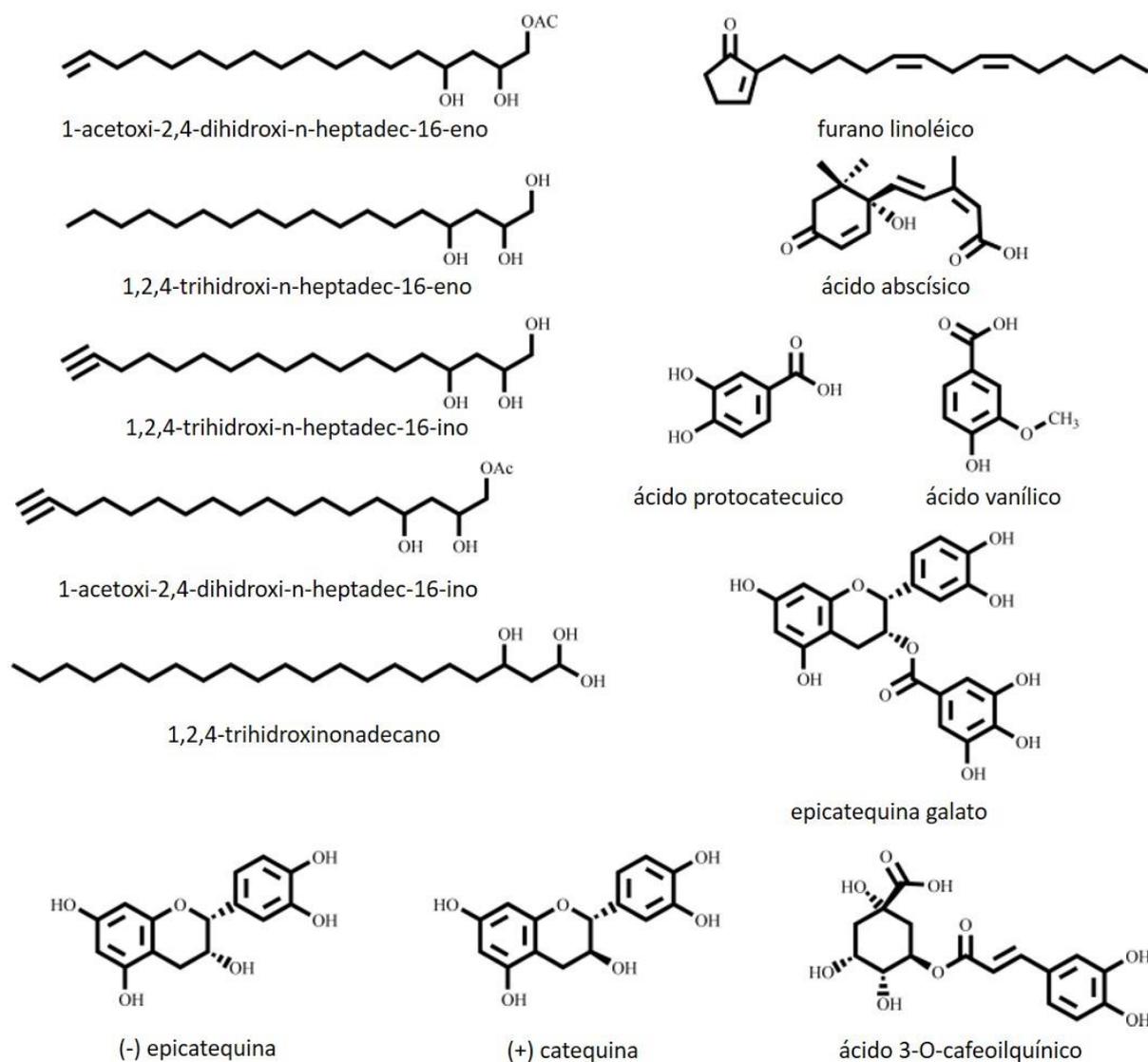


Figura 7 - Possíveis fitoquímicos biologicamente ativos em sementes de abacate (*Persea Americana* Mill)

Fonte: DABAS et al. (2013)

Wang, Bostic e Gu (2010) quantificaram alguns compostos presentes em uma semente de abacate do cultivar Hass. O conteúdo fenólico total, determinado pelo ensaio de Folin-Ciocalteu, foi de $51,6 \pm 1,6$ mg/g de ácido gálico equivalente (GAE). O conteúdo de procianidinas, mensurado através de um sistema de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) conectado à espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS), foi de $47,7 \pm 0,6$ mg/g. Os conteúdos de clorofila

total e carotenoides total foram de $41,2 \pm 5,7 \mu\text{g/g}$ e $6,3 \pm 0,9 \mu\text{g/g}$, respectivamente. Para a análise desses pigmentos foi previamente feita uma extração utilizando uma mistura clorofórmio/metanol como solvente, sob agitação e sonicação. Os extratos secos foram então dissolvidos em acetona, sonicados e centrifugados, sendo o sobrenadante submetido a uma espectrofotometria UV-Vis.

Apesar de ainda haver pouco estudo a respeito do tema, a semente de abacate tem demonstrado importantes propriedades funcionais para aplicação especialmente na área de saúde. Já foram relatados seus efeitos anticâncer, anti-inflamatório, antidiabético, anti-hipertensivo, de redução de colesterol, dermatológico, inseticida, corante, além de possuir potencial atividade antimicrobiana (DABAS et al., 2013).

Com relação à toxicidade, Ramos et al. (2012) determinaram o valor da dose letal 50% (LD_{50}) oral da farinha de semente de abacate em uma população de camundongos, que foi de 1767 mg/kg de massa corporal. O cálculo foi feito usando a média geométrica da dose que causou 100% de mortalidade e a dose que não causou mortalidade, seguindo a metodologia sugerida por Lorke (1983). O valor de LD_{50} obtido pode ser considerado elevado, sugerindo uma baixa toxicidade do pó de semente de abacate.

4. METODOLOGIA

4.1. SUBSTRATO, MEIO CORROSIVO E INIBIDOR DE CORROSÃO

As amostras de aço galvanizado que foram utilizadas no trabalho foram fornecidas pela Usiminas e fabricadas através da técnica de galvanização por imersão a quente.

O meio corrosivo escolhido para o estudo foi ácido clorídrico 0,5 mol/L. Trata-se do mesmo eletrólito adotado por Jesus et al. (2020) na investigação da inibição da corrosão do aço carbono SAE 1008 pelo pó de semente de abacate. Tal escolha de meio para este trabalho teve embasamento no fato de que na prática inibidores de corrosão são amplamente empregados com o intuito de coibir o processo corrosivo desencadeado por soluções ácidas. Além disso, não há relatos na literatura de estudos da inibição da corrosão do aço galvanizado por pó de semente de abacate, sendo essa, portanto, uma pesquisa inicial sobre o tema. Nesse caso, é interessante testar o comportamento do metal quando ele é exposto a um ácido forte, como o ácido clorídrico, que tende a desencadear um intenso processo corrosivo, de forma a evidenciar os efeitos da adição da substância inibidora. Além disso, inibidores orgânicos são geralmente testados em meio ácido.

A obtenção do inibidor foi feita seguindo os procedimentos empregados por Jesus et al. (2020). Inicialmente as sementes de abacate foram lavadas com água, cortadas e secas em forno de aquecimento a 70 °C. Na sequência, os pedaços de semente foram triturados em um moinho de facas. Por fim, o produto gerado foi submetido a uma separação granulométrica em um sistema de peneiras Tyler, usando um agitador eletromagnético. A fração passante na peneira de 170 mesh foi coletada, sendo correspondente ao inibidor de corrosão adotado neste trabalho.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização do inibidor

4.2.1.1. Análise da semente de abacate por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O pó de semente de abacate foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O FTIR foi conduzido em um espectrômetro Bruker Alpha. O espectro foi obtido na faixa de número de onda médio de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

Com essa análise foi possível identificar algumas das ligações químicas presentes e inferir sobre os compostos que constituem a amostra de inibidor. O espectro obtido foi comparado com o apresentado por Jesus et al. (2020), que testou o mesmo material em um período anterior. Com isso, a estabilidade do inibidor com o passar do tempo pôde ser verificada.

4.2.1.2. Obtenção e caracterização do extrato hidroetanólico da semente de abacate

4.2.1.2.1. Obtenção do extrato hidroetanólico da semente de abacate

Inicialmente preparou-se o extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate. Para isso, foram adicionados 100 mL de solução de etanol 70% v/v a 5 g do pó da semente de abacate em um *erlenmeyer*. No preparo da solução de etanol 70% v/v empregou-se uma solução de álcool etílico 95% P.A./ACS, da marca NEON. A suspensão do pó da semente de abacate em solução de etanol 70% v/v foi colocada sob agitação por um período de 10 minutos em um agitador magnético, empregando uma barra magnética, conforme Figura 8.



Figura 8 - Suspensão do pó da semente de abacate em solução de etanol 70% v/v sendo agitada em agitador magnético
Fonte: Autora (2021)

Posteriormente, a suspensão do pó da semente de abacate em solução de etanol 70% v/v foi colocada no banho de ultrassom, da marca Thornton, por 30 minutos, no modo vibrar, que tem a função de abrir os poros da planta, auxiliando na extração do material vegetal.

Então, foi realizada a filtração à vácuo da suspensão do pó da semente de abacate em solução de etanol 70% v/v.

O filtrado obtido após a filtração a vácuo foi transferido para um balão de fundo redondo com junta esmerilhada, a ser empregado posteriormente no evaporador rotativo, sendo o aspecto deste filtrado mostrado na Figura 9.

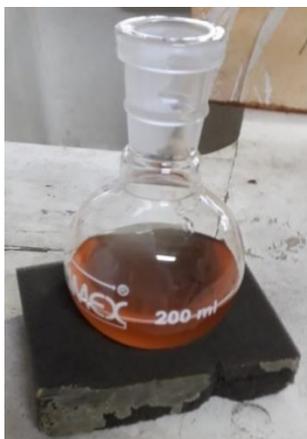


Figura 9 - Filtrado no balão de fundo redondo com junta esmerilhada
Fonte: Autora (2021)

A remoção do solvente a pressão reduzida foi realizada em um evaporador rotativo, conforme Figura 10.



Figura 10 - Evaporador rotativo para remoção do solvente
Fonte: Autora (2021)

O material sólido retido no papel de filtro foi então extraído mais duas vezes com o mesmo volume de solução de etanol 70% v/v, até que o filtrado se apresentasse límpido.

4.2.1.2.2. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia em camada delgada (CCD)

Para execução da técnica, foram utilizadas placas de vidro recobertas com uma suspensão de sílica gel 60 G Merck em água destilada, ativada a 100 °C em estufa, com uma espessura de 0,25 mm. Também foi utilizada uma placa de sílica gel 60 em suporte de polietileno, com indicador F-254, com uma espessura de 200 µm, da marca Silicycle.

No balão de fundo redondo, onde estava localizado o extrato, detectou-se a presença de material sólido. Uma pequena porção deste sólido foi solubilizada com algumas gotas de etanol e água. Fez-se então a eluição na cromatografia em camada delgada do sólido solubilizado e do extrato obtido até então, a fim de verificar se eram semelhantes. Empregou-se sílica gel 60 G Merck em suporte de vidro como fase estacionária e uma mistura clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel. Esta placa foi identificada como N° 1.

Após a eluição, secou-se a placa e foi aplicado o revelador anisaldeído-ácido sulfúrico. A placa N° 1 foi colocada sobre chapa de aquecimento a 100 °C para revelação visual das manchas.

Devido à presença de grande quantidade dos materiais na base da placa, o que foi atribuído à existência de uma fração muito polar que ficou retida na sílica, resolveu-se testar outra fase móvel, desta vez de maior polaridade. A nova fase móvel testada foi acetato de etila / ácido acético / água (20:1,8:3,2 v/v/v). Novamente, utilizou-se sílica gel 60 G Merck em suporte de vidro como fase estacionária. Esta placa foi identificada como N° 2. Após a eluição, secou-se a placa e ela foi exposta a radiação ultravioleta. Posteriormente, foi empregado o revelador NP/PEG. A placa N° 2 foi então novamente exposta a radiação ultravioleta.

Uma vez constatado que o sólido e o extrato apresentavam a mesma constituição frente aos reveladores utilizados, passou-se a analisar somente o extrato. Então, empregou-se sílica gel 60 G Merck em suporte de vidro como fase estacionária

e uma mistura de n-butanol saturado com água / água / ácido acético glacial (20:5:0,5 v/v/v) como fase móvel. Esta placa foi identificada como N° 3.

Após a eluição, secou-se a placa e ela foi exposta a radiação ultravioleta. Em seguida, foram empregados os reveladores cloreto férrico, ácido fosfomolibdico, reagente de Dragendorff e NP/PEG, respectivamente, da direita para a esquerda, sobre as faixas verticais que englobavam cada ponto de colocação do extrato na placa. A forma de aplicação dos reveladores é mostrada na Figura 11.



Figura 11 - Aplicação dos reveladores na placa N° 3
Fonte: Autora (2021)

A placa N° 3 foi novamente exposta a radiação ultravioleta e, posteriormente, foi colocada sobre chapa de aquecimento a 100 °C para revelação visual das manchas.

Por fim, utilizou-se uma placa de sílica gel 60 em suporte de polietileno como fase estacionária e uma mistura de clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel. Esta placa foi identificada como N° 4. Após a eluição, secou-se a placa e foi empregado o revelador vanilina-ácido perclórico.

A placa N° 4 foi então colocada sobre chapa de aquecimento a 110 °C para revelação visual das manchas.

4.2.1.2.2.1. Reagentes para revelações cromatográficas

- Irradiação de luz ultravioleta

Empregou-se uma lâmpada Mineralight, modelo UVG 11, com comprimento de onda (λ) igual a 254 nm.

- Reagente: anisaldeído-ácido sulfúrico

Foram preparadas duas soluções:

Solução A: solução de anisaldeído em ácido acético a 2%.

Solução B: solução etanólica de ácido sulfúrico a 20%.

Realizou-se a pulverização da placa N° 1 com a solução A e, logo em seguida, com a solução B. Posteriormente, a placa N° 1 foi aquecida a 100 °C, por 5 minutos, em chapa de aquecimento.

O reagente anisaldeído-ácido sulfúrico é de uso geral, mas também pode ser empregado na identificação de catequinas, óleos essenciais e saponinas. Na radiação visível, as catequinas geram manchas de cor marrom ou vermelha. Já os componentes de óleos essenciais produzem manchas de cor azul, verde, vermelho ou marrom. Enquanto isso, as saponinas apresentam coloração azul, azul-violeta ou amarela (LAGE, 2011).

- Reagente: NP/PEG

Foram preparadas duas soluções:

Solução A: solução metanólica de difenilboriloxietilamina a 2%.

Solução B: solução etanólica de polietileno glicol-4000 a 5%.

Já tendo sido observada fluorescência sob luz ultravioleta nas placas N° 2 e N° 3, elas foram pulverizadas com a solução A e, logo em seguida, com a solução B, sendo então novamente observadas sob luz ultravioleta.

A presença de flavonoides e de outras substâncias fenólicas produz fluorescência intensa essencialmente nas cores amarelo esverdeado e laranja. Para flavonas, como glicosídeos de apigenina, e para flavonóis, como glicosídeos de kaempferol e isoraminetina, observa-se uma cor amarelo esverdeado. Já para flavonas, como glicosídeos de luteolina, e para flavonóis, como glicosídeos de quercetina e miricetina, observa-se uma cor laranja (LAGE, 2011).

- Reagente: cloreto férrico

Este revelador é composto por uma solução aquosa de cloreto férrico (FeCl_3) a 10%.

Realizou-se a pulverização da placa N° 3 com a solução aquosa de cloreto férrico a 10%. Posteriormente, a placa N° 3 foi aquecida a 100 °C, por 5 minutos, em chapa de aquecimento.

Os fenóis e os taninos podem ser identificados pelo reagente cloreto férrico. Manchas de coloração variável entre o vermelho e o azul são indicativas da presença de fenóis. Já a formação de precipitado escuro de tonalidade verde indica a presença de taninos flobabênicos (taninos condensados ou catéquicos), enquanto a formação de precipitado escuro de tonalidade azul indica a presença de taninos pirogálicos (taninos hidrolisáveis) (MATOS, 2009).

- Reagente: ácido fosfomolibdico

Este revelador é composto por uma solução etanólica de ácido fosfomolibdico a 20%.

Realizou-se a pulverização da placa N° 3 com a solução etanólica de ácido fosfomolibdico a 20%. Posteriormente, a placa N° 3 foi aquecida a 100 °C, por 5 minutos, em chapa de aquecimento.

Trata-se de um reagente de uso geral, mas também pode ser empregado na identificação de componentes de óleos essenciais (WAGNER; BLADT; ZGAINSKI, 1984). O ácido fosfomolibdico provoca manchas pretas azuladas para um grande número de compostos orgânicos (SHERMA; FRIED, 1996).

- Reagente: Dragendorff

Foram preparadas duas soluções:

Solução A: nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, (0,85 g) dissolvido em mistura de ácido acético glacial (10 mL) e água destilada (40 mL).

Solução B: 20 mL de solução aquosa de iodeto de potássio, KI, a 40%.

Uma solução mãe foi obtida combinando-se as soluções A e B. Preparou-se a solução para pulverização na placa N° 3 adicionando-se a 20 mL da solução mãe, 20 mL de ácido acético glacial e 60 mL de água destilada.

Após a pulverização do reagente de Dragendorff na placa, o aparecimento de manchas de coloração alaranjada indica a presença de alcaloides, compostos heterocíclicos nitrogenados, aminas quaternárias, lactamas, lactonas, esteroides α - β insaturados, ciclo-hexilaminas, polietilenoglicol e derivados, compostos óxidos de polietileno e lipídeos (LAGE, 2011).

- Reagente: vanilina-ácido perclórico

Foram preparadas duas soluções:

Solução A: solução aquosa de vanilina a 1%.

Solução B: solução aquosa de ácido perclórico a 10%.

Realizou-se a pulverização da placa N° 4 com a solução A e, logo em seguida, com a solução B. Posteriormente, a placa N° 4 foi aquecida a 110 °C, por 5 minutos, em chapa de aquecimento.

Manchas na cromatoplaça são indicativas da presença de pregnanetriol e compostos relacionados (WALDI, 1965).

4.2.1.2.3. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H)

Uma massa de 8,14 mg do extrato hidroetanólico obtido foi solubilizada com 0,35 mL de solução tampão de KH₂PO₄ em D₂O (pH 6,0), contendo 0,01% p/v do 2,2,3,3-*d*₄-(3-trimetilsilil)-propionato de sódio (TSP-*d*₄) como referência interna e 0,35 mL de metanol-*d*₄.

Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AVANCE DRX operando a 400 MHz no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução (LAREMAR) do Departamento de Química-ICEx-UFMG, a uma temperatura de 300 K, com janela espectral de 16 ppm, número de pontos 32k, com pré-insaturação do sinal de HDO. Foram coletadas 128 promedições com tempo de aquisição (AQ) e recuperação (d1) de 2,04 s e 2,0 s, respectivamente. A sequência de pulsos usada para supressão de água foi a 'zgpr'. Para o processamento foi utilizado o alargamento de linha de 0,3 Hz, anterior à transformada de Fourier. As fases e linhas de base foram corrigidas automaticamente utilizando o programa MestReNova (Mnova) (Mestrelab Research, S. L, Spain) e, por fim, os espectros foram calibrados pelo sinal do TSP-*d*₄ em 0,00 ppm.

4.2.1.2.4. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) equipada com detector por espectrometria de massas sequencial (MS/MS) (HPLC-MS/MS)

A análise de HPLC-MS/MS foi realizada na Central Analítica de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Para a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), foram utilizados os seguintes instrumentos e parâmetros: controladora CBM-20A - Shimadzu; bombas LC-30AD - Shimadzu; detector SPD-20A - Shimadzu; forno CTO-20A - Shimadzu; autoinjeter SIL 30AC - Shimadzu; solvente A H₂O 0,1% ácido fórmico; solvente B acetonitrila; coluna Phenomenex Luna C18 250 x 4,6 mm - 5 µm; temperatura do forno ambiente; e fluxo 1,0 mL/min.

Para a espectrometria de massas sequencial (MS/MS), foram utilizados os seguintes instrumentos e parâmetros: espectrômetro de massas Amazon Speed ETD - Bruker; nebulizador 29 Psi; gás seco 7 L/min; temperatura 325 °C; alta voltagem 4500 V; e modo de íon positivo de ionização por “electrospray”.

4.2.2. Ensaio gravimétrico: perda de massa

Os procedimentos para o ensaio de perda de massa aqui descritos seguiram a norma G1-03 (ASTM, 2017), que diz respeito ao preparo, limpeza e avaliação de espécimes de teste de corrosão. Amostras de aço galvanizado, com dimensões de 1,5 cm X 1,5 cm, foram submetidas a alguns procedimentos de limpeza, que foram adotados por Moreira (2014). Inicialmente, as amostras de aço galvanizado foram lavadas com água destilada, a fim de remover sujidades da superfície. Então, elas foram desengorduradas por imersão em uma solução aquosa do desengraxante Saloclean 667N, da marca Klintex, na concentração de 70 g/L, a 60 °C, durante 10 min. Por fim, as amostras foram lavadas novamente com água destilada.

Antes de iniciar os testes, as amostras foram pesadas em balança analítica. Os ensaios de perda de massa foram realizados por imersão total das amostras de aço galvanizado no meio corrosivo e cada experimento foi executado em triplicata. Foi empregado um volume de solução corrosiva de 45 mL, dada a determinação de NACE International/ASTM International (2017), em sua norma NACE TM0169/G31, que estabelece que, para testes de até 30 dias de duração, a razão mínima do volume da solução de teste para a área de superfície da amostra de teste é de 0,20 mL/mm². Para esses testes, foi utilizado um agitador orbital da marca IKA, modelo KS 4000 i control, com capacidade para dezesseis *erlenmeyers*, localizado no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies da UFMG. Nesse equipamento, mostrado na

Figura 12, é possível ajustar a temperatura na faixa de 5-80 °C e a velocidade de agitação no intervalo de 10-500 rpm, além de definir o tempo do experimento (IKA, 2021).



Figura 12 - Equipamento que foi utilizado para realização dos ensaios de perda de massa
Fonte: IKA (2021)

Foi imposta uma velocidade de agitação de 110 rpm ao meio corrosivo, de forma a simular possíveis perturbações que fluidos reais sofrem em condições habituais de trabalho.

Para avaliar o efeito da concentração de inibidor na eficiência de inibição, a temperatura e o tempo de imersão foram fixados em 25 °C e 2 h, respectivamente, e a concentração de inibidor foi variada nos seguintes valores: 0,00 g/L, 0,44 g/L, 0,77 g/L, 1,11 g/L, 1,44 g/L e 1,77 g/L.

Como o comportamento inibitório mediante uma variação de temperatura pode contribuir para a elucidação do tipo de inibidor e do mecanismo de inibição na superfície metálica, o efeito da temperatura na eficiência de inibição também foi avaliado. Para isso, a concentração de inibidor e o tempo de imersão foram fixados em 1,77 g/L e 2 h, respectivamente, e a temperatura foi variada nos seguintes valores: 25 °C, 45 °C e 65 °C.

Por fim, julga-se necessário avaliar a estabilidade temporal do inibidor na solução, visto ser esse um aspecto prático relacionado a sua aplicação. Nesse caso, o experimento foi realizado à temperatura de 25 °C e a concentração de inibidor foi fixada em 1,77 g/L, sendo o tempo de imersão variado nos seguintes valores: 2 h, 4 h, 24 h e 48 h.

Os valores de concentração e tempo propostos para o presente estudo se basearam naqueles que foram adotados por Jesus et al. (2020) no estudo da inibição da corrosão do aço carbono SAE 1008 pelo pó de semente de abacate. Já os valores de temperatura tiveram como referência aqueles que foram explorados por Torres et al. (2014) em seu estudo da inibição da corrosão do aço carbono 1020 pelo extrato aquoso liofilizado da semente de mamão.

Após o término dos ensaios, as amostras foram lavadas com água destilada, secas e pesadas em balança analítica. Como não foi observado aumento de massa em nenhuma amostra testada e o teste de imersão total foi realizado em meio ácido, não foi necessário realizar o procedimento de decapagem. De acordo com ASTM (2017), em sua norma G1-03, a taxa de corrosão (T_C) pode ser calculada pela Equação 25.

$$T_C = \frac{K_t W}{AtD} \quad (25)$$

Onde K_t é uma constante [$1,00 \times 10^4 D \text{ g}/(\text{m}^2\text{h})$], W é a perda de massa (g), A é a área total exposta (cm^2), t é o tempo de imersão (h) e D é a densidade do aço galvanizado (g/cm^3). A taxa de corrosão assim calculada tem a mesma unidade da constante K_t , $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$. Percebe-se que o termo de densidade é anulado na equação, não sendo preciso realizar experimentos para determinar seu valor.

Então, foi possível calcular a eficiência de inibição obtida a partir das medidas de perda de massa (η_{PM}) através da Equação 26.

$$\eta_{PM} = \frac{T_C^0 - T_C^*}{T_C^0} 100\% \quad (26)$$

Onde T_C^0 é a taxa de corrosão na ausência de inibidor e T_C^* é a taxa de corrosão na presença de inibidor.

4.2.2.1. Isotermas de adsorção e mecanismo

Conforme Popoola (2019), o mecanismo de atuação de inibidores verdes orgânicos pode ser explicado por sua adsorção na superfície do metal, sendo este processo descrito por isotermas de adsorção.

Todas as isotermas de adsorção descritas na Tabela 1 foram testadas, sendo calculado o coeficiente de correlação para verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo sugerido. Os dados utilizados foram as coberturas de superfície obtidas pelo ensaio de perda de massa após a imersão total das amostras de aço galvanizado na solução de HCl 0,5 mol/L, por um período de 2 h, a temperatura de 25 °C, na ausência ou na presença do pó de semente de abacate nas diferentes concentrações estudadas. No caso da isoterma para a qual o ajuste tenha sido mais satisfatório, foi obtido o valor da constante de adsorção (K_{ads}), o qual é utilizado no cálculo da energia de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}^0), conforme Equação 27.

$$\Delta G_{ads}^0 = - R T \ln(C_{H_2O} K_{ads}) \quad (27)$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura absoluta, C_{H_2O} é a concentração de água (1000 g.L⁻¹).

Sabe-se que valores de ΔG_{ads}^0 negativos indicam que o processo de adsorção do inibidor na superfície metálica é espontâneo (SANDLER, 2006). Além disso, valores de ΔG_{ads}^0 menores (em valor absoluto) ou iguais a -20 KJ.mol⁻¹ estão relacionados com fisissorção, enquanto valores maiores (em valor absoluto) ou em torno de -40 KJ.mol⁻¹ estão associados a quimissorção (JESUS et al., 2020).

4.2.3. Ensaio Eletroquímico

O preparo das amostras de aço galvanizado para os ensaios eletroquímicos consistiu na mesma sequência de procedimentos de limpeza da superfície das peças empregada antes dos ensaios de perda de massa, que foi descrita na seção anterior.

Nestes ensaios, foi utilizada uma célula eletroquímica como a ilustrada na Figura 13. O eletrodo de trabalho (ET) foi a amostra de aço galvanizado, com uma área de 1,2 cm² em contato com o eletrólito. O contra eletrodo (CE) foi um fio espiral de platina de grande área superficial. O eletrodo de referência (ER) foi o de calomelano saturado.

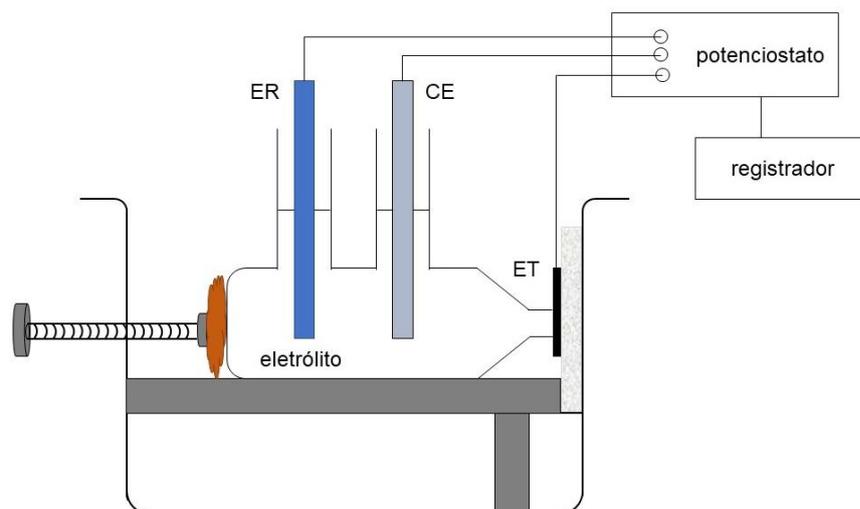


Figura 13 - Ilustração da célula eletroquímica que foi utilizada
Fonte: Autora (2021)

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab B.V., modelo PGSTAT100N, número de série AUT86070, localizado no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies da UFMG.

A resistência de polarização linear (RPL) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são técnicas não destrutivas, por isso foram executadas primeiro. A polarização potenciodinâmica (PP), por sua vez, é uma técnica destrutiva, logo foi executada por último.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e a concentração de inibidor na solução eletrolítica foi variada nos seguintes valores: 0,00 g/L, 1,11 g/L, 1,77 g/L e 2,44 g/L. Além disso, testou-se o extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate como inibidor de corrosão, na concentração de 1,11 g/L. Todos os testes foram feitos em triplicata.

Antes de cada conjunto de medidas eletroquímicas, a amostra de aço galvanizado foi deixada em imersão por aproximadamente 20 h, para que o potencial de circuito aberto (OCP) estivesse estabilizado durante as medidas, o que foi considerado quando não fosse verificada variação superior a 1 mV a cada 5 min. Então, foi medido o OCP em função do tempo por 15 minutos. O valor estável obtido corresponde ao potencial de corrosão. Nessa medida, o potenciostato funciona como um multímetro de alta impedância e o contra eletrodo é mantido fora do circuito (WOLYNEC, 2003).

4.2.3.1. Resistência de polarização linear

Nas medidas de RPL, o potencial foi variado em uma faixa de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão, com uma taxa de varredura de 0,167 mV/s.

O *software* NOVA foi utilizado para a obtenção dos dados experimentais. As curvas de polarização linear foram traçadas empregando o *software* Origin, sendo calculada a resistência de polarização linear (R_p) através da razão entre a variação do potencial (E) e a variação da densidade de corrente (i), conforme Equação 28 (WOLYNEC, 2003).

$$R_p \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (28)$$

Então, foi possível calcular a eficiência de inibição obtida a partir das medidas de RPL (η_{RPL}) através da Equação 29.

$$\eta_{RPL} = \frac{R_p^* - R_p^0}{R_p^*} 100\% \quad (29)$$

Onde R_p^0 é a resistência de polarização na ausência de inibidor e R_p^* é a resistência de polarização na presença de inibidor.

4.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas medidas de EIE, seguindo os procedimentos de Custódio (2010), foram adotadas uma amplitude de perturbação de 10 mV (RMS) em torno do potencial de corrosão, em uma faixa de frequência de 10 kHz a 1 mHz, sendo adquiridos 10 pontos por década.

O *software* NOVA foi utilizado para a obtenção dos dados experimentais. Os diagramas de Nyquist e de Bode foram traçados empregando o *software* Origin. O *software* Zview foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais obtidos a partir dos ensaios de EIE ao circuito elétrico equivalente e para o subsequente cálculo dos elementos desse circuito.

Então, foi possível calcular a eficiência de inibição obtida a partir das medidas de EIE (η_{EIE}) através da Equação 30.

$$\eta_{EIE} = \frac{R_{tc}^* - R_{tc}^0}{R_{tc}^*} 100\% \quad (30)$$

Onde R_{tc}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência de inibidor e R_{tc}^* é a resistência de transferência de carga na presença de inibidor.

4.2.3.3. Polarização potenciodinâmica

Nas medidas de PP, o ensaio foi conduzido variando o potencial em uma faixa de ± 250 mV em torno do potencial de corrosão, com uma taxa de varredura de 0,167 mV/s, conforme realizado por Jesus (2020).

O *software* NOVA foi utilizado para a obtenção dos dados experimentais. As curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas empregando o *software* Origin. No caso do ensaio de PP, o parâmetro de maior interesse consiste na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), que foi obtida adotando o método de extrapolação da reta de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Então, foi possível calcular a eficiência de inibição obtida a partir das medidas de PP (η_{PP}) através da Equação 31.

$$\eta_{PP} = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^*}{i_{corr}^0} 100\% \quad (31)$$

Onde i_{corr}^0 é a densidade de corrente de corrosão na ausência de inibidor e i_{corr}^* é a densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor.

4.2.4. Caracterização morfológica da superfície do aço galvanizado

Após os ensaios de perda de massa, uma amostra derivada de cada uma das seguintes condições experimentais teve a morfologia de sua superfície investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada com sistema de espectroscopia dispersiva em energia (EDS): ausência de inibidor e presença de

inibidor na concentração de 1,77 g/L, em imersão por 2 h, a 25 °C. Para a obtenção das imagens foram captados elétrons secundários e retroespalhados. A medida foi realizada no microscópio FEI Quanta 3D FEG do Centro de Microscopia da UFMG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO INIBIDOR

5.1.1. Análise da semente de abacate por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR obtido a partir do pó da semente de abacate é mostrado na Figura 14.

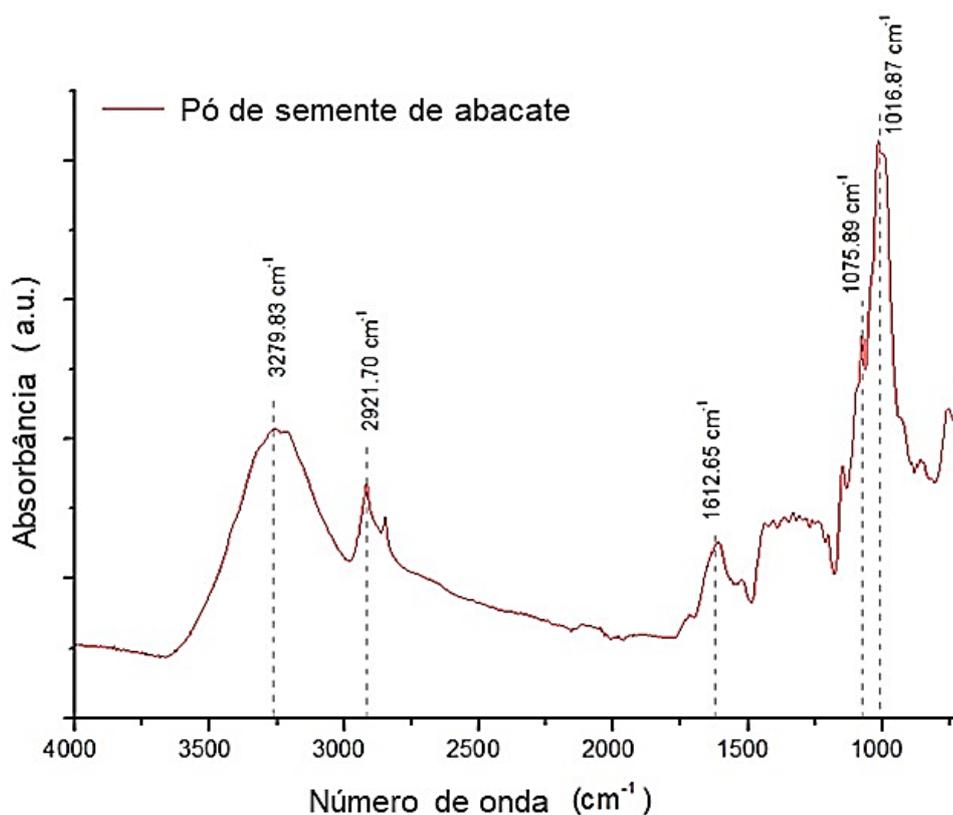


Figura 14 - Espectro FTIR do pó de semente de abacate
Fonte: Autora (2021)

As bandas presentes nas faixas de 1010-1040 cm⁻¹ e de 1060-1080 cm⁻¹ podem estar associadas à ligação C–O de álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos. Por volta de 1710 cm⁻¹, nota-se uma banda que pode ser relativa ao grupo carbonila (C=O) de cetona e ácido carboxílico. O pico centrado em 1612 cm⁻¹ pode ser atribuído à ligação C=C de alcenos e compostos aromáticos. O pico localizado em 2921 cm⁻¹ pode estar associado ao estiramento da ligação C–H de alcanos. Por fim,

o pico centrado em 3279 cm^{-1} pode ser relativo ao grupo O–H de álcoois e fenóis em ligação de hidrogênio ou ainda ao estiramento da ligação N–H, presente em amins e amidas primárias e secundárias (JESUS et al., 2020; PAVIA et al., 2012).

Conclui-se que o inibidor verde derivado da semente de abacate contém átomos de oxigênio e nitrogênio em grupos funcionais, além de anéis aromáticos, que são responsáveis pela sua atividade inibitória (JESUS et al., 2020).

Também se observa que o espectro FTIR do pó de semente de abacate obtido neste trabalho foi muito semelhante ao apresentado por Jesus et al. (2020), que analisou o mesmo material cerca de um ano antes. Portanto, considera-se que o pó de semente de abacate permaneceu estável em suas características durante este período de tempo.

5.1.2. Obtenção e caracterização do extrato hidroetanólico da semente de abacate

5.1.2.1. Obtenção do extrato hidroetanólico da semente de abacate

Ao final, o extrato apresentava-se sólido, após evaporação completa do solvente no evaporador rotativo. Foram obtidos 1,1402 g de extrato. O rendimento do processo de extração foi de 22,8 g / 100 g de sementes secas.

5.1.2.2. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia em camada delgada (CCD)

A revelação visual das manchas na placa N° 1, colocada sobre chapa de aquecimento a 100 °C , é mostrada na Figura 15. Nesta placa, o ponto aplicado à esquerda correspondia ao sólido solubilizado e os dois pontos aplicados à direita correspondiam ao extrato.



Figura 15 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico e do sólido precipitado do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel após revelação com solução de anisaldeído-ácido sulfúrico
Fonte: Autora (2021)

Notou-se o aparecimento de manchas de cor marrom e vermelho após aplicação do revelador anisaldeído-ácido sulfúrico, o que indica a presença de substâncias de diferentes polaridades no extrato, bem como evidencia a similaridade do extrato e do sólido.

O resultado da exposição da placa Nº 2 à radiação ultravioleta após aplicação do revelador NP/PEG é apresentado na Figura 16. Nesta placa, o ponto aplicado à esquerda correspondia ao sólido solubilizado, os dois pontos intermediários correspondiam ao extrato e o ponto aplicado à direita correspondia ao sólido solubilizado.



Figura 16 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico e do sólido precipitado do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo acetato de etila / ácido acético / água (20:1,8:3,2 v/v/v) como fase móvel e revelação sob radiação ultravioleta após aplicação do revelador NP/PEG
Fonte: Autora (2021)

Observou-se intensa fluorescência de coloração amarelo esverdeada sob radiação ultravioleta após a aplicação do revelador NP/PEG, o que indica a presença de flavonoides e/ou de outras substâncias fenólicas.

Conclui-se que o sólido solubilizado e o extrato são semelhantes, logo não seria necessário separar o sólido. Além disso, não houve diferença significativa entre os resultados obtidos com as duas fases móveis distintas testadas até então, pois para ambas se constatou grande quantidade de material na base da placa.

A revelação visual das manchas na placa N° 3, colocada sobre chapa de aquecimento a 100 °C, e o resultado de sua exposição à radiação ultravioleta, após aplicação dos reveladores, são mostrados na Figura 17. Nesta placa, todos os quatro pontos aplicados correspondiam ao extrato.

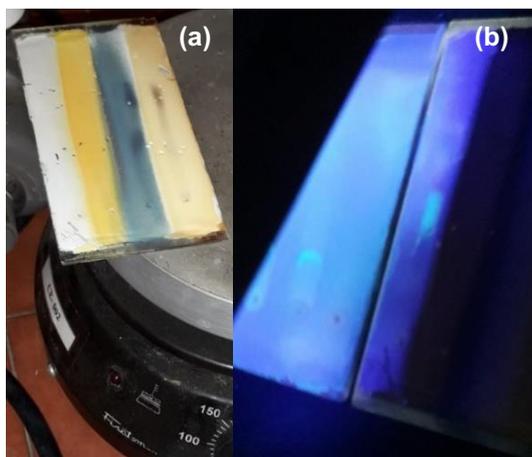


Figura 17 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo n-butanol saturado com água / água / ácido acético glacial (20:5:0,5 v/v/v) como fase móvel após revelação com soluções de cloreto férrico, ácido fosfomolibdico, reagente de Dragendorff e NP/PEG. (a) Visualização das manchas na placa N° 3; (b) Exposição da placa N° 3, à direita, à radiação ultravioleta
Fonte: Autora (2021)

Retomando, da direita para a esquerda foram aplicados na placa N° 3 os reveladores cloreto férrico, ácido fosfomolibdico, reagente de Dragendorff e NP/PEG.

Na região de aplicação do revelador cloreto férrico, notou-se o aparecimento de manchas de coloração azul, sendo isto um indicativo da presença de fenóis e/ou de taninos pirogálicos.

Na região de aplicação do revelador ácido fosfomolibdico, percebeu-se o aparecimento de manchas de coloração preta azulada, o que indica a presença de componentes de óleos essenciais.

Na região de aplicação do revelador reagente de Dragendorff não houve o aparecimento perceptível de manchas. Logo infere-se que não há a presença de alcaloides, compostos heterocíclicos nitrogenados, amins quaternárias, lactamas, lactonas, esteroides α - β insaturados, ciclo-hexilaminas, polietilenoglicol e derivados, compostos óxidos de polietileno e/ou lipídeos em quantidade detectável no extrato hidroetanólico da semente de abacate.

Na região de aplicação do revelador NP/PEG, observou-se intensa fluorescência de coloração amarelo esverdeada sob radiação ultravioleta, o que indica a presença de flavonoides e/ou de outras substâncias fenólicas.

A revelação visual das manchas na placa N° 4, colocada sobre chapa de aquecimento a 110 °C, é mostrada na Figura 18. Nesta placa, o único ponto aplicado correspondia ao extrato.



Figura 18 - Cromatografia em camada delgada do extrato hidroetanólico da semente do abacate em sílica gel tendo clorofórmio / metanol / água (16:2,4:0,4 v/v/v) como fase móvel após revelação com solução de vanilina-ácido perclórico, tendo-se a visualização das manchas na placa N° 4, à direita
Fonte: Autora (2021)

Notou-se o aparecimento de manchas de cor preta após aplicação do revelador vanilina-ácido perclórico, o que indica a presença de terpenoides e/ou de compostos relacionados.

Na Tabela 6, apresenta-se o resumo dos resultados dos testes qualitativos do extrato hidroetanólico da semente de abacate.

Tabela 6 - Testes qualitativos do extrato hidroetanólico da semente de abacate

Revelador	Resultado
anissaldeído-ácido sulfúrico	+
NP/PEG	+
cloreto férrico	+
ácido fosfomolibdico	+
reagente de Dragendorff	-
vanilina-ácido perclórico	+

+, resultado positivo, sugere a presença de metabólitos; -, resultado negativo, não sugere a presença de metabólitos.

Fonte: Autora (2021)

Portanto, através das medidas de CCD, foram identificadas no extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate diversas classes de produtos naturais, como catequinas, componentes de óleos essenciais, flavonoides, compostos fenólicos e taninos pirogálicos. Conforme já visto, há nessas classes de produtos naturais substâncias orgânicas que contêm heteroátomos de P, N, S e O em grupos funcionais, além de anéis heterocíclicos aromáticos e alifáticos que podem atuar como centros de adsorção na superfície do metal, culminando na formação de um filme protetor (VERMA et al., 2018).

Rivai, Putri e Rusdi (2019) obtiveram os extratos em hexano, acetona, água e etanol do pó da semente de abacate (*Persea americana* Mill.). Os extratos foram testados qualitativamente por CCD. Como resultado, constatou-se a presença de ácidos graxos no extrato em hexano. Foi indicado que o extrato em acetona continha ácidos graxos, fenóis, taninos e flavonoides. Já no extrato em água, detectou-se a presença de carboidratos, fenóis e taninos. Por fim, foi constatado que o extrato em etanol, com o qual também se trabalhou no presente trabalho, continha fenóis, taninos, flavonoides e alcaloides. A diferença está no fato de que no presente trabalho não foram identificados alcaloides em quantidade detectável no extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate. Tal diferença pode ser atribuída à possível diversidade de composição das partes do abacate entre distintas espécies vegetais.

5.1.2.3. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H)

Na Figura 19 é mostrado o espectro de RMN de ^1H do extrato hidroetanólico da semente de abacate. O espectro permite identificar sinais correspondentes a compostos aromáticos, carboidratos, lipídeos, ácidos orgânicos e aminoácidos. As Figuras 20, 21 e 22 são expansões do espectro mostrando os sinais característicos dessas classes de compostos.

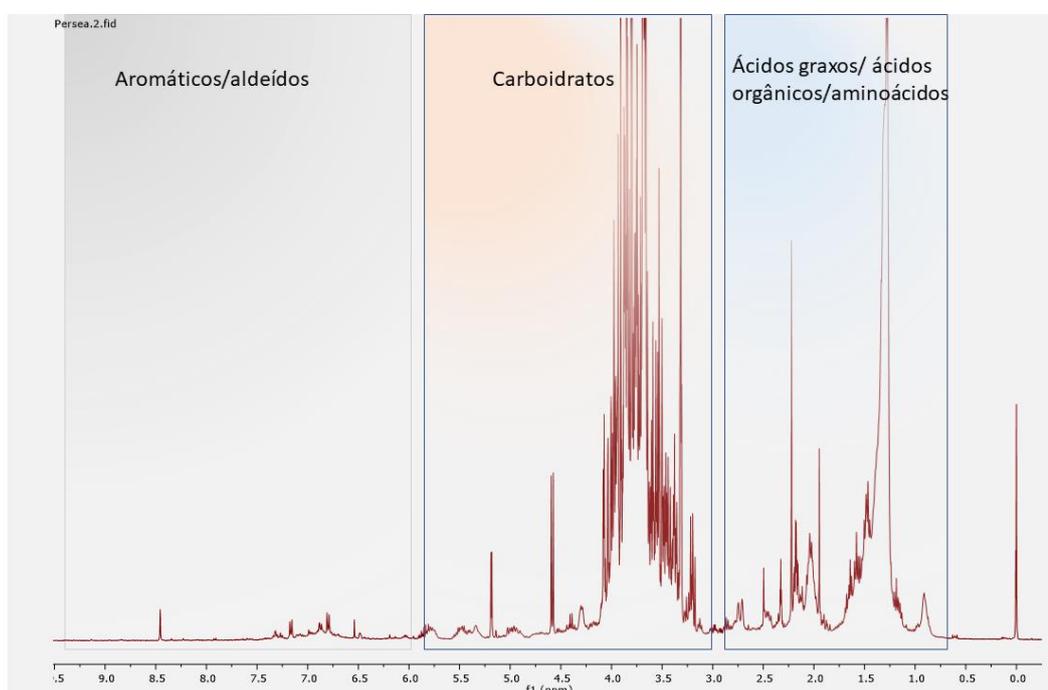


Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate
Fonte: Autora (2021)

Persea.2.fid

Região de sinais correspondentes à compostos aromáticos:
Compostos fenólicos, flavonoides, taninos e ácido fórmico.

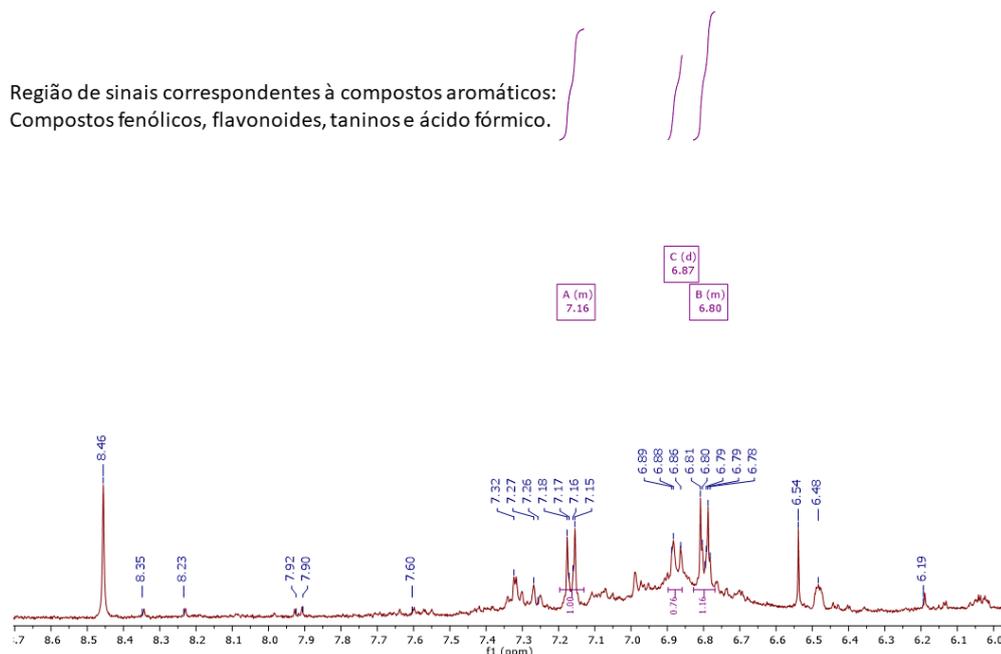


Figura 20 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 9,5-6,0
Fonte: Autora (2021)

Persea.2.fid

Região de sinais correspondentes à carboidratos e à insaturações de ácidos graxos

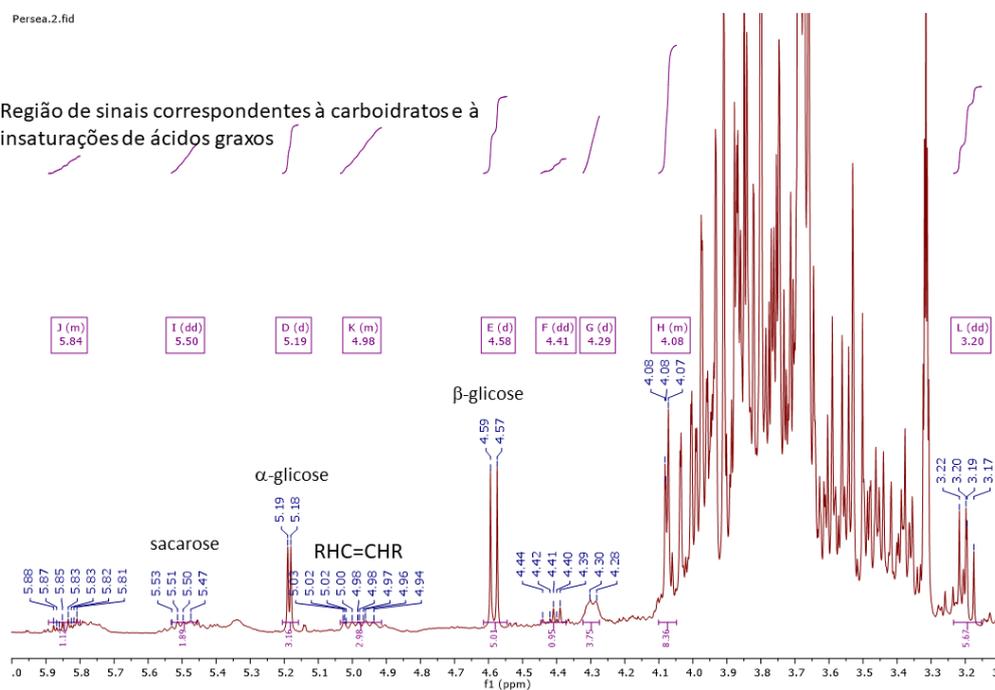


Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 6,0-3,1
Fonte: Autora (2021)

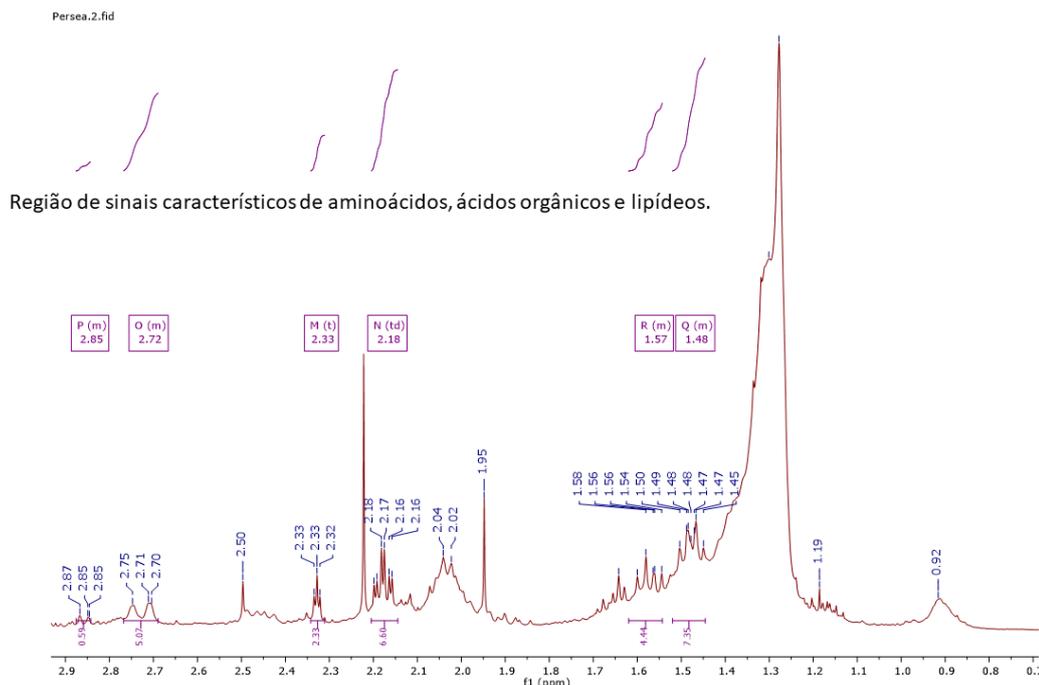


Figura 22 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do extrato hidroetanólico da semente de abacate com expansão na região entre δ 3,1-0,7
 Fonte: Autora (2021)

Realizando uma análise mais detalhada dos espectros de RMN de ^1H , foram identificados sinais característicos de carboidratos, ácidos graxos, aminoácidos, ácidos orgânicos, lipídeos e compostos aromáticos, como fenóis, flavonoides, taninos e ácido fórmico. De fato, a presença da maior parte desses compostos no abacate é confirmada pela literatura. Segundo Dabas et al. (2013), a semente de abacate é composta por açúcares e gordura, além de substâncias fitoquímicas, como ácidos graxos e polifenóis. De acordo com López et al. (2020), os subprodutos descartados do abacate são ricos em carboidratos, proteínas, lipídeos, além de compostos fitoquímicos como ácidos fenólicos e flavonoides. Todas essas substâncias apresentam uma estrutura química que favorece a transferência de elétrons, se adsorvendo na superfície metálica e atuando como inibidores mistos.

5.1.2.4. Análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) equipada com detector por espectrometria de massas sequencial (MS/MS) (HPLC-MS/MS)

Os resultados foram enviados em forma de figuras indissociáveis, sem relatório que discriminasse tempo de retenção, área e razão massa carga. Os dados utilizados

para análise foram capturados das figuras dos espectros enviados. A separação foi feita em uma coluna de fase reversa. Os detectores foram ultravioleta e espectrômetro de massas. O modo de ionização foi por “electrospray”, sendo enviados os dados de ionização em modo positivo.

Os cromatogramas do extrato hidroetanólico da semente de abacate analisado por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) equipada com detector ultravioleta (UV) e com detector por espectrometria de massas sequencial (MS/MS) (HPLC-UV-MS/MS) são apresentados na Figura 23.

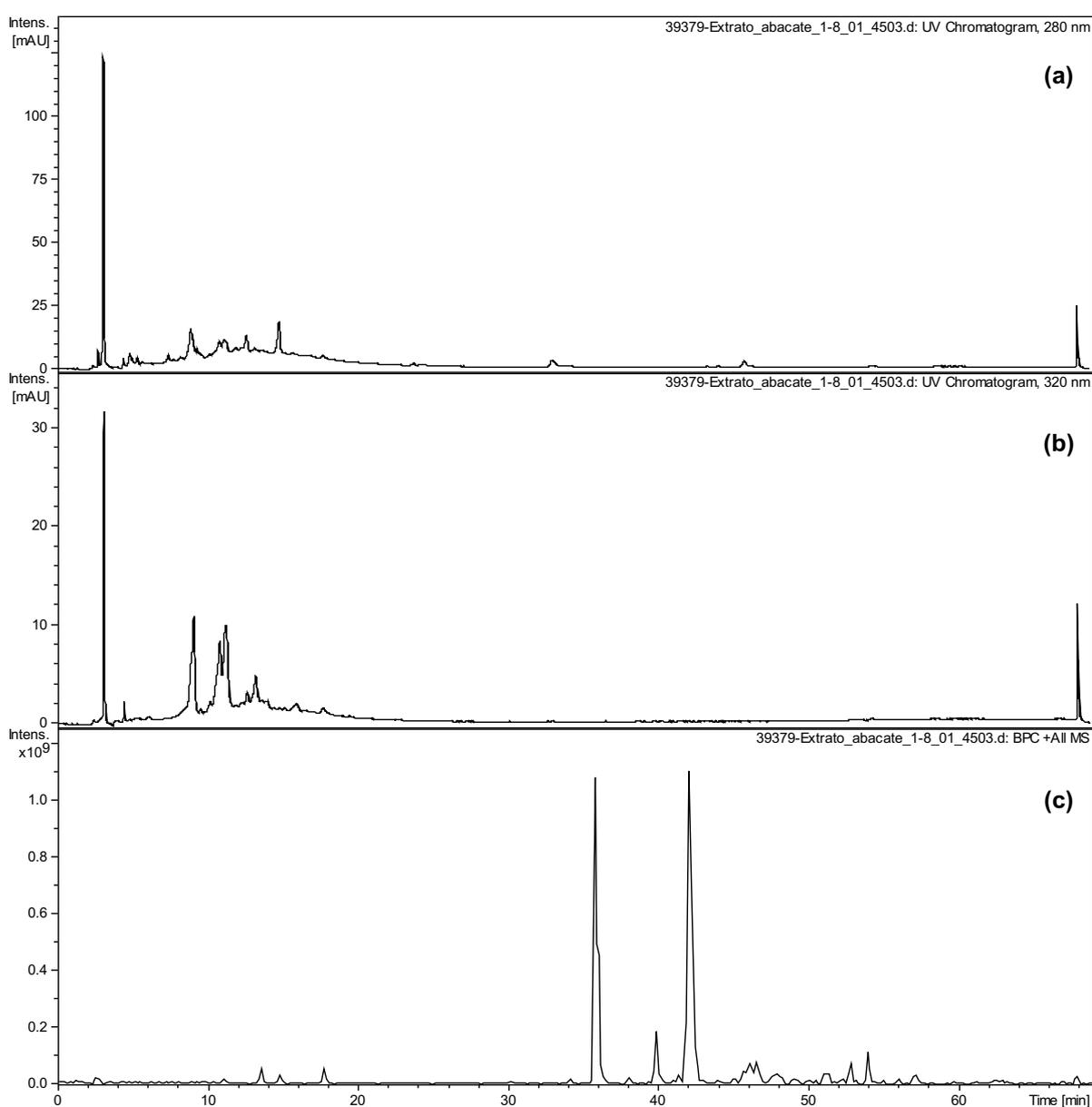


Figura 23 - Cromatograma do extrato hidroalcolóico da semente de abacate obtido por HPLC em fase reversa C18, adquirido em a) 280 nm, b) 320 nm e c) cromatograma de intensidade de picos base. (Condições de análise descritas no item 4.2.1.2.4 da página 69)

Fonte: Autora (2022)

Na Figura 23 (a), é apresentado o cromatograma obtido com o detector ultravioleta em comprimento de onda de 280 nm. Por este cromatograma evidencia-se que os compostos eluídos no intervalo de tempo de 0-16 min apresentam cromóforos que tem alguma absorção neste comprimento de onda, indicando a presença de sistemas insaturados e/ou aromáticos. Na Figura 23 (b), é mostrado que entre 9-14 min alguns destes compostos apresentam também absorção a 320 nm, indicando possivelmente a presença de flavonoides (ANDERSEN; MARKHAM, 2006). Na Figura 26 (c), é apresentado o cromatograma de intensidade de picos base. Os picos neste cromatograma mostram os sinais de massas mais abundantes no espectro de massas plotados em função do tempo de saída da coluna. Neste cromatograma, os maiores valores dos tempos de retenção indicam que os picos base mais intensos correspondem a moléculas menos polares que aquelas que aparecem nas Figuras 23 (a) e 23 (b).

Na Tabela 7, são apresentados os tempos de retenção, a razão carga massa e seus fragmentos, bem como o composto identificado para cada pico que consta nos espectros de massas.

Tabela 7 - Identificação dos compostos correspondentes aos picos dos espectros de massas

Picos Nº	Tempo de retenção (min)	[M+H] ⁺ (m/z)	Fragmentos (m/z) de [M+H] ⁺	Compostos propostos
1	2,5	265,96	115,88; 247,90	Avocatin (C ₁₇ H ₂₈ O ₂)
2	13,6	434,24	132,72; 188,75; 284,92; 417,06	Alcaloide
3	14,8	262,99	134,78; 232,85	Alcaloide
4	14,8	443,14	134,76; 232,88; 262,95; 425,19	Epicatequina galato
5	17,7	446,25	162,62; 288,90; 411,14	Alcaloide
6	17,7	467,14	134,83; 186,61; 262,97; 303,15; 365,04; 407,15; 449,24; 591,41; 692,40	Hexosídeo de taxifolina ou hexosídeo de dihidroquercetina
7	42,0	572,79	162,62; 233,00; 269,12	Glicosídeo de kaempferol

Fonte: Autora (2022)

Tabela 7 (Continuação) - Identificação dos compostos correspondentes aos picos dos espectros de massas

Picos N°	Tempo de retenção (min)	[M+H] ⁺ (m/z)	Fragmentos (m/z) de [M+H] ⁺	Compostos propostos
8	46,1	520,38	183,73; 502,36	Alcaloide
9	46,6	577,53	271,13; 460,21; 542,21	Glicosídeo de apigenina
10	51,4	428,37	134,72; 248,97; 309,15; 351,26; 411,30	Alcaloide
11	52,8	371,26	311,17; 353,27	Avocadene
12	57,2	451,28	150,63; 238,92; 279,01; 435,37; 476,40; 517,41	Nor-triterpeno quinona tipo Celastrol

Fonte: Autora (2022)

Alguns compostos pertencentes à classe dos flavonoides puderam ser identificados como aqueles em tempo de retenção 14,8; 17,7; 42; e 46,6 min. Provavelmente são alcaloides os compostos em 13,6; 14,8; 17,7; 46,1 e 51,4 min. Derivados graxos hidroxilados pertencentes à classe dos avocatinos foram caracterizados em 2,5 e 52,8 min. E um nor-triterpeno em 57,2 min.

Esses compostos identificados contêm em sua estrutura química centros ativos que são responsáveis pela adsorção do inibidor na superfície metálica do aço galvanizado.

5.2. ENSAIO GRAVIMÉTRICO: PERDA DE MASSA

Na Tabela 8, são mostrados os resultados obtidos a partir dos ensaios gravimétricos nos quais adotou-se temperatura de 25 °C e tempo de imersão de 2 h, variando a concentração do inibidor nos seguintes valores: 0,00 g/L (branco), 0,44 g/L, 0,77 g/L, 1,11 g/L, 1,44 g/L e 1,77 g/L.

Tabela 8 - Resultado do ensaio gravimétrico a 25 °C e tempo de 2 h, variando a concentração do inibidor

Concentração do inibidor (C) (g L ⁻¹)	Perda de massa (W) (g)	Taxa de corrosão (T _c) [g/(m ² h)]	Eficiência de inibição (η _{PM}) (%)
Branco	0,0310	34,44	-
0,44	0,0287	31,89	7,42
0,77	0,0290	32,22	6,45
1,11	0,0280	31,11	9,68
1,44	0,0273	30,33	11,94
1,77	0,0280	31,11	9,68

Fonte: Autora (2021)

Percebe-se, pelos dados da Tabela 8, que a variação da eficiência de inibição ocasionada pela variação da concentração do inibidor de corrosão no meio não foi muito significativa para a faixa de valores de concentração testada.

É evidente que quanto menor a taxa de corrosão no meio com inibidor em relação ao valor dessa taxa no meio sem inibidor, maior é a eficiência de inibição. A menor eficiência de inibição alcançada foi de 6,45% para o meio com 0,77 g/L de inibidor de corrosão. Já a maior eficiência de inibição conseguida foi de 11,94% para o meio com 1,44 g/L de inibidor de corrosão.

Quando se adota a temperatura de 25 °C e o tempo de imersão de 2 h, variando-se a concentração de inibidor nos valores especificados na Tabela 8, todas as eficiências de inibição obtidas foram muito abaixo dos 70%, valor descrito na literatura como o mínimo para que o inibidor seja considerado eficiente (CARVALHO et al., 2021).

No entanto, todas as eficiências de inibição obtidas foram positivas, o que é uma decorrência do fato da taxa de corrosão nos meios com inibidor ter sido inferior à taxa de corrosão no meio sem inibidor. Portanto, os ensaios gravimétricos apontam que o inibidor de corrosão exerceu sua função de diminuir a corrosão do aço galvanizado no meio de HCl 0,5 mol/L.

Na Tabela 9, são mostrados os resultados obtidos a partir dos ensaios gravimétricos nos quais adotou-se concentração de inibidor de 1,77 g/L e tempo de imersão de 2 h, variando a temperatura nos seguintes valores: 25 °C, 45 °C e 65 °C.

Tabela 9 - Resultado do ensaio gravimétrico no qual adotou-se concentração do inibidor de 1,77 g/L e tempo de 2 h, variando a temperatura

Temperatura (T) (°C)	Perda de massa (W) (g)	Taxa de corrosão (T_c) [g/(m ² h)]	Eficiência de inibição (η_{PM}) (%)
25	0,0280	31,11	9,68
45	0,0287	31,89	8,89
65	0,0297	33,00	7,19

Fonte: Autora (2021)

Percebe-se que a eficiência de inibição diminuiu com o aumento da temperatura. A menor eficiência de inibição alcançada foi de 7,19% para a temperatura do meio de 65 °C. Já a maior eficiência de inibição conseguida foi de 9,68% para a temperatura do meio de 25 °C.

Tal comportamento indica que o inibidor de corrosão utilizado, no caso o pó de semente de abacate, se liga à superfície metálica do aço galvanizado por meio de um processo de fisissorção. Isso porque, como já visto, o aumento de temperatura tende a provocar a dessorção das espécies adsorvidas por esse processo, o que justificaria a queda da eficiência de inibição com o aumento da temperatura (PAPAVINASAM, 2011).

Na Tabela 10, são mostrados os resultados obtidos a partir dos ensaios gravimétricos nos quais adotou-se concentração de inibidor de 1,77 g/L e temperatura de 25 °C, variando o tempo nos seguintes valores: 2 h, 4 h, 24 h e 48 h.

Tabela 10 - Resultado do ensaio gravimétrico no qual adotou-se concentração do inibidor de 1,77 g/L e temperatura de 25 °C, variando o tempo

Tempo (<i>t</i>) (h)	Perda de massa (<i>W</i>) (g)	Taxa de corrosão (<i>T_c</i>) [g/(m ² h)]	Eficiência de inibição (η_{PM}) (%)
2	0,0280	31,11	9,68
4	0,0304	16,89	7,03
24	0,0526	4,87	44,92
48	0,0681	3,15	61,15

Fonte: Autora (2021)

Percebe-se uma tendência de aumento da eficiência de inibição com o aumento do tempo de imersão do aço galvanizado no meio com inibidor de corrosão, no intervalo de 2-48 h. A menor eficiência de inibição alcançada foi de 7,03% para o tempo de imersão de 4 h. Já a maior eficiência de inibição conseguida foi de 61,15% para o tempo de imersão de 48 h.

5.2.1. Isotermas de adsorção e mecanismo

Foi feito o ajuste dos dados experimentais obtidos nos ensaios gravimétricos aos diferentes modelos de isotermas de adsorção enumerados na Tabela 1. Tal ajuste contribui para a elucidação do mecanismo de interação entre o adsorbato e o substrato, que são, neste estudo, as espécies inibidoras contidas no pó de semente de abacate e a superfície do aço galvanizado, respectivamente.

Para traçar os gráficos das isotermas de adsorção são utilizados dados de concentração de inibidor (*C*) e cobertura de superfície (θ). Os valores de θ para os experimentos de perda de massa realizados a temperatura de 25 °C, no tempo de 2 h, referentes a diferentes concentrações de inibidor, foram calculados de acordo com a Equação 9 e são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Cobertura de superfície para os experimentos de perda de massa realizados a 25 °C, por 2 h, referente a diferentes concentrações de inibidor

Concentração do inibidor (C) (g L ⁻¹)	Cobertura de superfície (θ)
0,44	0,0742
0,77	0,0645
1,11	0,0968
1,44	0,1194
1,77	0,0968

Fonte: Autora (2021)

Os dados experimentais expressos na Tabela 11 foram ajustados aos modelos das isotermas de adsorção de Langmuir, El-Alwady, Temkin, Flory-Huggins e Frumkin. Na Tabela 12, são mostrados a equação da reta e o coeficiente de correlação (R²) referentes aos ajustes realizados.

Tabela 12 - Ajuste dos dados experimentais dos ensaios gravimétricos aos modelos de isotermas de adsorção

Isotermas	Equação da reta	R ²
Langmuir $\frac{C}{\theta}$ vs C	$y = 7,4489 \cdot x + 3,6995$	0,8025
El-Alwady $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ vs $\log C$	$y = 0,3590 \cdot x - 1,0118$	0,5490
Temkin θ vs $\log C$	$y = 0,0664 \cdot x + 0,0906$	0,5436
Flory-Huggins $\log\left(\frac{\theta}{C}\right)$ vs $\log(1-\theta)$	$y = 6,8904 \cdot x - 0,7667$	0,1627
Frumkin $\log\left[\frac{\theta}{(1-\theta)C}\right]$ vs θ	$y = 13,5540 \cdot x - 2,2410$	0,7624

Fonte: Autora (2021)

Observa-se que os coeficientes de correlação obtidos para os modelos das isotermas de El-Alwady, Temkin e Flory-Huggins foram baixos, o que indica que os dados experimentais não se ajustaram bem aos modelos dessas isotermas. Ao contrário, os coeficientes de correlação obtidos para os modelos das isotermas de Langmuir e Frumkin foram mais altos, de 0,8025 e 0,7624, respectivamente, o que indica que os dados experimentais se ajustaram relativamente bem aos modelos dessas isotermas.

O melhor ajuste ao modelo da isoterma de Langmuir permite inferir alguns aspectos a respeito do mecanismo de adsorção do inibidor na superfície metálica. Portanto, sabe-se que a adsorção ocorre em monocamada, formando uma camada adsorvida com espessura igual ao diâmetro de uma molécula de inibidor. Não há interações entre as moléculas adsorvidas nos sítios nem lugares vazios. Além disso, como a tendência de adsorção é a mesma para todos os sítios, os adsorbatos possuem energia livre e entalpia de adsorção semelhantes. Por fim, conclui-se que essa isoterma é válida para processos de adsorção homogêneos (FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2017).

Na Figura 24, é apresentado o gráfico representativo dos dados experimentais ajustados ao modelo da isoterma de Langmuir para o sistema analisado, que consiste em amostras de aço galvanizado imersas em solução de HCl 0,5 mol/L, na temperatura de 25 °C, por um tempo de 2 h, com diferentes concentrações do pó de semente de abacate.

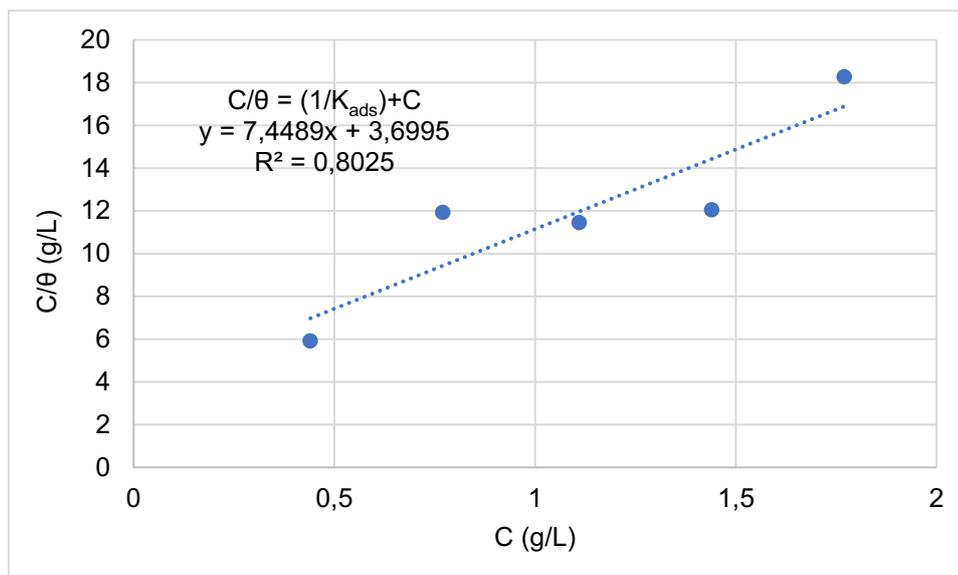


Figura 24 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo da isoterma de Langmuir
Fonte: Autora (2021)

O coeficiente linear da reta de Langmuir corresponde ao inverso da constante de adsorção ($1/K_{ads}$) e é igual a 3,6995. Logo, conclui-se que a constante de adsorção é igual a $0,2703 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$. Com o valor dessa constante de adsorção e considerando a temperatura igual a 298 K (25 °C), é possível calcular a energia de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}^0) através da Equação 27, encontrando o valor de $-13,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como o valor de ΔG_{ads}^0 foi negativo, isso indica que o processo de adsorção do inibidor na superfície metálica é espontâneo, e é característico de fisissorção (SANDLER, 2006).

5.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

5.3.1. Resistência de polarização linear

Na Figura 25, são mostrados os gráficos de potencial em função da densidade de corrente do sistema analisado, para a determinação da resistência de polarização linear.

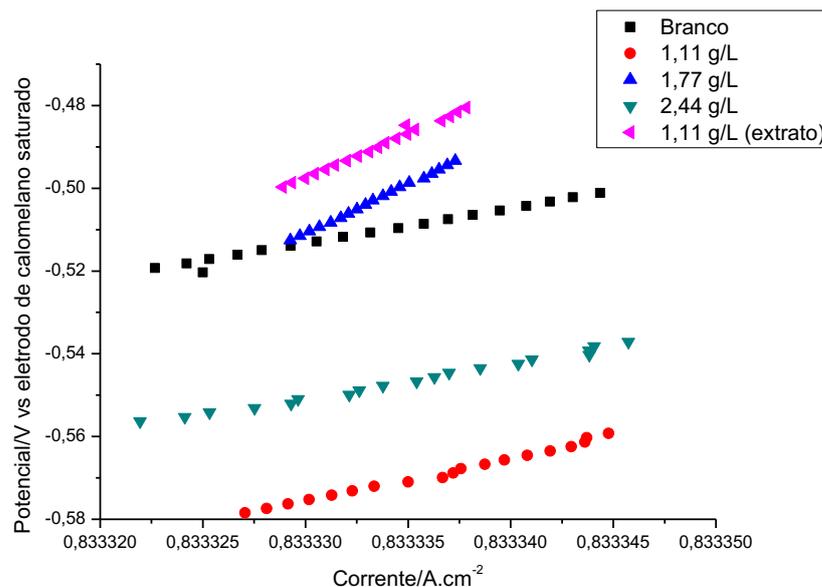


Figura 25 - Gráficos de polarização linear do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão
Fonte: Autora (2021)

O gráfico de potencial em função da densidade de corrente é uma reta, pois de acordo com a lei de Ohm essas grandezas são diretamente proporcionais e a inclinação constante desse tipo de gráfico representa a resistência de polarização linear (FOWLER, 2013). Conforme evidenciado na Figura 25, as maiores inclinações dos gráficos de potencial em função da densidade de corrente foram observadas para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L e para o extrato na concentração de 1,11 g/L, o que indica maior resistência do aço galvanizado nesses meios. As menores inclinações foram observadas na ausência de inibidor (branco) e para o pó de semente de abacate nas concentrações de 1,11 g/L e 2,44 g/L, o que indica menor resistência do aço galvanizado nesses meios.

Na Tabela 13, são apresentados os valores de resistência de polarização linear (R_p), dada pela razão entre a variação do potencial (E) e a variação da densidade de corrente (i).

Tabela 13 - Valores de resistência de polarização linear para as diferentes condições experimentais

Concentração do inibidor (g L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	Eficiência de inibição (%)
Branco	1135,59	-
1,11	1075,05	-5,63
1,77	2608,12	56,46
2,44	1856,99	38,85
1,11 (extrato)	2386,28	52,41

Fonte: Autora (2021)

Pelos dados da Tabela 13, percebe-se que a ordem crescente de resistência de polarização linear é referente às seguintes condições experimentais: pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L, branco, pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L, extrato na concentração de 1,11 g/L e pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. Sabe-se que quanto maior a resistência de polarização linear, maior a resistência do aço galvanizado no respectivo meio.

Observa-se ainda que quanto maior for a resistência de polarização linear no meio com inibidor em relação ao valor dessa grandeza no meio sem inibidor, maior a eficiência de inibição. Como a resistência de polarização linear para o pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L foi inferior ao branco, para essa condição foi mensurada uma eficiência de inibição negativa de -5,63%. A maior eficiência de inibição obtida foi de 56,46%, para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L.

5.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 26 é apresentado o diagrama de Nyquist para as diferentes condições experimentais analisadas.

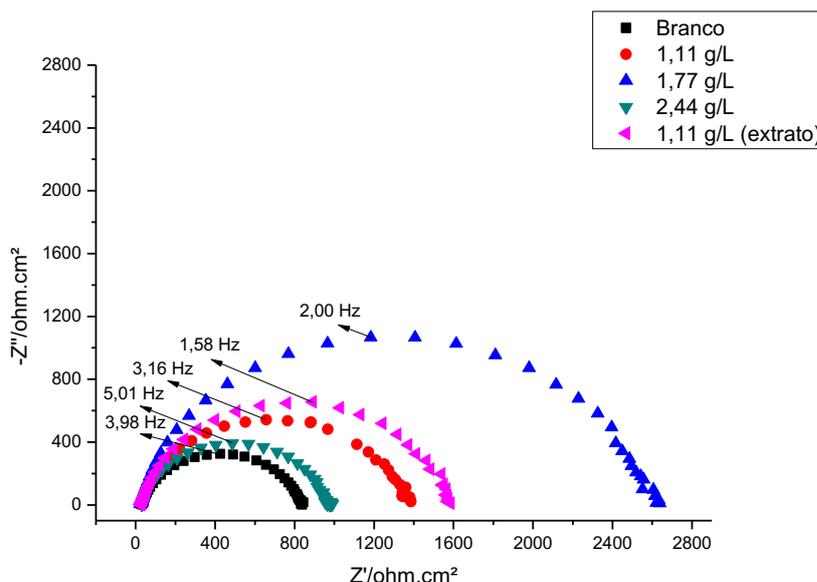


Figura 26 - Diagramas de Nyquist do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão
Fonte: Autora (2021)

Um só semicírculo no diagrama de Nyquist, como observado na Figura 26, é característico de uma única “constante de tempo” (GAMRY, 2021).

Na representação de Nyquist, os pontos correspondentes aos valores baixos de frequência estão localizados no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente à frequência nula está sobre o eixo de impedância real e é igual à soma da resistência do eletrólito (R_s) com a resistência de polarização (R_p). À medida que a frequência cresce, os pontos se deslocam para a esquerda. Para valores de frequência tendendo ao infinito, o semicírculo novamente intercepta o eixo da impedância real, desta vez no ponto igual à resistência do eletrólito (R_s). Portanto, o diâmetro do semicírculo representa a resistência de polarização (R_p), que é igual à resistência de transferência de carga (R_{tc}), pois trata-se de um sistema com uma única constante de tempo (WOLYNEC, 2003).

Os valores da frequência nos pontos de máximo dos semicírculos foram assinalados na Figura 25.

Primeiramente, percebe-se que os semicírculos se iniciam em pontos cuja impedância real é muito próxima de zero, o que indica que o valor da resistência do eletrólito (R_s) é baixo.

Observa-se que a ordem crescente de diâmetro do semicírculo e, portanto, da resistência de transferência de carga (R_{tc}), é referente às seguintes condições experimentais: branco, pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L, pó de

semente de abacate na concentração de 1,11 g/L, extrato na concentração de 1,11 g/L e pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. Quanto maior o valor de R_{tc} , mais resistente é o aço galvanizado no meio. Portanto, não foi constatada uma relação de proporcionalidade direta entre a concentração, na faixa testada, e o valor de R_{tc} , mas sim um valor máximo de R_{tc} para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. Também é possível notar que para a mesma concentração, no caso 1,11 g/L, para o extrato foi obtido um valor de R_{tc} mais elevado do que para o pó de semente de abacate, o que indica que no extrato houve concentração de substâncias responsáveis pelo efeito inibitório da corrosão do aço galvanizado.

O comportamento observado nos diagramas de Nyquist foi confirmado nos diagramas de Bode, mostrados na Figura 27.

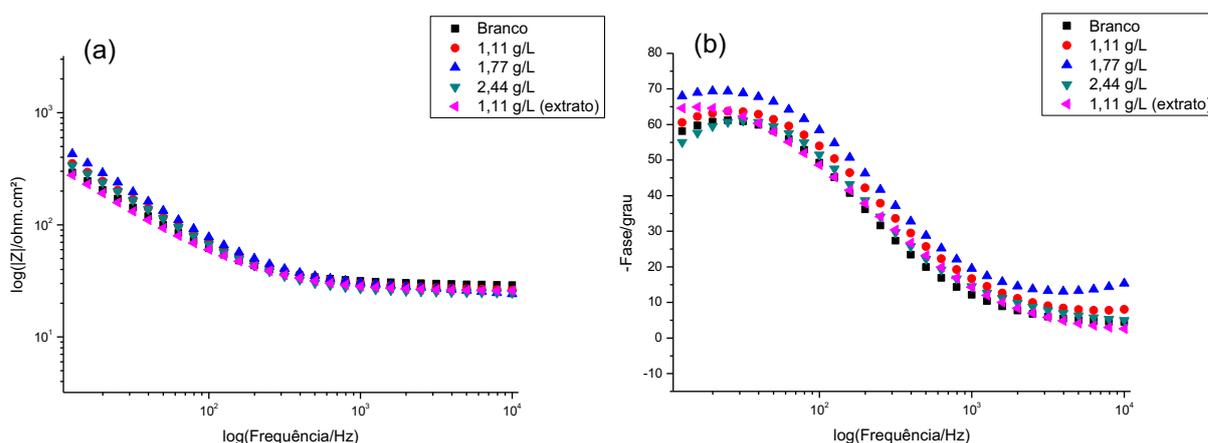


Figura 27 - Diagramas de Bode, contendo (a) logaritmo do módulo de impedância e (b) ângulo de fase, do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão
Fonte: Autora (2021)

Os valores do logaritmo do módulo de impedância em função do logaritmo da frequência para as diferentes condições experimentais deram bastante próximos, conforme se pode observar pelas curvas quase sobrepostas na Figura 27 (a). Apesar disso, é possível notar que o maior logaritmo do módulo de impedância em baixas e médias frequências é para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, confirmando que há maior resistência à corrosão do aço galvanizado nesse meio.

Quando a resistência do inibidor é alta, a corrente passa principalmente por um capacitor, sendo, neste caso, o ângulo de fase próximo a 90° . Ao contrário, quando a resistência do inibidor é baixa, a corrente passa principalmente por um resistor, sendo, portanto, o ângulo de fase próximo a 0° (ZAKER et al., 2020). Como, no presente

estudo, foram obtidos valores de ângulo de fase menores que 90° , tem-se um comportamento não ideal do capacitor.

Além disso, sabe-se que o processo corrosivo ocorre em baixas frequências. Observando as curvas da Figura 27 (b), percebe-se um só máximo em baixas frequências, o que é um novo indicativo de que o sistema possui uma única “constante de tempo”. A solução com pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L foi a que apresentou maior ângulo de fase nos pontos de máximo das curvas, o que significa maior resistência à corrosão do aço galvanizado nesse meio.

Uma maneira alternativa de analisar as diferentes condições experimentais testadas é comparar seus valores de impedância real em baixas frequências, normalmente arbitrando-se a frequência de 30 mHz. Tal comparação é evidenciada na Figura 28.

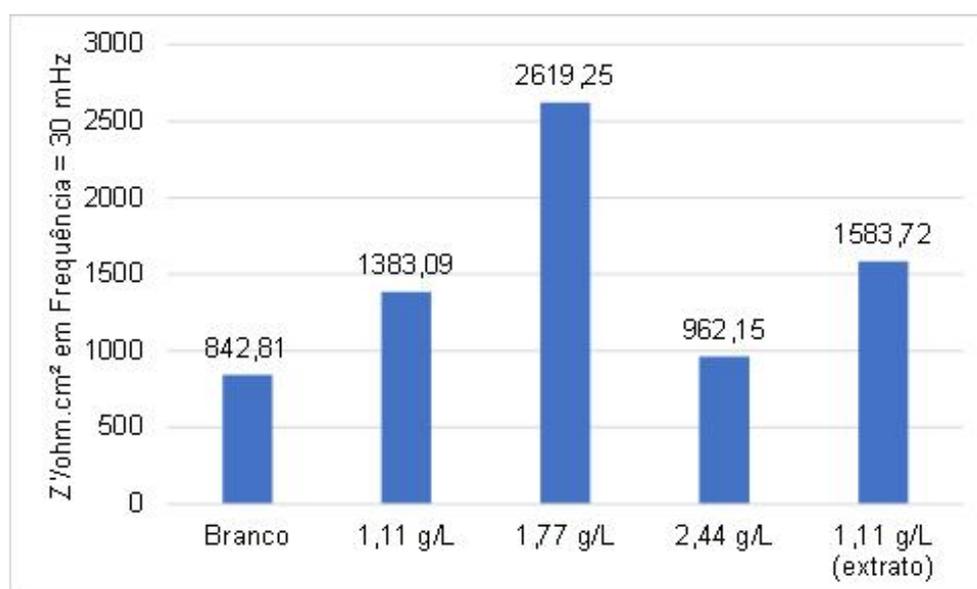


Figura 28 - Valores de impedância real na frequência de 30 mHz para o aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão

Fonte: Autora (2021)

Observa-se que a ordem crescente de impedância real na frequência de 30 mHz é referente às seguintes condições experimentais: branco, pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L, pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L, extrato na concentração de 1,11 g/L e pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. Trata-se da mesma ordem crescente relatada para o diâmetro do semicírculo dos diagramas de Nyquist. Isso confirma que se tem a maior

resistência à corrosão do aço galvanizado no meio com pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, sendo a menor resistência à corrosão constatada no meio ausente de inibidor de corrosão.

O circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância está representado na Figura 29. Esse mesmo circuito foi empregado por Lebrini et al. (2009), no estudo da proteção contra a corrosão do aço galvanizado por ácido decanoico em solução aquosa, e por Jesus et al. (2020), na investigação da eficiência do pó da semente de abacate como inibidor da corrosão do aço carbono SAE 1008 em meio ácido.

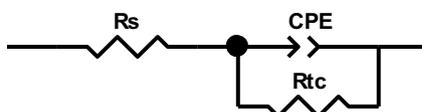


Figura 29 - Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância
Fonte: Autora (2021)

Onde R_s é a resistência do eletrólito, CPE é o elemento de constante de fase e R_{tc} é a resistência de transferência de carga.

O CPE foi utilizado em substituição à capacitância da dupla camada (C_{dc}). Tal fato leva em consideração um comportamento não ideal do capacitor, derivado dos efeitos de rugosidade e heterogeneidade da superfície metálica, que podem fazer com que o gráfico no plano complexo seja uma parte menor de um círculo com centro abaixo do eixo real. A impedância do CPE (Z_{CPE}) é indicada na Equação 33 (ALMEIDA, 2021; SRINIVASAN; FASMIN, 2021).

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-\alpha} \quad (33)$$

Onde Y_0 é o valor do CPE , j é um número imaginário ($j^2 = -1$), ω é a frequência angular e α é o fator de dispersão, que varia no intervalo de 0-1 e representa o desvio em relação ao comportamento ideal. No caso de um capacitor ideal, $\alpha = 1$. Já no caso de um resistor ideal, $\alpha = 0$ (ALMEIDA, 2021; SCULLY, 2005).

O valor estatístico qui-quadrado (X^2) é utilizado para avaliar a qualidade do ajuste dos dados experimentais provenientes dos ensaios de EIE ao circuito elétrico equivalente proposto (JESUS et al., 2020).

No *software* Zview foi realizado o ajuste dos dados experimentais obtidos a partir dos ensaios de EIE ao circuito elétrico equivalente e o subsequente cálculo dos elementos desse circuito. O resultado é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente

Concentração do inibidor (g L ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	R_{tc} (Ω cm ²)	CPE (μ F cm ⁻² S ^(α-1))	α	X^2	Eficiência de inibição (%)
Branco	26,53	701,43	$7,80 \times 10^{-5}$	0,87	$2,72 \times 10^{-3}$	-
1,11	23,36	1137,40	$6,55 \times 10^{-5}$	0,88	$2,78 \times 10^{-3}$	38,33
1,77	21,36	2094,33	$6,08 \times 10^{-5}$	0,87	$1,98 \times 10^{-2}$	66,51
2,44	24,14	868,57	$8,22 \times 10^{-5}$	0,88	$2,17 \times 10^{-3}$	19,24
1,11 (extrato)	21,51	1623,67	$8,26 \times 10^{-5}$	0,88	$1,72 \times 10^{-3}$	56,80

Fonte: Autora (2021)

Quanto mais baixa for a resistência do eletrólito (R_s), mais condutor é o meio, o que facilita a corrosão, pois para se ter reação eletroquímica é necessário haver mobilidade dos íons em solução. No entanto, observa-se que os valores obtidos para R_s foram muito próximos para todas as condições experimentais testadas, já que se trata de um mesmo eletrólito.

Conforme já discutido, a resistência de transferência de carga (R_{tc}) é igual à resistência de polarização (R_p), o que é uma consequência de o sistema possuir uma única “constante de tempo”. Quanto maior o valor de R_{tc} , maior é a resistência à corrosão do aço galvanizado naquele meio. Observa-se que a ordem crescente de valores de R_{tc} é referente às seguintes condições experimentais: branco, pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L, pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L, extrato na concentração de 1,11 g/L e pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. Novamente, trata-se da mesma ordem crescente relatada para o diâmetro do semicírculo dos diagramas de Nyquist, como era esperado. Com isso, infere-se que 1,77 g/L é a concentração ótima dentre as testadas para o pó de semente de abacate, formando o meio que confere maior

resistência à corrosão do aço galvanizado. Além disso, deduz-se que o extrato concentrou substâncias responsáveis pelo efeito inibitório da corrosão, pois para uma mesma concentração, no caso 1,11 g/L, o extrato apresentou maior R_{tc} do que o pó de semente de abacate.

A eficiência de inibição foi calculada utilizando-se os valores de R_{tc} , tendo como referência esse valor para o branco. A maior eficiência de inibição obtida foi de 66,51%, para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L. A menor eficiência de inibição alcançada foi de 19,24%, para o pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L.

Normalmente, quanto maior a resistência de transferência de carga (R_{tc}), menor o elemento de constante de fase (CPE), que, neste caso, substitui a capacitância da dupla camada (C_{dc}). E quanto maior o CPE , tem-se mais carga sendo transferida, portanto, mais intenso seria o processo corrosivo. Foi observado o menor valor de CPE justamente para o meio contendo pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, que foi o meio para o qual obteve-se a maior eficiência de inibição e, portanto, a maior resistência à corrosão do aço galvanizado. Apesar disso, os valores de CPE encontrados para as diferentes condições experimentais foram da mesma ordem de grandeza e muito próximos entre si, não sendo possível extrair interpretações mais detalhadas desses dados.

O valor do fator de dispersão (α) foi muito próximo para todas as condições experimentais testadas, variando na faixa de 0,87-0,88. Apesar do valor de α ter sido elevado, não é considerado que se tem uma capacitância pura no sistema. Como seu valor foi inferior a 1, é possível afirmar que se tem o comportamento de um capacitor não ideal, como já era previsto.

O valor estatístico qui-quadrado (X^2) foi na maior parte dos casos da ordem de 10^{-3} , o que indica um bom ajuste dos dados experimentais ao circuito elétrico equivalente proposto.

5.3.3. Polarização potenciodinâmica

Para complementar as análises realizadas através das curvas de polarização linear e dos diagramas de Nyquist e de Bode, foram traçadas as curvas de polarização potenciodinâmica, que são mostradas na Figura 30.

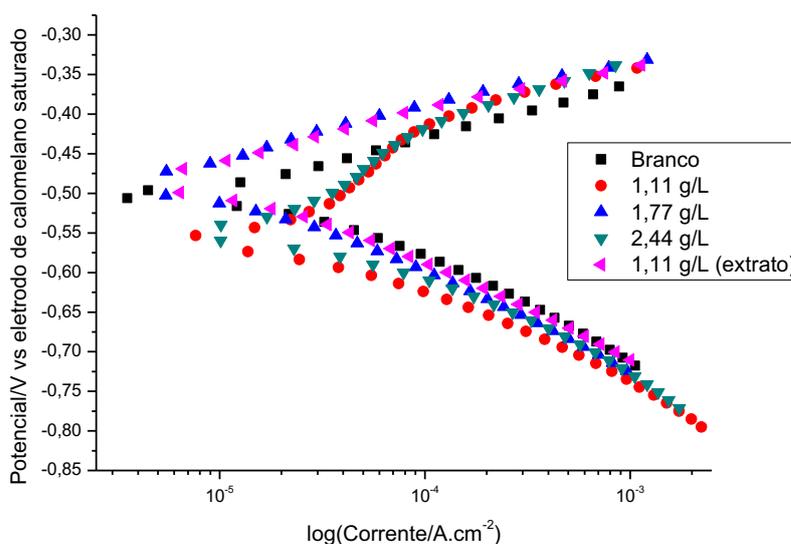


Figura 30 - Gráficos de polarização potenciodinâmica do aço galvanizado em meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão
Fonte: Autora (2021)

Pode-se perceber pelos gráficos da Figura 30 que os formatos das curvas catódicas para as diferentes condições experimentais foram muito similares, indicando que não houve grande alteração no mecanismo das reações catódicas. Como o meio utilizado neste estudo é ácido, as reações catódicas que se processam no sistema são as mostradas nas Equações 34 e 35.



As menores densidades de corrente catódica foram observadas para o pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L, o que significa que as reações catódicas estão acontecendo em menor extensão nesse meio.

Para o branco, o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L e o extrato na concentração de 1,11 g/L, a densidade de corrente anódica aumentou continuamente com o crescimento do potencial. Para o pó de semente de abacate nas concentrações de 1,11 g/L e 2,44 g/L, é observada uma região de densidade de corrente praticamente constante, o que pode indicar a formação de uma camada protetora, que se desfaz ao menos parcialmente em seguida, quando é constatado um novo aumento da densidade de corrente anódica com o crescimento do potencial.

As menores densidades de corrente anódica foram observadas para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L e para o extrato na concentração de 1,11 g/L, significando que a reação anódica está ocorrendo em menor extensão nesses meios, o que está em concordância com os resultados anteriores.

Ao representar as curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama de potencial (E) em função do logaritmo do módulo da densidade de corrente ($\log|i|$), tem-se que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta e corresponde à região compreendida no intervalo de ± 50 mV em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}). No gráfico genérico mostrado na Figura 31 estão discriminados os parâmetros cinéticos que podem ser obtidos a partir desse tipo de representação (WOLYNEC, 2003).

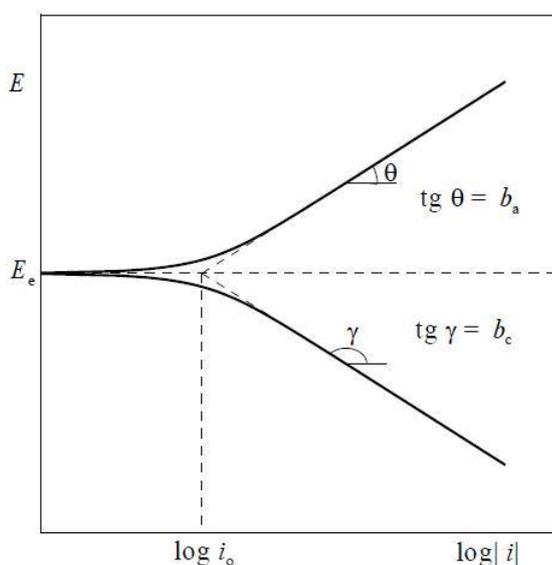


Figura 31 - Curvas de polarização anódica e catódica genéricas
Fonte: WOLYNEC (2003)

Onde E_e é o potencial de equilíbrio ou potencial de corrosão (E_{corr}), i_0 é a densidade de corrente de troca ou densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), b_a é o declive de Tafel anódico e b_c é o declive de Tafel catódico (WOLYNEC, 2003).

Observa-se, pela Figura 31, que i_0 é determinada no intercepto das retas com o eixo de $\log|i|$ passando pelo E_e .

A partir das curvas de polarização anódica e catódica obtidas para as diferentes condições experimentais, foram mensurados os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de polarização anódica e catódica

Concentração do inibidor (g L ⁻¹)	E_{corr} (mV) X eletrodo de calomelano saturado	i_{corr} (A/cm ²)	Eficiência de inibição (%)
Branco	-531,39	$7,51 \times 10^{-6}$	-
1,11	-557,45	$7,52 \times 10^{-6}$	-0,02
1,77	-485,63	$3,69 \times 10^{-6}$	50,85
2,44	-537,81	$5,95 \times 10^{-6}$	20,82
1,11 (extrato)	-481,56	$3,28 \times 10^{-6}$	56,39

Fonte: Autora (2021)

Geralmente, quanto mais alto o potencial de corrosão (E_{corr}), mais nobre é o metal no meio. Observa-se que os valores mais altos de E_{corr} foram para o extrato na concentração de 1,11 g/L e para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, o que confirma os resultados anteriores na constatação de que esses dois meios oferecem a maior resistência à corrosão do aço galvanizado.

Logicamente, quanto maior a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), mais intenso é o processo de corrosão do metal no meio. Observa-se que a ordem crescente de valores de i_{corr} é referente às seguintes condições experimentais: extrato na concentração de 1,11 g/L, pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, pó de semente de abacate na concentração de 2,44 g/L, branco e pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L.

A eficiência de inibição foi calculada utilizando-se os valores de i_{corr} , tendo como referência esse valor para o branco. A maior eficiência de inibição obtida foi de 56,39%, para o extrato na concentração de 1,11 g/L. A menor eficiência de inibição alcançada foi de -0,02%, para o pó de semente de abacate na concentração de 1,11 g/L.

5.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO

Foram obtidas imagens de MEV da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Essas imagens são mostradas na Figura 32.

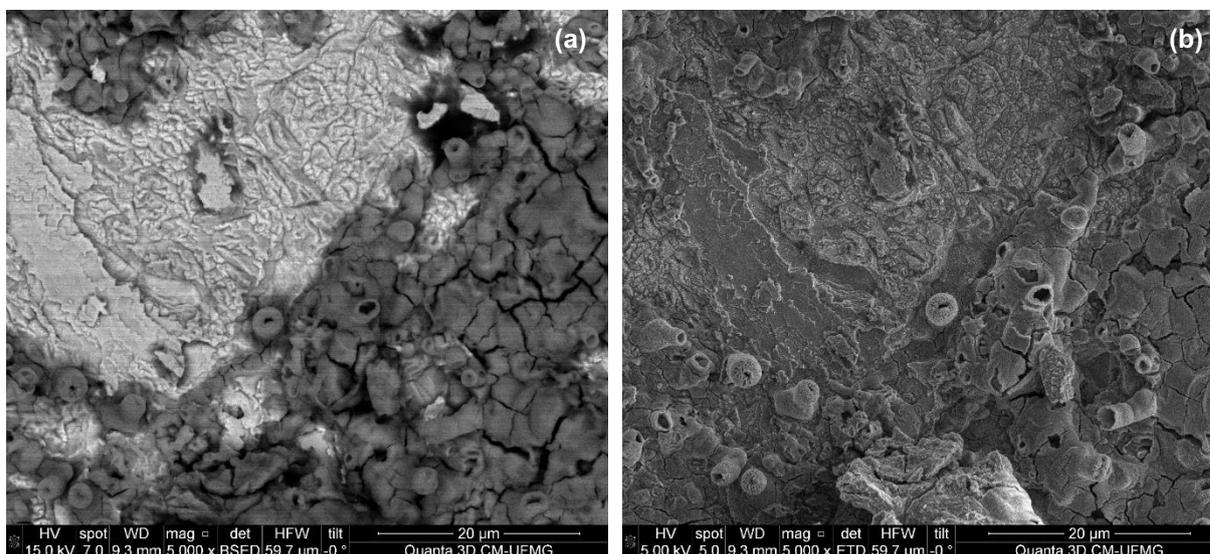


Figura 32 - Imagens de MEV da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. (a) elétrons retroespalhados. (b) elétrons secundários. Escala 20 µm
Fonte: Autora (2022)

Na imagem de MEV apresentada na Figura 32 (a), em que foram captados elétrons retroespalhados, é possível perceber uma região com produto de corrosão, que aparece na cor cinza mais escuro, e uma outra região sem produto de corrosão, que aparece na cor cinza mais claro. A cor mais escura de produtos de corrosão deve ser atribuída a presença de oxigênio com o ferro, já que elementos mais leves apresentam coloração mais escura.

Já na imagem de MEV mostrada na Figura 32 (b), em que foram captados elétrons secundários, observa-se em alguns pontos o produto de corrosão crescendo com uma morfologia tubular, de maneira perpendicular à superfície. A morfologia tubular é característica de óxido de ferro (GENTIL, 2011). Também é possível notar o produto de corrosão plano e trincado na superfície à direita da imagem.

Na Figura 33 é mostrado o mapa de composição, obtido por EDS, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Ele aponta de forma qualitativa os elementos químicos presentes na superfície dessa amostra.

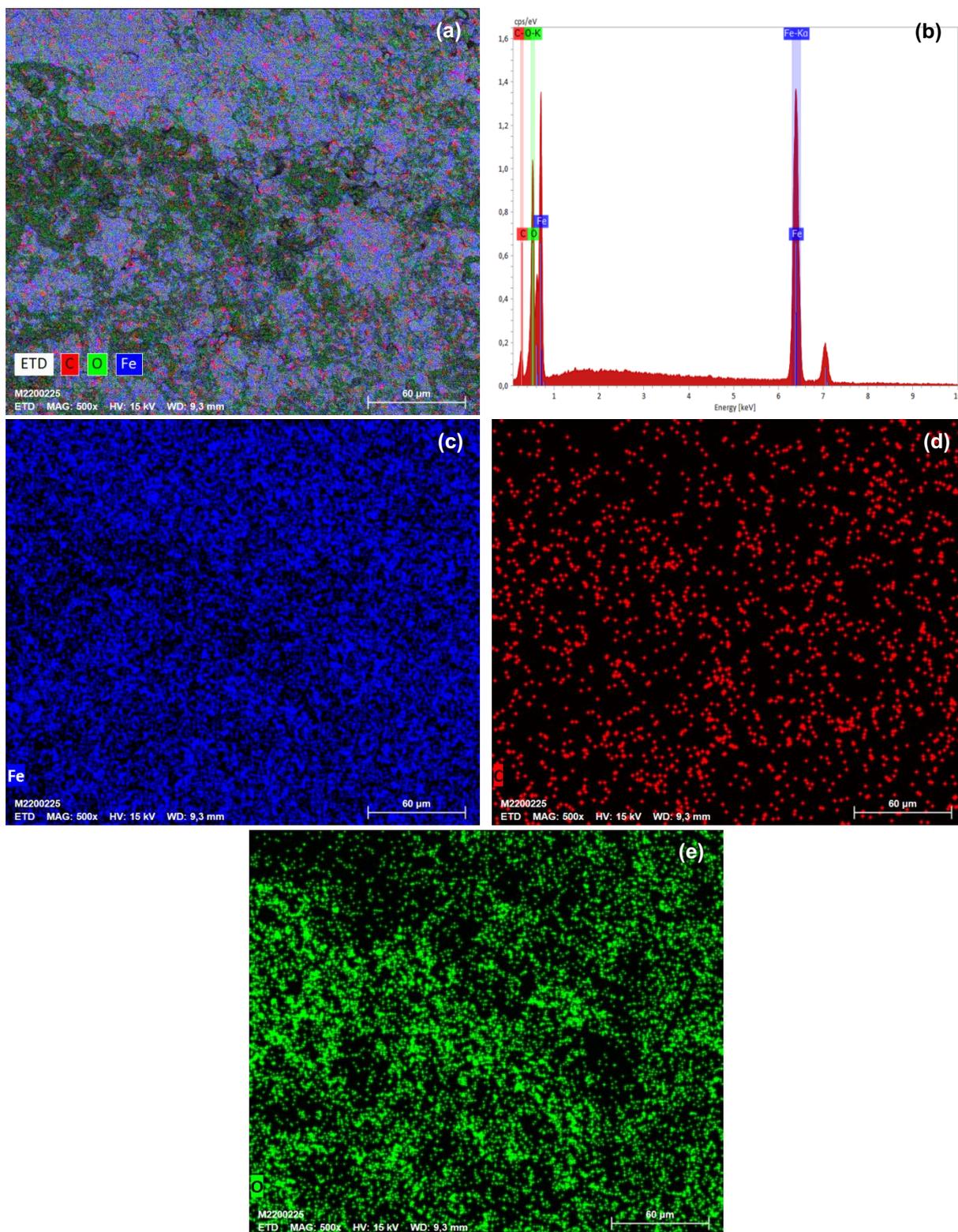


Figura 33 - EDS da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. (a) imagem com todas as substâncias. (b) espectro de EDS. (c) ferro. (d) carbono. (e) oxigênio. Escala 60 μm
 Fonte: Autora (2022)

Examinando os elementos químicos presentes na amostra analisada, apontados na Figura 33, conclui-se que o produto de corrosão é provavelmente

composto por óxido ou hidróxido de ferro, justificando a presença dos elementos ferro e oxigênio. O carbono indicado consiste em uma contaminação. Não foi identificado zinco na superfície dessa amostra, o que significa que todo o zinco que revestia o aço galvanizado foi corroído e transferido para o meio ácido na forma de íons. Logo, o ferro que estava localizado abaixo da camada de zinco e das camadas de liga zinco-ferro ficou exposto, sendo então identificado nas regiões que não ficaram recobertas por produto de corrosão.

Foi obtida uma imagem de MEV, captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Essa imagem é mostrada na Figura 34.

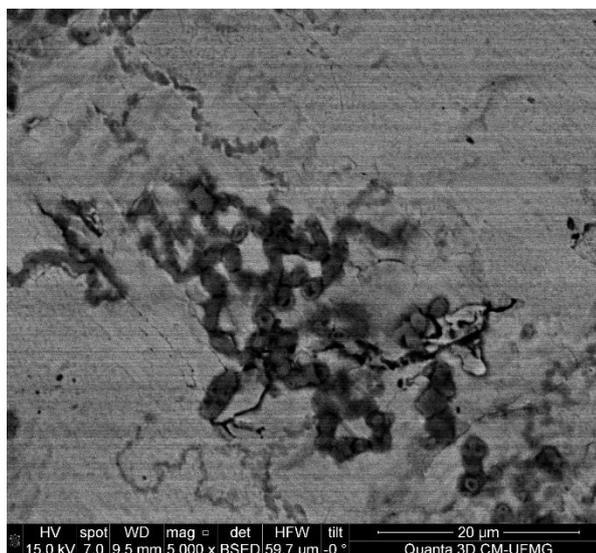
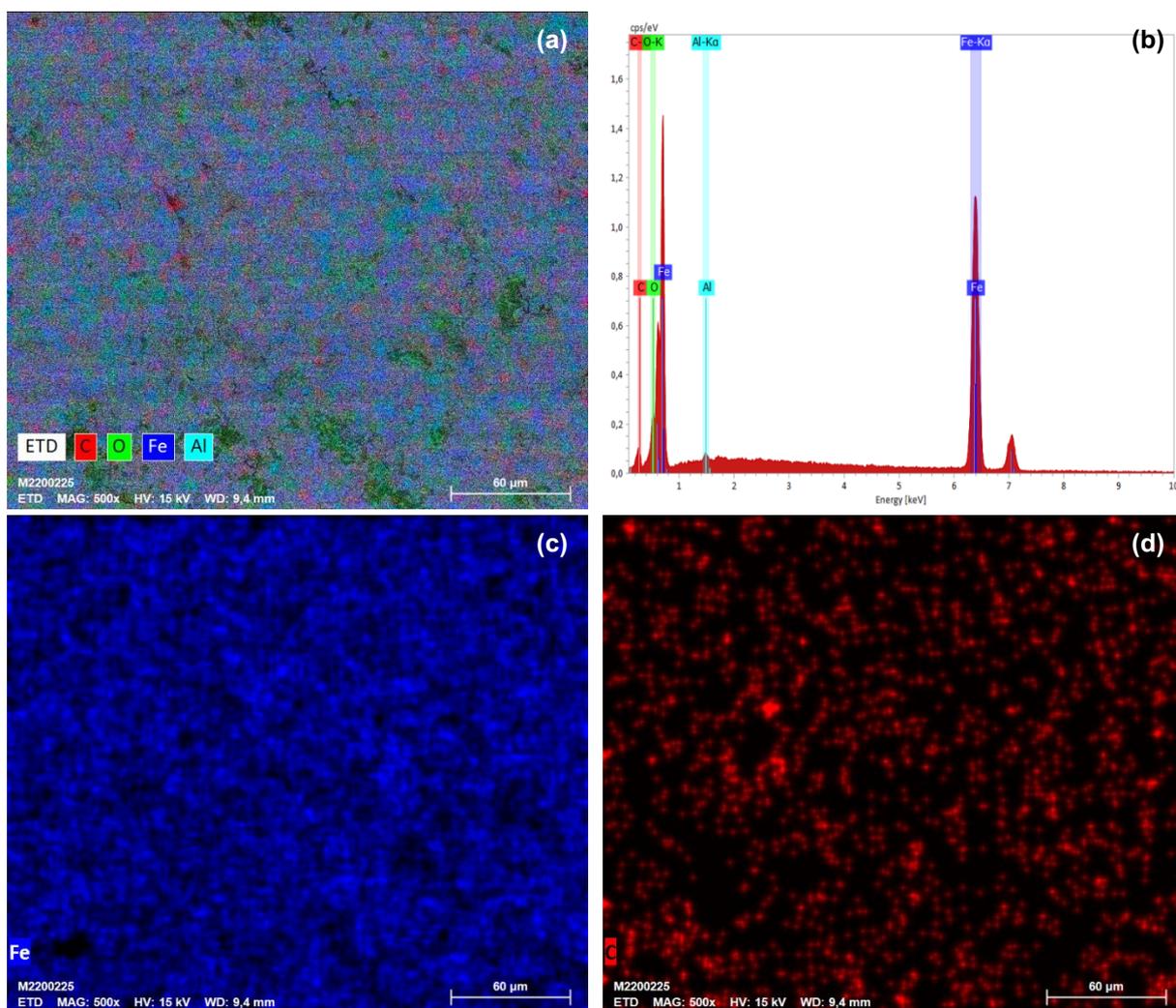


Figura 34 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 20 µm

Fonte: Autora (2022)

Na imagem de MEV apresentada na Figura 34, novamente é possível identificar uma região com produto de corrosão, que aparece na cor cinza mais escuro, e uma outra região sem produto de corrosão, que aparece na cor cinza mais claro. Comparando com a imagem mostrada na Figura 32 (a), percebe-se que a presença do inibidor de corrosão no meio diminuiu a área da amostra recoberta por produto de corrosão, o que corrobora para a ideia de que o inibidor teve certa eficácia em sua função de diminuir o processo corrosivo.

Na Figura 35 é mostrado o mapa de composição, obtido por EDS, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L.



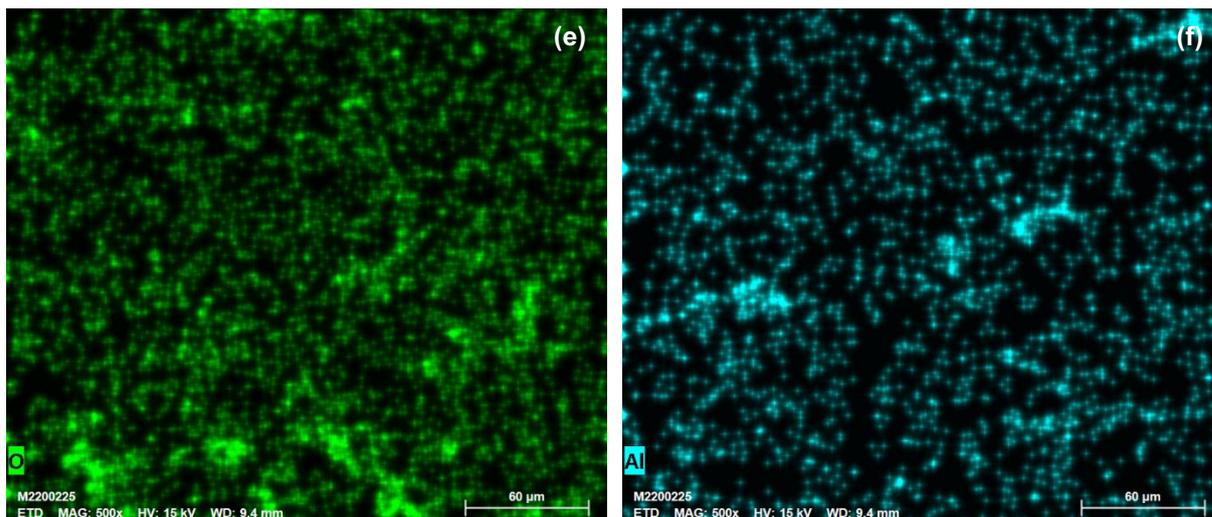


Figura 35 - EDS da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. (a) imagem com todas as substâncias. (b) espectro de EDS. (c) ferro. (d) carbono. (e) oxigênio. (f) alumínio. Escala 60 µm
Fonte: Autora (2022)

A única diferença é que na Figura 33 não havia sido identificado o alumínio. O alumínio é provavelmente proveniente do banho de galvanização. Novamente não foi indicada a presença de zinco, o que significa que ele foi totalmente corroído. Possivelmente, se fosse adotado um dado tempo de imersão inferior a 2 h, seria identificado zinco na amostra imersa no meio com inibidor de corrosão, enquanto na amostra imersa no meio sem inibidor de corrosão o zinco não estaria presente. Mas para o tempo de imersão de 2 h, o zinco foi totalmente corroído em ambas as amostras.

No Anexo 1, há mais imagens de MEV das amostras de aço galvanizado imersas por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão e com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Essas imagens adicionais, com diferentes ampliações de regiões diversas das amostras, auxiliam na confirmação de que o processo corrosivo foi mais intenso para o meio sem inibidor de corrosão.

6. CONCLUSÃO

O resultado da análise de FTIR do pó da semente de abacate demonstrou a presença das seguintes ligações no material: C–O, C=O, C=C, C–H, O–H e N–H. Constatou-se que o referido pó continha átomos de oxigênio e nitrogênio em seus grupos funcionais, além de anéis aromáticos, que seriam os grupos ativos responsáveis pelo efeito inibitório.

As medidas de CCD permitiram a identificação de algumas classes de produtos naturais no extrato hidroetanólico do pó da semente de abacate, tais como catequinas, componentes de óleos essenciais, flavonoides, compostos fenólicos e taninos pirogálicos. Há, nessas classes de produtos naturais, substâncias que contêm grupos funcionais que atuam como centros de adsorção na superfície metálica.

Através da análise dos espectros de RMN de ^1H , foram identificadas as seguintes substâncias no extrato hidroetanólico da semente de abacate: carboidratos, ácidos graxos, aminoácidos, ácidos orgânicos, lipídeos e compostos aromáticos, como fenóis, flavonoides, taninos e ácido fórmico. Essas substâncias apresentam uma estrutura química que favorece a transferência de elétrons, atuando como inibidores mistos.

A análise do extrato hidroetanólico da semente de abacate por HPLC-MS/MS conduziu à identificação dos seguintes compostos: avocatin, alcaloide, epicatequina galato, hexosídeo de taxifolina ou hexosídeo de dihidroquercetina, glicosídeo de kaempferol, glicosídeo de apigenina, avocadene e nor-triterpeno quinona tipo celastrol. Esses compostos possuem centros ativos que se adsorvem na superfície do aço galvanizado.

Nos ensaios de perda de massa em que se manteve a temperatura de 25 °C e o tempo de imersão de 2 h, variando a concentração do inibidor, foi notada uma tendência de aumento da eficiência de inibição com o crescimento da concentração do inibidor de corrosão. A maior eficiência de inibição alcançada foi de 11,94% para uma concentração do inibidor de 1,44 g/L.

Nos ensaios de perda de massa em que se manteve a concentração do inibidor de 1,77 g/L e o tempo de imersão de 2 h, variando a temperatura, foi constatado que a eficiência de inibição diminuiu com o aumento da temperatura, o que indica que o inibidor de corrosão se liga à superfície do aço galvanizado por fisissorção. A maior eficiência de inibição conseguida foi de 9,68% para uma temperatura de 25 °C.

Nos ensaios de perda de massa em que se manteve a concentração do inibidor de 1,77 g/L e a temperatura de 25 °C, variando o tempo de imersão, percebeu-se uma tendência de aumento da eficiência de inibição com o aumento do tempo de imersão. A maior eficiência de inibição obtida foi de 61,15% para um tempo de imersão de 48 h.

Os dados experimentais resultantes dos ensaios de perda de massa em que se manteve a temperatura de 25 °C e o tempo de imersão de 2 h, variando a concentração do inibidor, se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de adsorção de Langmuir, apresentando um coeficiente de correlação de 0,8025. Isso indica que se formou uma monocamada de moléculas de inibidor sobre a superfície metálica, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios, nem lugares vazios. O valor de ΔG_{ads}^0 calculado foi de $-13,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$, que é negativo, o que indica que o processo de adsorção é espontâneo, e se refere à fisissorção.

Nos ensaios eletroquímicos de RPL, obteve-se a maior resistência de polarização linear para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, condição para a qual foi mensurada a maior eficiência de inibição, de 56,46%. Nos ensaios eletroquímicos de EIE, a maior resistência de transferência de carga foi observada para o pó de semente de abacate na concentração de 1,77 g/L, sendo que para esta condição obteve-se a maior eficiência de inibição, de 66,51%. Nos ensaios eletroquímicos de PP, obteve-se a menor densidade de corrente de corrosão para o extrato na concentração de 1,11 g/L, condição para a qual foi mensurada uma eficiência de inibição de 56,39%.

Percebe-se que tanto nos ensaios de perda de massa, quanto nos ensaios eletroquímicos, foram obtidas apenas eficiências de inibição inferiores à 70%, o que indica que o inibidor pó de semente de abacate não pode ser considerado eficiente no combate da corrosão do aço galvanizado no meio de ácido clorídrico 0,5 mol/L. No entanto, foram obtidas eficiências de inibição próximas à 70%, o que significa que o pó de semente de abacate é um promissor inibidor da corrosão do aço galvanizado em meio ácido.

Por fim, as imagens de MEV, acoplada com sistema de EDS, permitiram a percepção de que a presença do inibidor de corrosão no meio diminuiu a área da amostra recoberta por produto de corrosão, o que demonstra que o inibidor teve certa eficiência em sua função de diminuir o processo corrosivo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adotar como meio corrosivo solução aquosa de NaCl 3,5% m/m ou solução de chuva ácida artificial, para observar as possíveis mudanças no comportamento inibitório da corrosão do aço galvanizado promovido pelo pó de semente de abacate;
- Realizar os ensaios de perda de massa adotando um tempo de imersão inferior à 2 h, para que seja possível observar no MEV maior distinção entre a amostra imersa no meio corrosivo sem inibidor de corrosão e a amostra imersa no meio corrosivo com inibidor de corrosão na maior concentração estudada, de forma que o zinco não tenha sido totalmente corroído nesta última;
- Nos ensaios de perda de massa, adotar tempos de imersão superiores à 48 h, para que seja possível mensurar uma eficiência de inibição máxima, já que foi observada uma tendência de aumento da eficiência de inibição com o incremento do tempo de imersão;
- Nos ensaios de perda de massa, testar o comportamento inibitório do extrato hidroetanólico do pó de semente de abacate;
- Após os ensaios de perda de massa, realizar a decapagem do aço galvanizado, pois, apesar de ter sido observada perda de massa e do teste de imersão ter sido realizado em meio ácido, foi constatada a presença de produto de corrosão recobrando a superfície do substrato metálico;
- Nos ensaios eletroquímicos, testar um conjunto maior de concentrações do pó de semente de abacate e do extrato hidroetanólico do pó de semente de abacate;
- Propor a incorporação do inibidor de corrosão pó de semente de abacate a um revestimento sobre a superfície do aço galvanizado, visto que as aplicações deste material o submetem a casos de corrosão atmosférica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2006.

ALMEIDA, N. M. S. **Estudo do resíduo sólido da hidrodestilação do óleo essencial da folha de Aroeira (*Schinus terebinthifolius Raddi*) como inibidor de corrosão do aço carbono em solução de água do mar sintética**. 2021. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2021.

ANDERSEN, O. M.; MARKHAM, K. R. **Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press / Taylor & Francis Group, 2006.

ANYIAM, C. K.; OGBIBE, O.; OGUZIE, E. E.; MADUFOR, I. C.; NWANONENYI, S. C.; ONUGBU, G. C.; OBASI, H. C.; CHIDIEBERE, M. A. Corrosion inhibition of galvanized steel in hydrochloric acid medium by a physically modified starch. **SN Applied Sciences**, v. 2, ID do artigo 520, 2020.

ARENAS, M. A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; DAMBORENEA, J.; MARCOS, M. Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts. **Corrosion Science**, v. 43, n. 1, p. 157-170, 2001.

ARNOT, J. A.; GOBAS, F. A. P. C. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. **Environmental Reviews**, v. 14, n. 4, p. 257-297, 2006.

ASSADI, Y.; FARAJZADEH, M. A.; BIDARI, A. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. In: PAWLISZYN, J. (Org.). **Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists**. 1. ed. Amsterdam: Academic Press, 2012. 2 v. cap. 2.10, p. 181-212.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM G1 - 03 (2017)**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. 1. ed. London: Springer, 2004.

BOST, J. B.; SMITH, N. J. H.; CRANE, J. H. History, Distribution and Uses. In: SCHAFFER, B.; WOLSTENHOLME, B. N.; WHILEY, A. W. (Org.). **The Avocado: Botany, Production and Uses**. 2. ed. Boston: CABI, 2013. cap. 2, p. 10-30.

BRADFORD, S. A. **Corrosion Control**. 1. ed. New York: Springer, 1993.

CARVALHO, M. C. F.; SILVA, I. M. F. C. R.; MACEDO, P. L. A.; TOKUMOTO, M. S.; CRUZ, R. S.; CAPELOSSI, V. R. Assessment of the hydroalcoholic extract and powder cocoa bean shell as corrosion inhibitors for carbon steel in sodium chloride solution. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, ID do artigo e12978, 2021.

CEAGESP - Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo. **Abacate: *Persea americana* Mill.** Normas de Classificação - Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura, v. 13, n. 1, 8 p., 2015.

CHANDERBALI, A. S.; SOLTIS, D. E.; SOLTIS, P. S.; WOLSTENHOLME, B. N. Taxonomy and Botany. In: SCHAFFER, B.; WOLSTENHOLME, B. N.; WHILEY, A. W. (Org.). **The Avocado: Botany, Production and Uses**. 2. ed. Boston: CABI, 2013. cap. 3, p. 31-50.

CRAGG, G. M.; NEWMAN, D. J. Natural products: A continuing source of novel drug leads. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1830, n. 6, p. 3670-3695, 2013.

CUSTÓDIO, J. V. **Estudos de interfaces eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol**. 2010. 193 f. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química) - Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DABAS, D.; SHEGOG, R. M.; ZIEGLER, G. R.; LAMBERT, J. D. Avocado (*Persea americana*) Seed as a Source of Bioactive Phytochemicals. **Current Pharmaceutical Design**, v. 19, n. 34, p. 6133-6140, 2013.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors - Principles, Mechanisms and Applications. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Org.). **Developments in Corrosion Protection**. 1. ed. London: IntechOpen, 2014. cap. 16, p. 365-379.

ELNASHAR, M. **Biotechnology of Biopolymers**. 1. ed. Rijeka: IntechOpen, 2011.

ENICK, O. V. **Do pharmaceutically active compounds have an ecological impact?** 2006. 202 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia Ambiental) - Faculdade de Ciência. Universidade Simon Fraser, Burnaby, 2006.

ERBETTA, C. D'A. C. **Caracterização e Estudo de Envelhecimento de Isolador Tipo Pino em PEAD Utilizado no Setor Elétrico**. 2015. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Major Tropical Fruits Statistical Compendium 2019**. 1 ed. Rome, 2020.

FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 481-544, 2017.

FILHO, R. C. R.; GONZALEZ, E. R.; AVACA, L. A. Isotermas de adsorção: aplicação à interfaces eletrodo-solução. **Química Nova**, v. 3, n. 1, p. 29-34, 1980.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

FORSYTH, S. A.; PRINGLE, J. M.; MACFARLANE, D. R. Ionic Liquids - An Overview. **Australian Journal of Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 113-119, 2004.

FOWLER, R. **Fundamentos de Eletricidade: Corrente Contínua e Magnetismo**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2013. 1 v.

GAMRY. **The Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 2021. Disponível em: <<https://www.gamry.com/assets/Uploads/resources/The-Basics-of-EIS.pdf>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

GAO, Z.; ZHANG, D.; QIU, X.; JIANG, S.; WU, Y.; ZHANG, Q.; LI, X. The mechanisms of corrosion inhibition of hot-dip galvanized steel by vanadyl oxalate: A galvanic corrosion investigation supported by XPS. **Corrosion Science**, v. 142, p. 153-160, 2018.

GECE, G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 3873-3898, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

GOMES, A. W. M. **Inibidores Naturais de Corrosão Extraídos de Vegetais Tropicais**. 1999. 100 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

GOULET, R. R.; FORTIN, C.; SPRY, D. J. Uranium. In: WOOD, C. M.; FARRELL, A. P.; BRAUNER, C. J. (Org.). **Homeostasis and toxicology of non-essential metals**. 1. ed. London: Elsevier, 2012. 31B v. cap. 8, p. 391-428.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 2010.

GUIDOTTI, G. G.; GAZZOLA, G. C. Amino acid transporters: Systematic approach and principles of control. In: KILBERG, M. S.; HÄUSSINGER, D. (Org.). **Mammalian amino acid transport: Mechanisms and control**. 1. ed. New York: Springer, 1992. cap. 1, p. 3-29.

GUSTI, D. R.; LESTARI, I.; FARID, F.; SIRAIT, P. T. Protection of mild steel from corrosion using methanol extract of avocado (*Persea americana mill*) seeds in a solution of sulfuric acid. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1282, ID do artigo 012083, 2019.

HEUSLER, K. E.; LANDOLT, D.; TRASATTI, S. Electrochemical corrosion nomenclature (recommendations 1988). **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 19-22, 1989.

HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 180, n. 1-2, p. 15-25, 1992.

HODZIC, A. Re-use, recycling and degradation of composites. In: BAILLIE, C. (Org.). **Green composites: Polymer composites and the environment**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004. cap. 12, p. 252-271.

HOPKINS, W. G. **Photosynthesis and Respiration**. 1. ed. New York: Chelsea House, 2006.

HUANG, Y.; XIAO, D.; BURTON-FREEMAN, B. M.; EDIRISINGHE, I. Chemical Changes of Bioactive Phytochemicals during Thermal Processing. **Reference Module in Food Science**, Elsevier, 2016.

IBRAHIMI, B. E.; JMIAI, A.; BAZZI, L.; ISSAMI, S. E. Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 740-771, 2017.

IKA. **KS 4000 i control**: Data Sheet. 2021. Disponível em: <<https://www.ika.com/pt/Produtos-Lab-Eq/Agitadores-csp-179/KS-4000-i-control-Downloads-cpdl-3510000/>>. Acesso em: 02 jan. 2021.

ILOAMAEKE, I. M.; UMEOBICA, C. U.; EGWUATU, C. I.; EKWE, N. S.; OGUA, C. J. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of aluminium in 1M H₂SO₄ medium using *Persea Americana* (avocado pear) leaves extract. **Journal of Basic Physical Research**, v. 7, n. 2, p. 47-57, 2017.

IOMC - Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. **Hazardous to the Aquatic Environment**. 2001. Disponível em: <<https://www.ilo.org/legacy/english/protection/safework/ghs/ghsfinal>>. Acesso em: 02 dez. 2020. cap. 14.

JESUS, M. E. S.; SANTOS, A. M.; TOKUMOTO, M. S.; COTTING, F.; AQUINO, I. P.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of efficiency of avocado seed powder (*Persea Americana*) as a corrosion inhibitor in SAE 1008 carbon steel in acidic medium. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 77197-77215, 2020.

KARTSONAKIS, I. A.; STANCIU, S. G.; MATEI, A. A.; HRISTU, R.; KARANTONIS, A.; CHARITIDIS, C. A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 112, p. 289-307, 2016.

KASPRZAK, M. **Análise do efeito do óleo de abacate como inibidor ecológico na corrosão por CO₂ do aço baixo carbono em diferentes regimes de fluxo**. 2018. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

KHUN, N. W.; ADHIKARI, S.; LI, Y. Y.; FRANKEL, G. S.; MCGEE, J.; SMITH, T.; BAMMEL, B.; ZIMMERMAN, J. Corrosion protection of galvanized steel by a thin hybrid coating with Zr-rich inorganic matrix and organic polymer beads. **Corrosion**, v. 73, n. 4, p. 339-346, 2017.

KUKLIK, V.; KUDLACEK, J. **Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

LAGE, G. A. **Isolamento, Identificação Química e Bioprospecção de Metabólitos Secundários nas Folhas *Annona Crassiflora* Mart.** 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química - Química Orgânica) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LEBRINI, M.; FONTAINE, G.; GENGEMBRE, L.; TRAISNEL, M.; LERASLE, O.; GENET, N. Corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel in aqueous solution: AC impedance study and XPS. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6943-6947, 2008.

LEBRINI, M.; FONTAINE, G.; GENGEMBRE, L.; TRAISNEL, M.; LERASLE, O.; GENET, N. Corrosion protection of galvanized steel and electroplating steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1201-1206, 2009.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green Chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LOPES, J. N. C.; GOMES, M. F. C.; PÁDUA, A. A. H. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16816-16818, 2006.

LÓPEZ, N. J. S.; AVILA, J. A. D.; YAHIA, E. M.; HERRERA, B. H. B.; MEDRANO, A. W.; GONZÁLEZ, E. M.; AGUILAR, G. A. G. Avocado fruit and by-products as potential sources of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 138, parte A, ID do artigo 109774, 2020.

LORKE, D. A New Approach to Practical Acute Toxicity Testing. **Archives of Toxicology**, v. 54, p. 275-287, 1983.

MAJID, D.; DAR, B. N.; PARVEEN, S.; JABEEN, A.; ALLAI, F. M.; SOFI, S. A.; GANAIE, T. A. Avocado. In: NAYIK, G. A.; GULL, A. (Org.). **Antioxidants in Fruits: Properties and Health Benefits**. 1. ed. Beach Road: Springer, 2020. cap. 6, p. 103-123.

MALIK, M. A.; HASHIM, M. A.; NABI, F.; AL-THABAITI, S. A.; KHAN, Z. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 1927-1948, 2011.

MATOS, F. J. A. **Introdução à Fitoquímica Experimental**. 3. ed. Fortaleza: Edições UFC, 2009.

McCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1. ed. New York: Springer, 2010.

MOHAN, S.; OLUWAFEMI, O. S.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S.; SONGCA, S. P. Biopolymers - Application in Nanoscience and Nanotechnology. In: PERVEEN, F. K. (Org.). **Recent Advances in Biopolymers**. 1. ed. London: IntechOpen, 2016. cap. 3, p. 47-72.

MOREIRA, V. B. **Avaliação de revestimento orgânico sobre aço galvanizado de diferentes tamanhos de grão**. 2014. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

NACE International/ASTM International. **NACE TM0169/G31**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken: NACE International/ASTM International, 2017.

NARAYANAN, T. S. N. S.; PARK, I.; LEE, M. Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: Opportunities and challenges. In: NARAYANAN, T. S. N. S.; PARK, I.; LEE, M. (Org.). **Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications**: Biological interactions, mechanical properties and testing. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 1 v. cap. 2, p. 29-87.

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. **Test Guideline N° 203**: Fish, Acute Toxicity Test. Paris, 2019.

OGUZIE, E. E. Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2-3, p. 441-446, 2006.

OSPAR. **History**. 2021. Disponível em: <<https://www.ospar.org/about/history>>. Acesso em: 25 jan. 2021.

PAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. **Chemosphere**, v. 35, n. 12, p. 2953-2972, 1997.

PAPAVINASAM, S. Corrosion Inhibitors. In: REVIE, R. W. (Org.). **Uhlig's corrosion handbook**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. cap. 71, p. 1021-1032.

PARKINS, R. N. Corrosion Inhibition. In: BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; WHITE, R. E. (Org.). **Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Materials Science**. 1. ed. New York: Springer, 1981. 4 v. cap. 6, p. 307-331.

PATHAK, R. K.; MISHRA, P. Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review. **International Journal of Science and Research**, v. 5, n. 4, p. 671- 677, 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**. 1. ed. Cham, Switzerland: Springer, 2018.

POPOOLA, L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. **Corrosion Reviews**, v. 37, n. 2, p. 71-102, 2019.

RAMOS, M. E. P.; MORENO, A. O.; CEVALLOS, G. C.; NAVARRO, M. D. H.; SICILIANO, L. G.; MONDRAGÓN, H. N.; ORTEGA, M. H. Hypolipidemic Effect of Avocado (*Persea americana* Mill) Seed in a Hypercholesterolemic Mouse Model. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 67, p. 10-16, 2012.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, ID do artigo 380217, 2012.

RIVAI, H.; PUTRI, Y. T.; RUSDI, R. Qualitative and Quantitative Analysis of the Chemical Content of Hexane, Acetone, Ethanol and Water Extract from Avocado Seeds (*Persea americana* Mill.). **Scholars International Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v. 2, n. 3, p. 25-31, 2019.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SANTOS, M. S. **Teoria de micelização: propriedades de soluções de surfactantes via minimização da energia livre de Gibbs**. 2014. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

SCULLY, J. R. Electrochemical Tests. In: BABOIAN, R. (Org.). **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**. 2. ed. West Conshohoken: ASTM International, 2005. cap. 7. p. 107-130.

SHERMA, J.; FRIED, B. **Handbook of Thin-Layer Chromatography**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1996.

SHKIRSKIY, V.; KEIL, P.; HINTZE-BRUENING, H.; LEROUX, F.; BRISSET, F.; OGLE, K.; VOLOVITCH, P. The effects of L-cysteine on the inhibition and accelerated dissolution processes of zinc metal. **Corrosion Science**, v. 100, p. 101-112, 2015.

SIGMA-ALDRICH. **Safety Data Sheet**. 2020. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 01 dez. 2020.

SRINIVASAN, R.; FASMIN, F. **Introduction to electrochemical impedance spectroscopy**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2021.

TEIXEIRA, V. M.; OLIVEIRA, G. A.; REZENDE, M. J. C.; D'ELIA, E. Aqueous Extract of Cumaru (*Dipteryx odorata*) Seeds as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 2, p. 413-428, 2021.

TORRES, V. V.; D'ELIA, E.; CABRAL, G. B.; FERREIRA, K. C. R.; SILVA, A. C. G. Estudo do extrato da semente de mamão papaia (*Carica papaya*) como inibidor de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio ácido. In: INTERCORR, 2014, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2014. ID do artigo 261.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: II. Potentials of zero charge and "electrochemical" work functions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 33, n. 2, p. 351-378, 1971.

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Biopolymer Composites and Nanocomposites for Corrosion Protection of Industrial Metal Substrates. In: AMIN, H. M. A.; GALAL, A. (Org.). **Corrosion Protection of Metals and Alloys Using Graphene and Biopolymer Based Nanocomposites**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. cap. 2, p. 16-31.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; BAHADUR, I.; QURAIISHI, M. A. 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.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 233, p. 403-414, 2017.

WAGNER, H.; BLADT, S.; ZGAINSKI, E. M. **Plant Drug Analysis: A Thin Layer Chromatography Atlas**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

WALDI, D. Spray Reagents for Thin-Layer Chromatography. In: STAHL, E. (Org.). **Thin-Layer Chromatography: a Laboratory Handbook**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1965. cap. N, p. 483-502.

WALL, P. E. **Thin-layer Chromatography: A Modern Practical Approach**. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

WANG, W.; BOSTIC, T. R.; GU, L. Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars. **Food Chemistry**, v. 122, n. 4, p. 1193-1198, 2010.

WEI, H.; HEIDARSHENAS, B.; ZHOU, L.; HUSSAIN, G.; LI, Q.; OSTRIKOV, K. K. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, ID do artigo 100044, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

ZAHER, A.; CHAOUIKI, A.; SALGHI, R.; BOUKHRAZ, A.; BOURKHISS, B.; OUHSSINE, M. Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1M Hydrochloric Medium by the Methanolic Extract of *Ammi visnaga* L. Lam Seeds. **International Journal of Corrosion**, v. 2020, ID do artigo 9764206, 2020.

ZHANG, X. G. **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. 1. ed. New York: Springer, 1996.

ZIN, I. M.; LYON, S. B.; POKHMURSKII, V. I. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 777-788, 2003.

ANEXO 1

A seguir, nas Figuras A1 - A38, são apresentadas imagens de MEV complementares às mostradas no desenvolvimento deste trabalho, que contribuem para a compreensão de que o inibidor de corrosão diminuiu o processo corrosivo do aço galvanizado em meio ácido. Isso se deve ao fato de que foi observada uma área menor da amostra recoberta com produto de corrosão quando foi empregado o pó de semente de abacate como inibidor de corrosão.

As imagens de MEV das Figuras A1 - A26 são da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão.

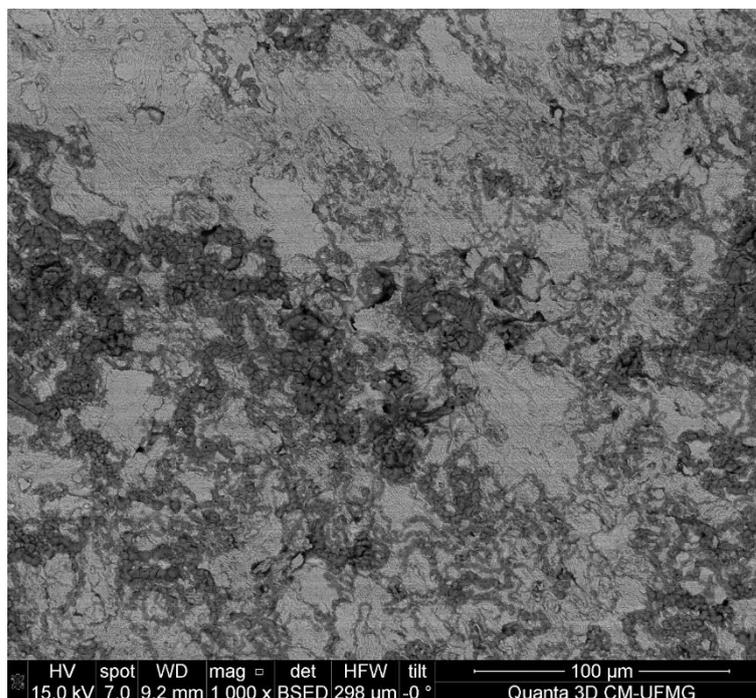


Figura A1 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 100 µm
Fonte: Autora (2022)

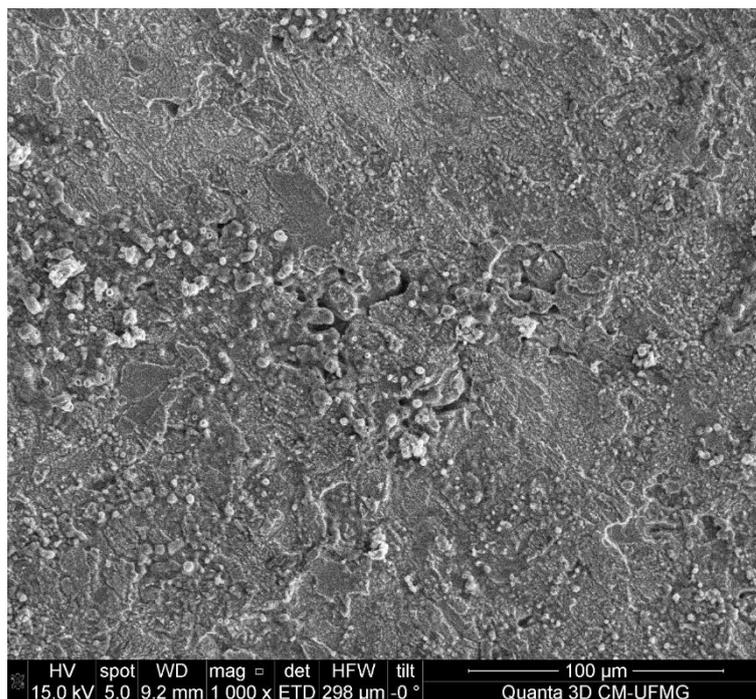


Figura A2 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 100 μm

Fonte: Autora (2022)

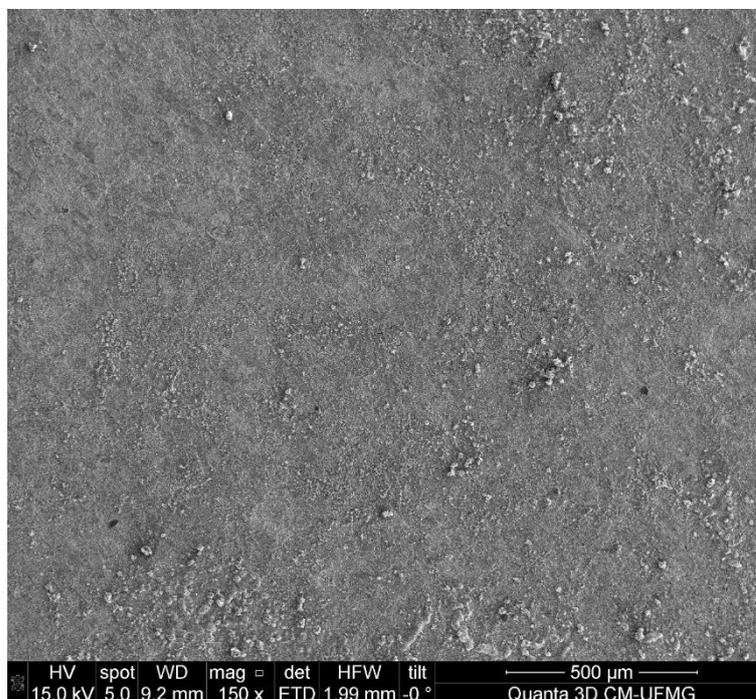


Figura A3 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

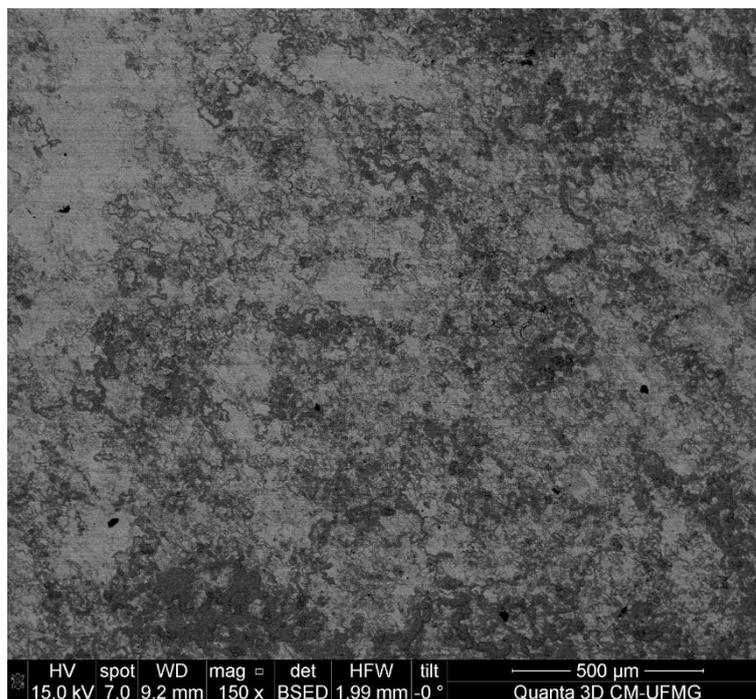


Figura A4 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

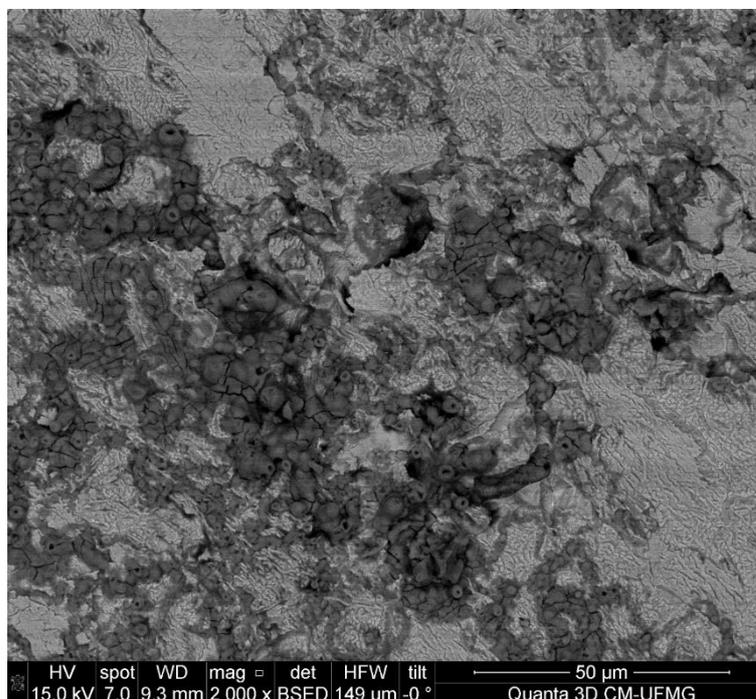


Figura A5 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

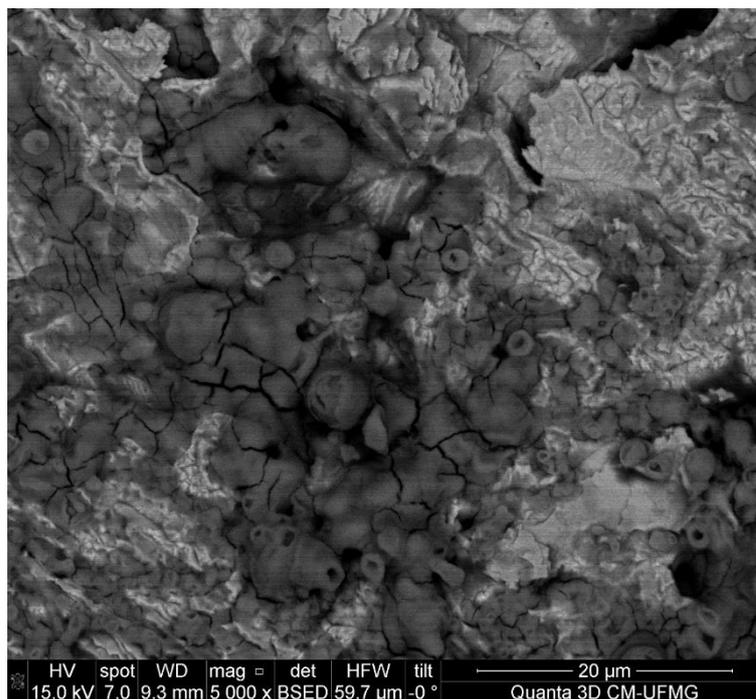


Figura A6 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

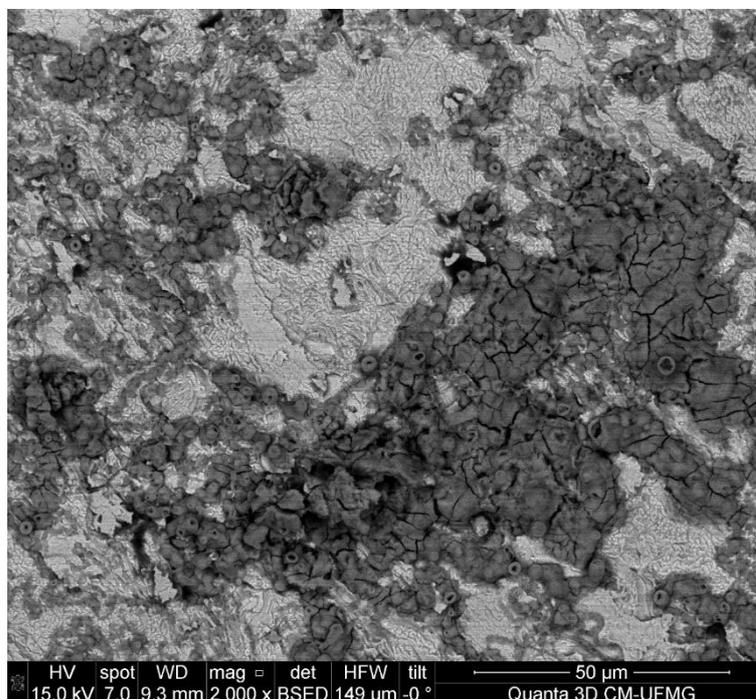


Figura A7 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

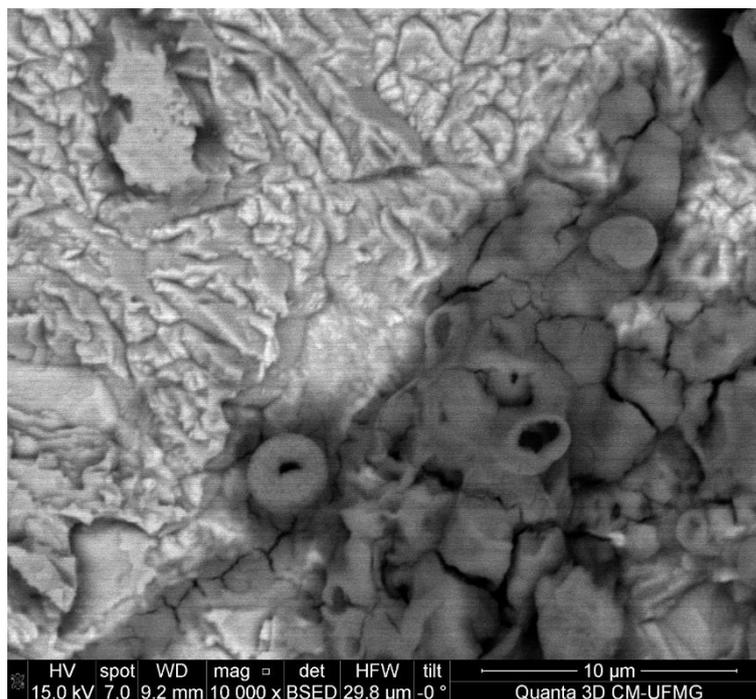


Figura A8 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 10 μm

Fonte: Autora (2022)

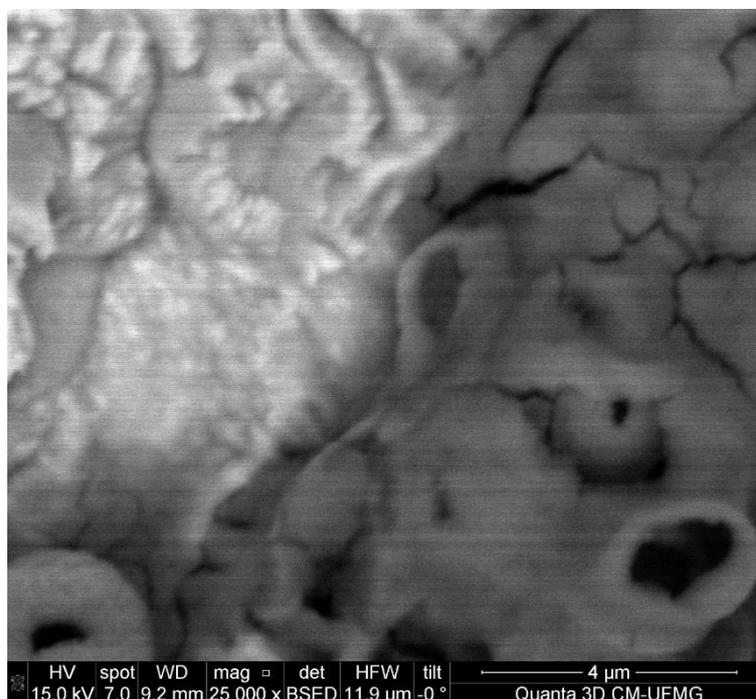


Figura A9 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 4 μm

Fonte: Autora (2022)

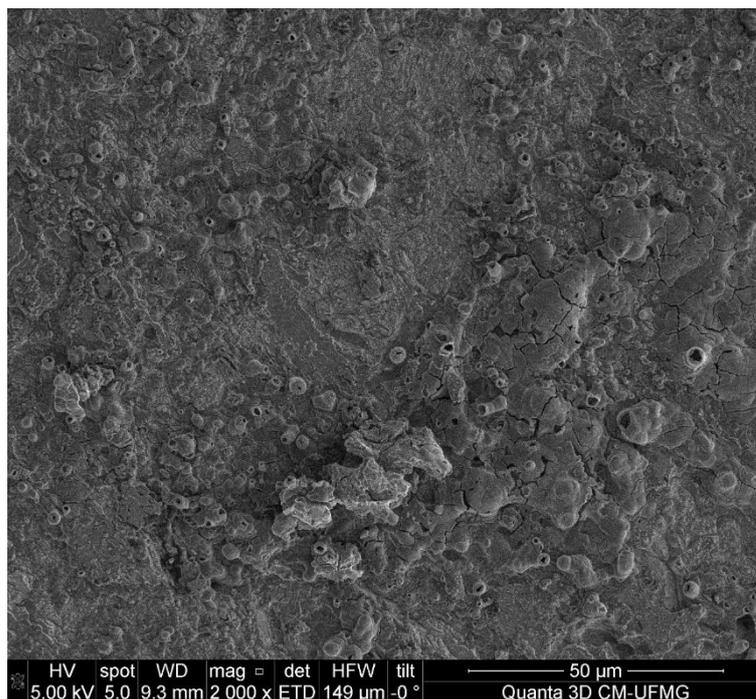


Figura A10 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

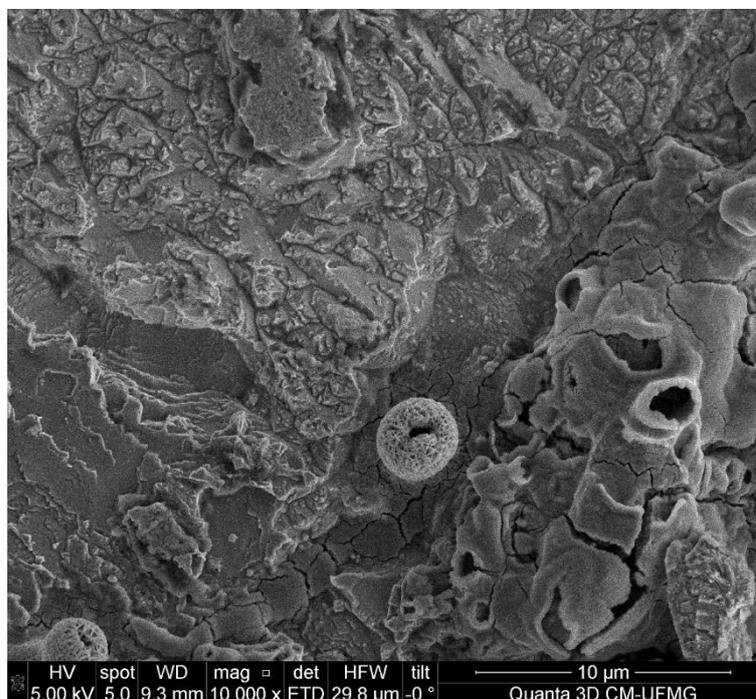


Figura A11 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 10 μm

Fonte: Autora (2022)

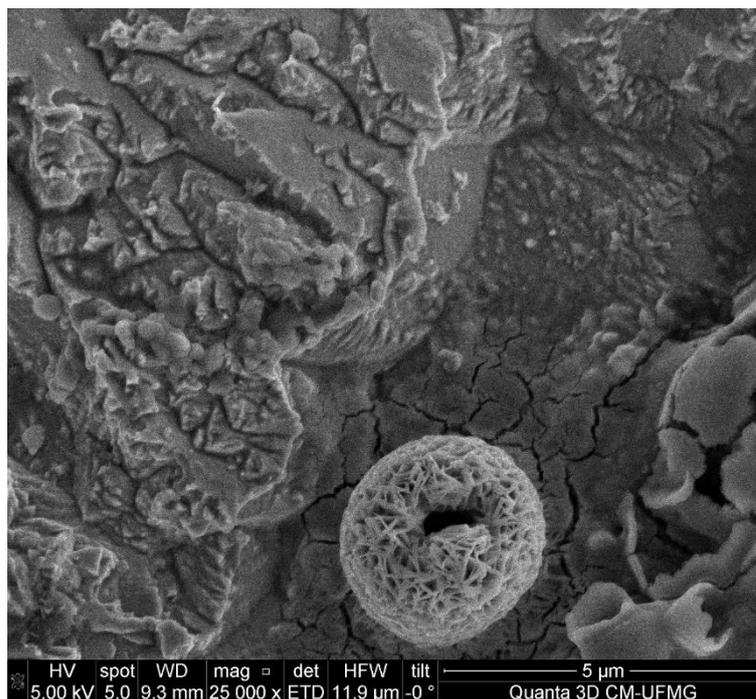


Figura A12 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 5 μm

Fonte: Autora (2022)

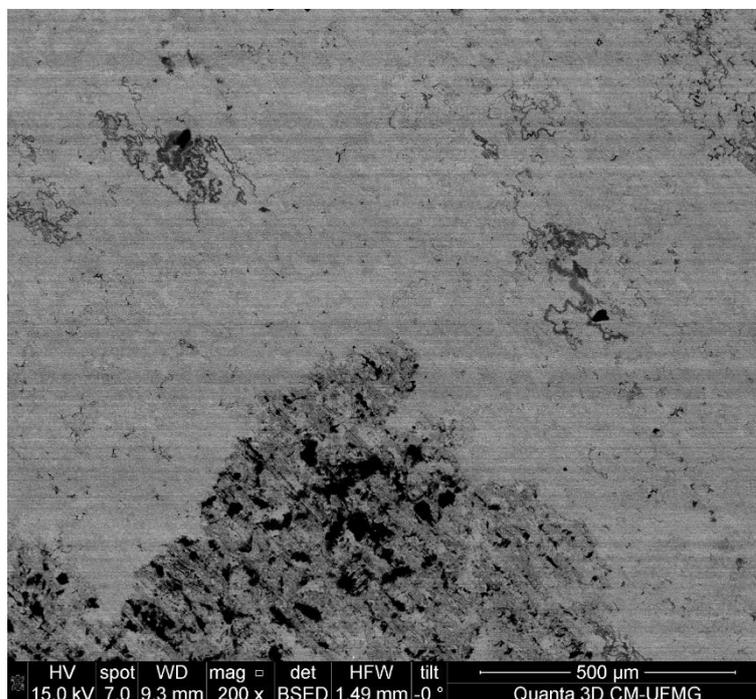


Figura A13 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

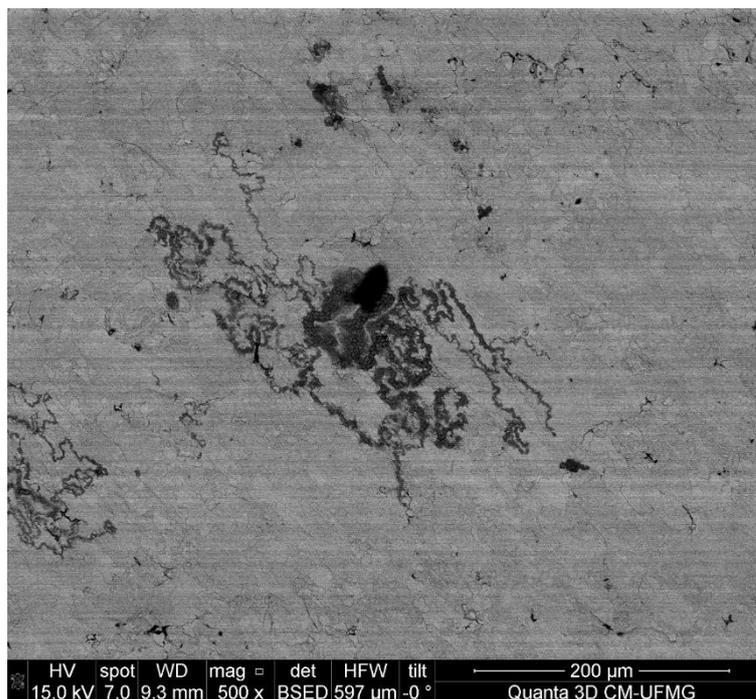


Figura A14 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 200 μm

Fonte: Autora (2022)

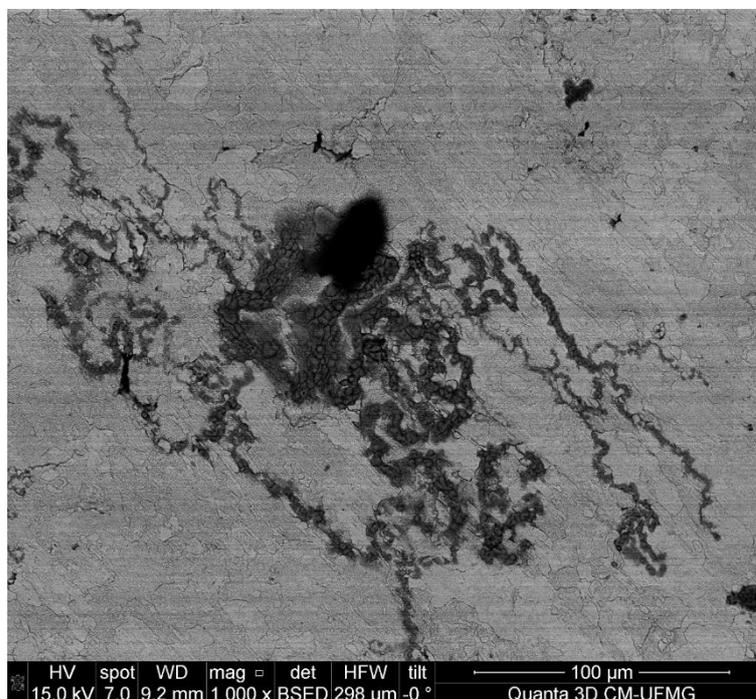


Figura A15 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 100 μm

Fonte: Autora (2022)

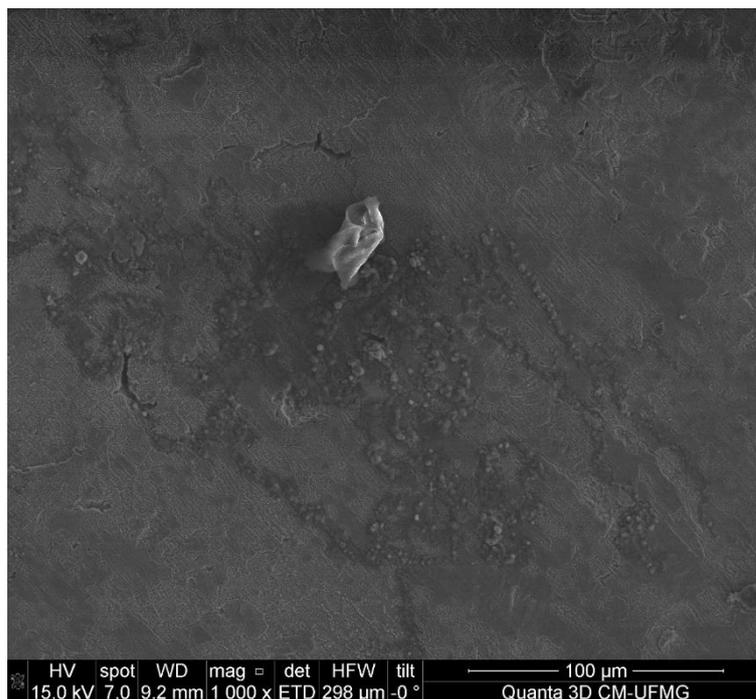


Figura A16 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 100 μm

Fonte: Autora (2022)

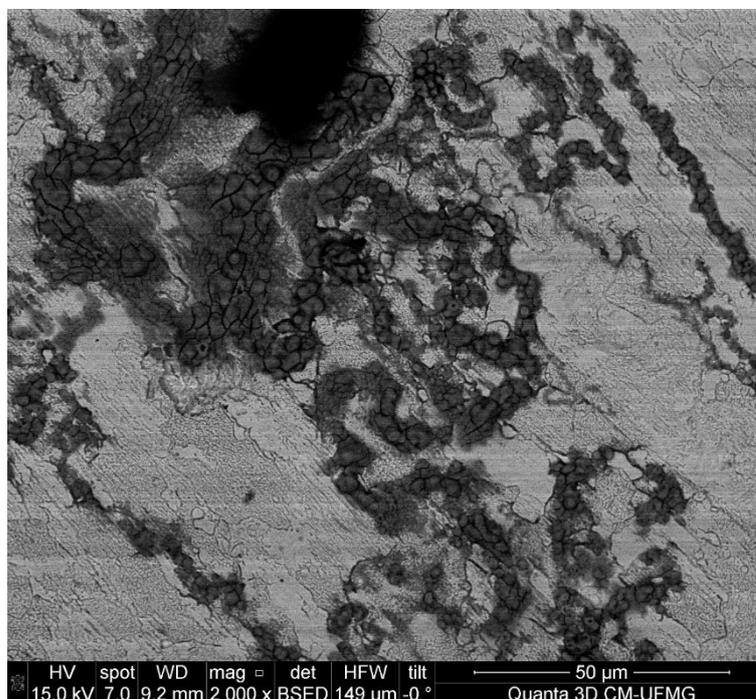


Figura A17 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

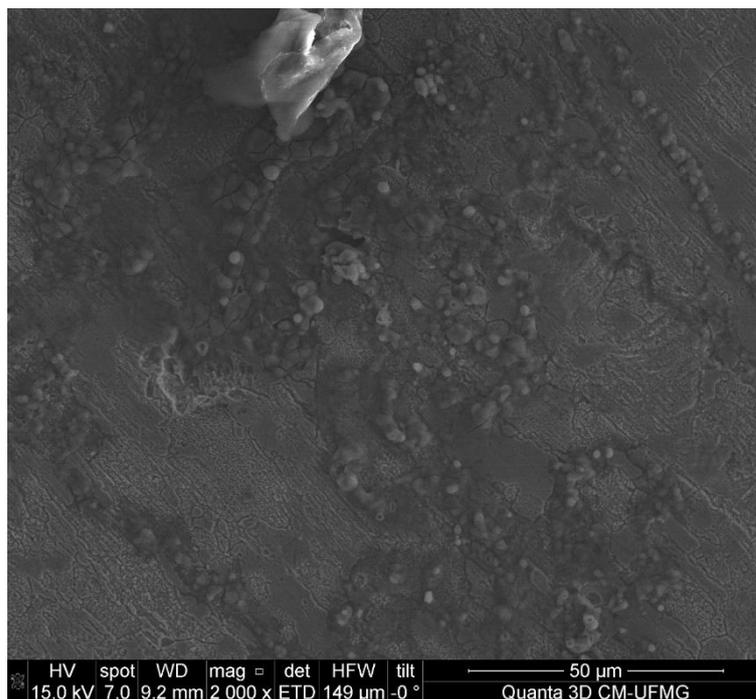


Figura A18 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

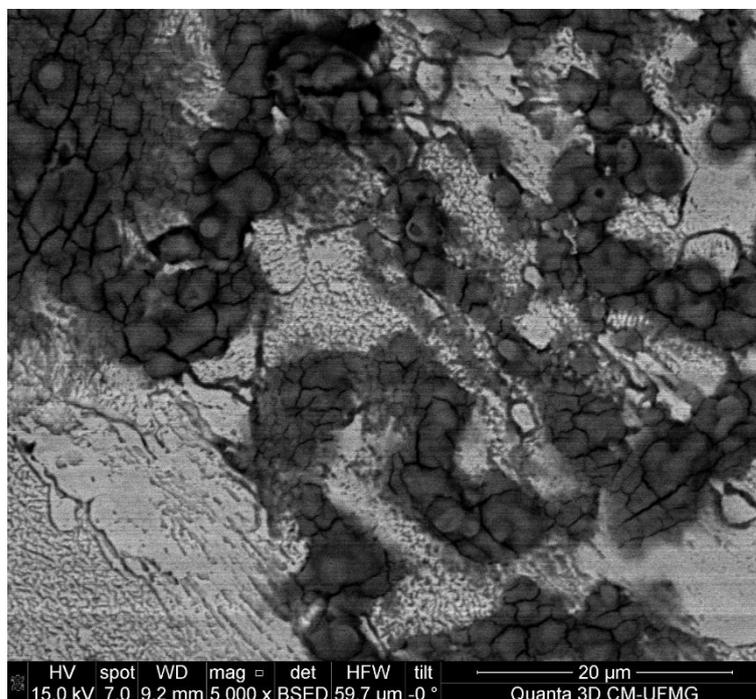


Figura A19 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

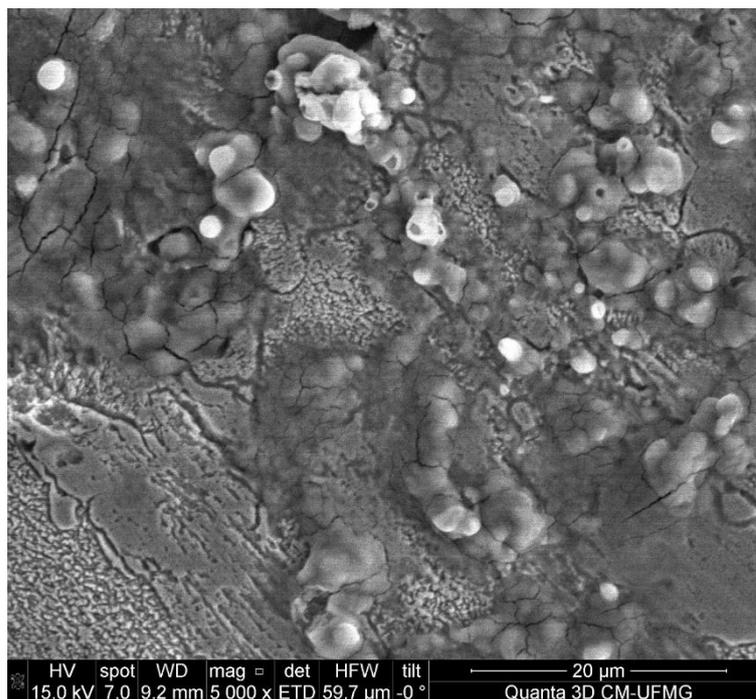


Figura A20 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

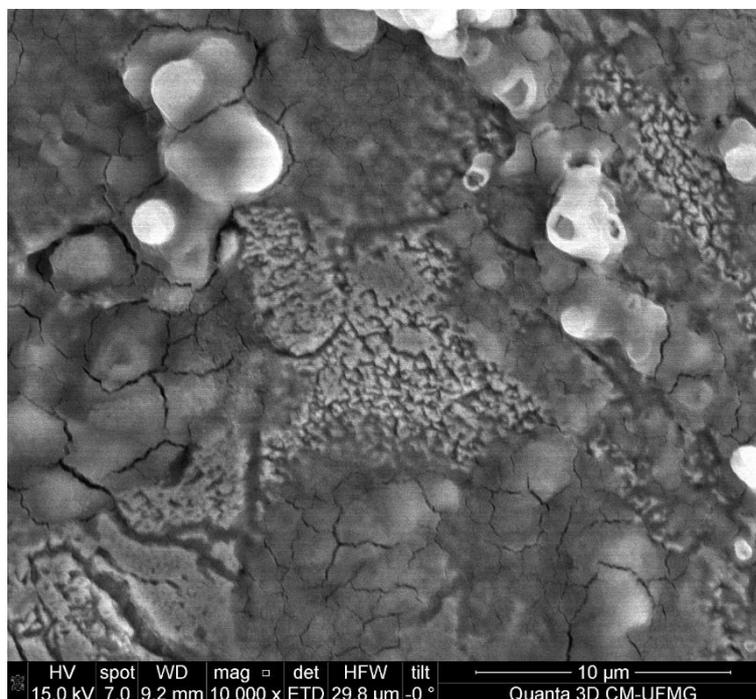


Figura A21 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 10 μm

Fonte: Autora (2022)

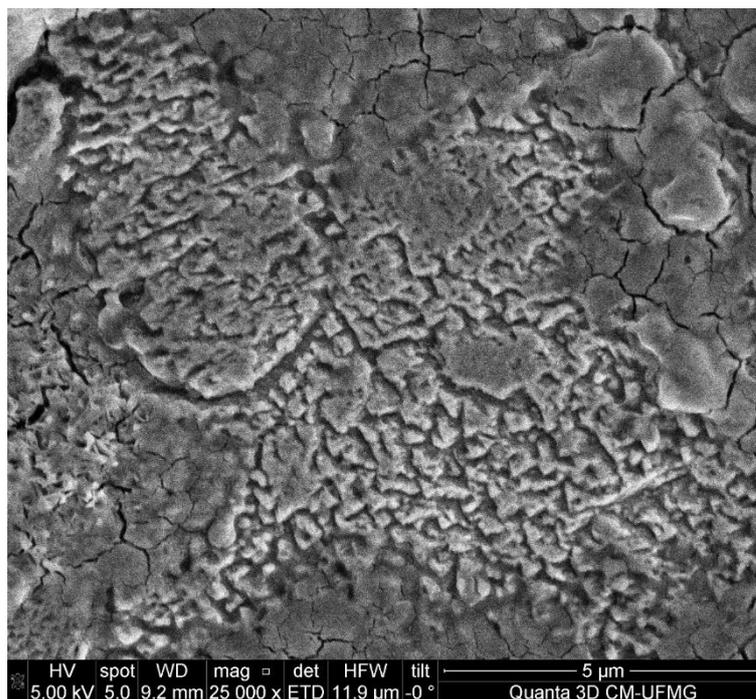


Figura A22 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons secundários, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 5 μm

Fonte: Autora (2022)

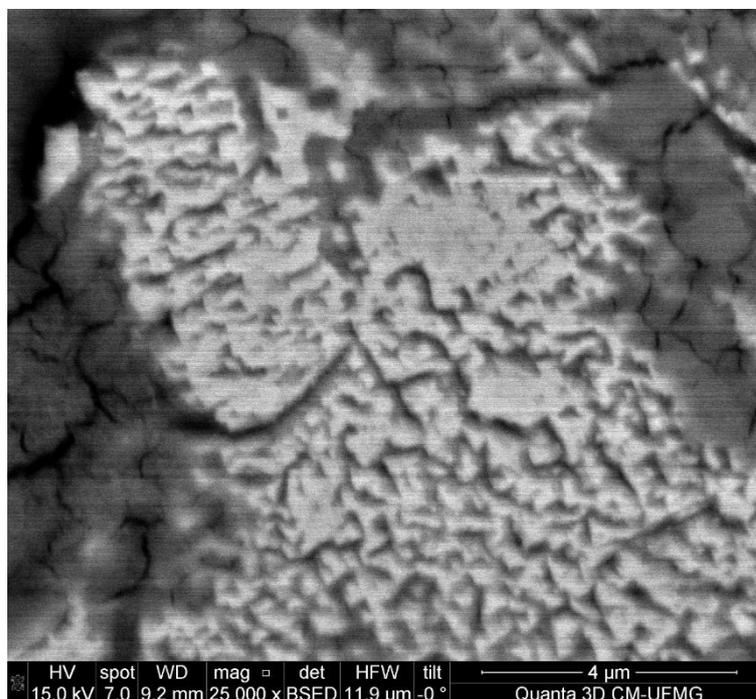


Figura A23 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 4 μm

Fonte: Autora (2022)

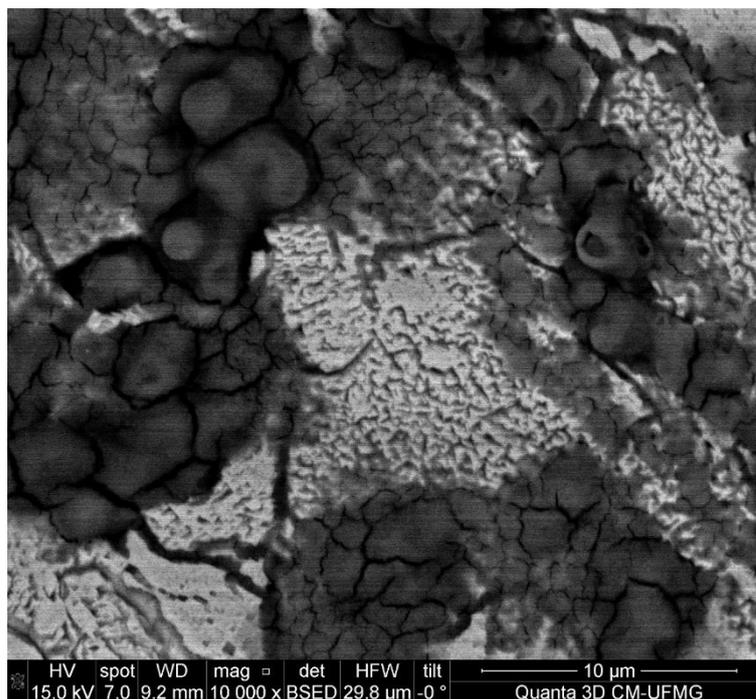


Figura A24 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 10 μm

Fonte: Autora (2022)

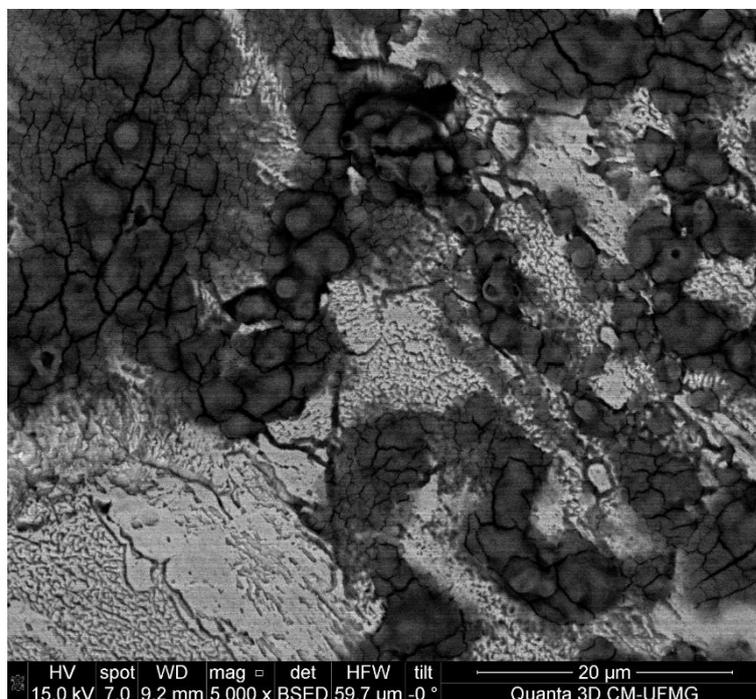


Figura A25 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

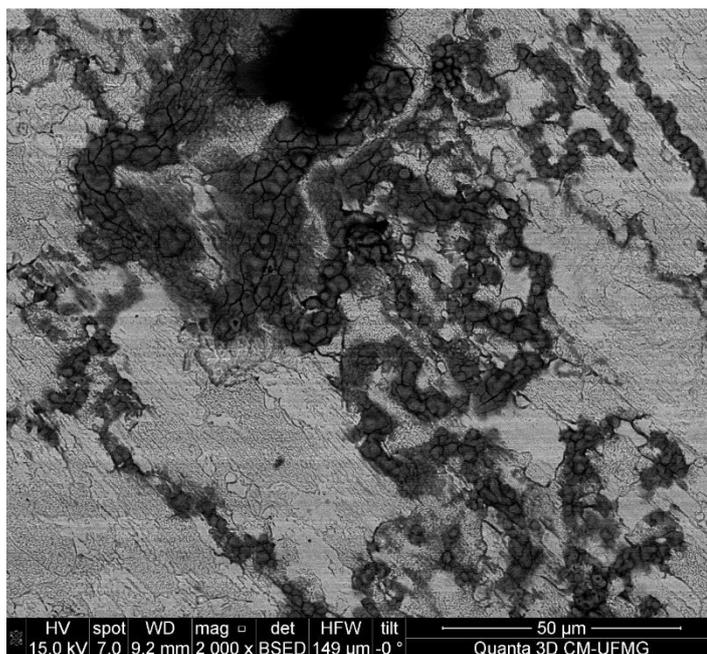


Figura A26 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, sem inibidor de corrosão. Escala 50 μm
 Fonte: Autora (2022)

As imagens de MEV das Figuras A27 - A38 são da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L.

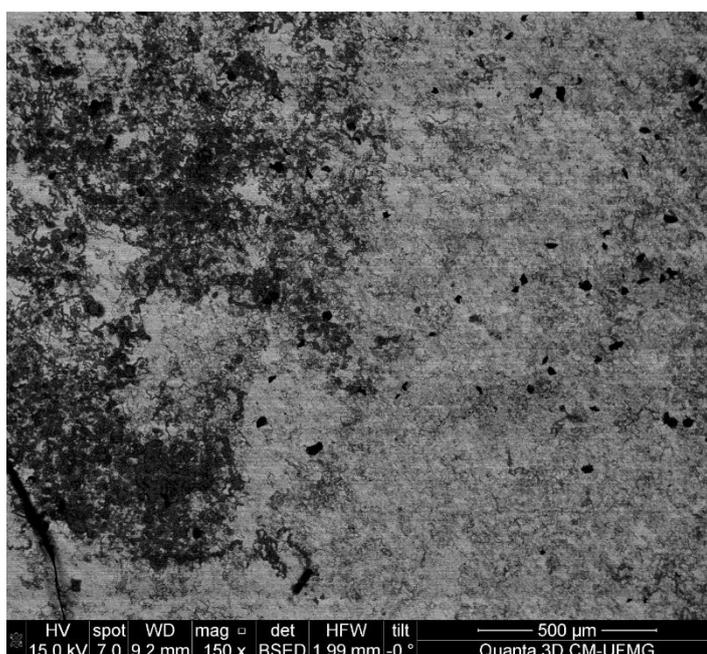


Figura A27 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm
 Fonte: Autora (2022)

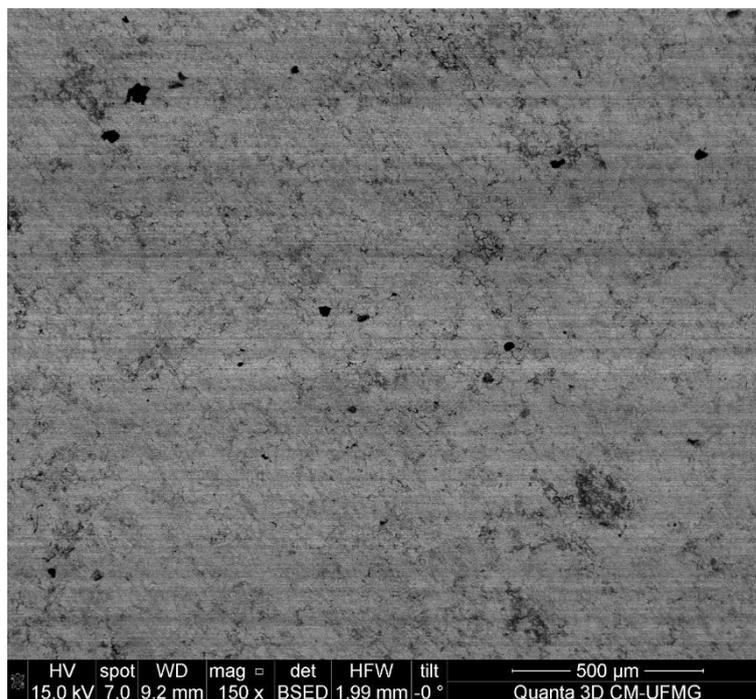


Figura A28 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm
Fonte: Autora (2022)

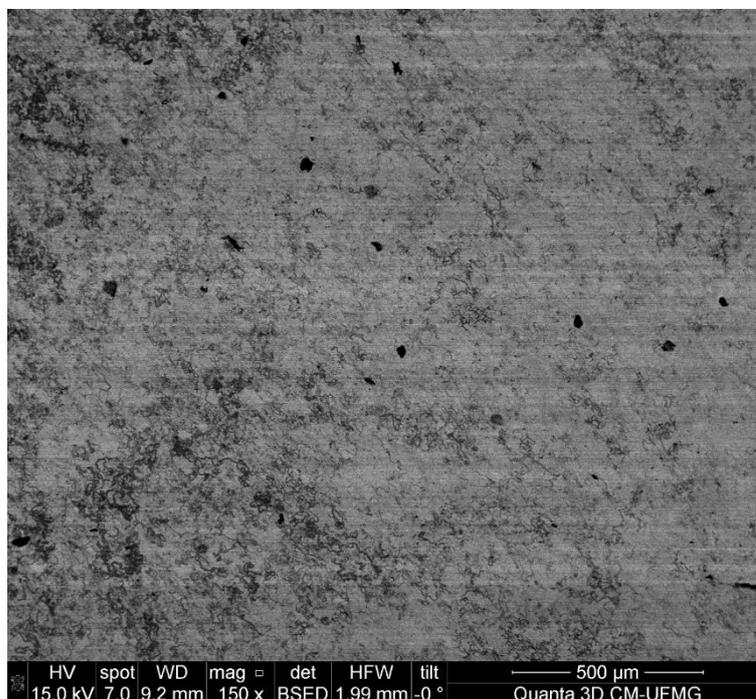


Figura A29 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm
Fonte: Autora (2022)

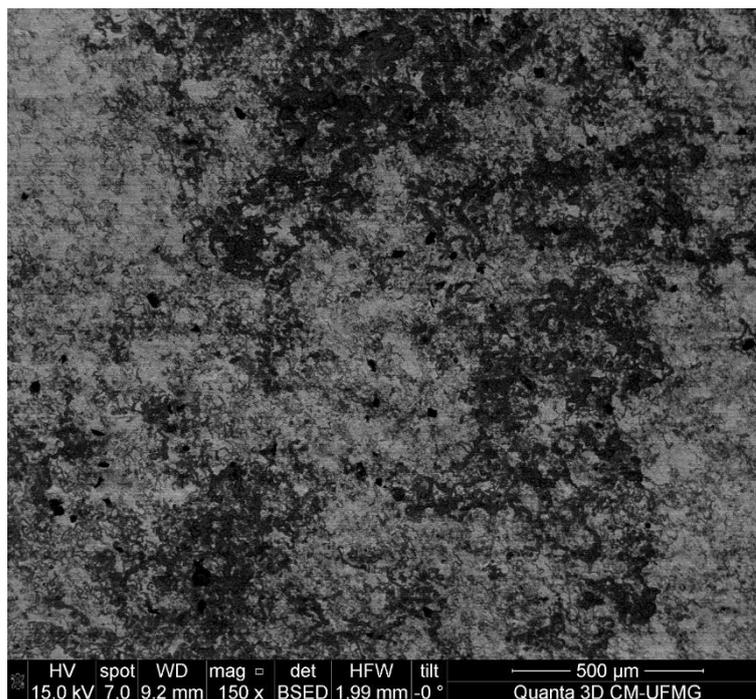


Figura A30 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

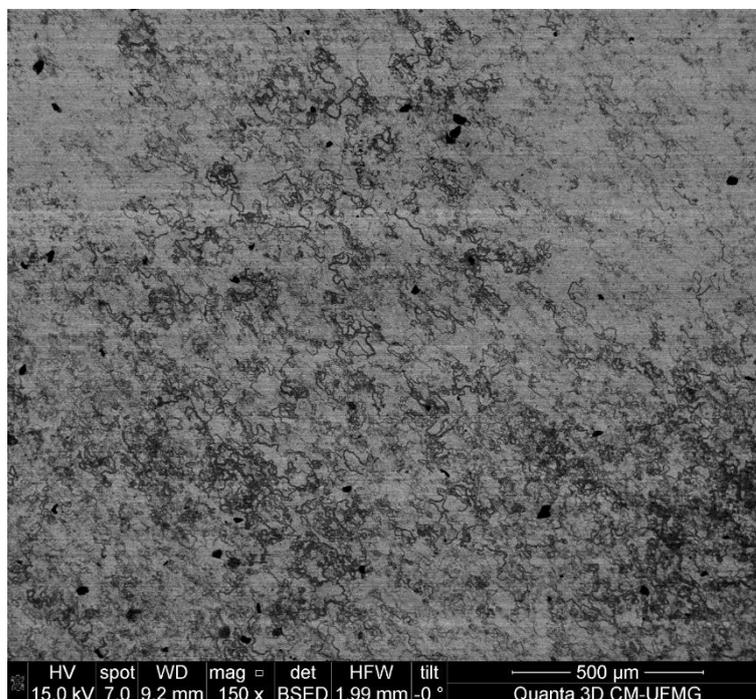


Figura A31 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

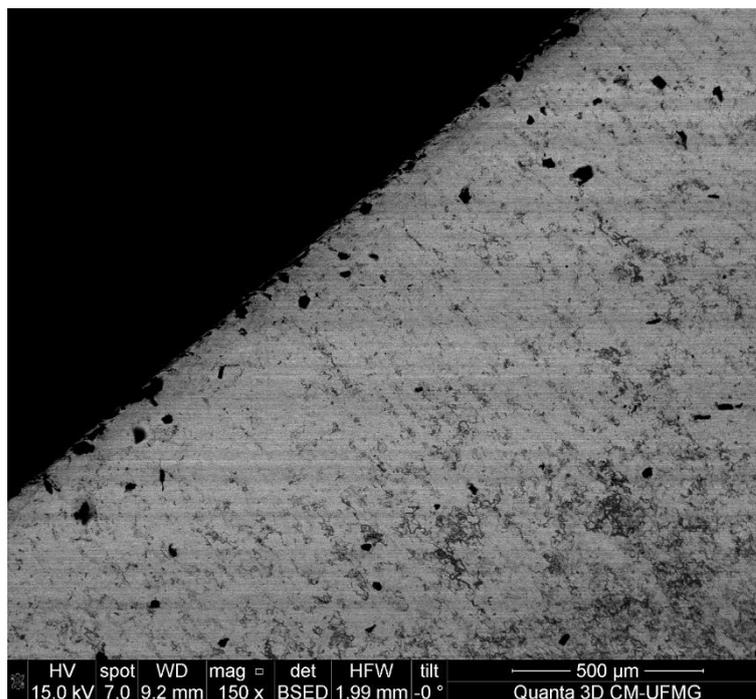


Figura A32 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 500 μm

Fonte: Autora (2022)

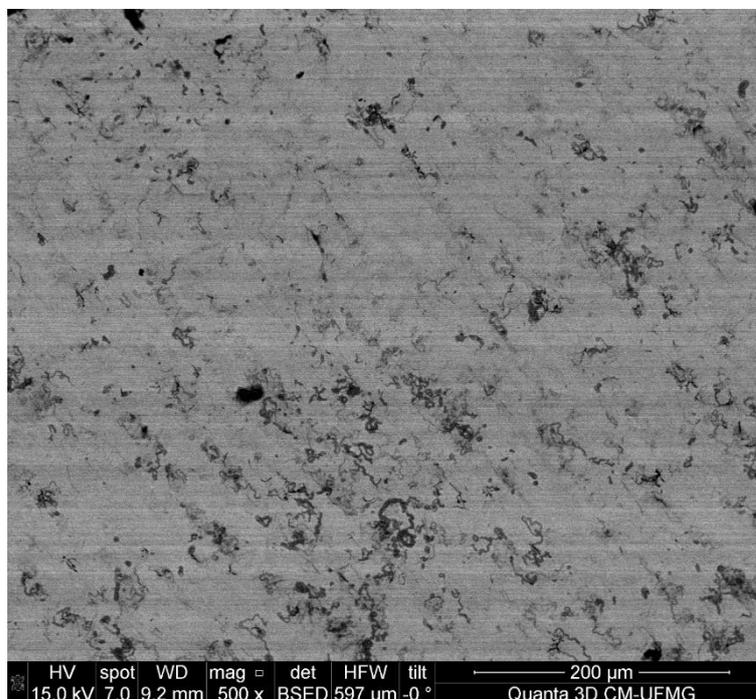


Figura A33 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 200 μm

Fonte: Autora (2022)

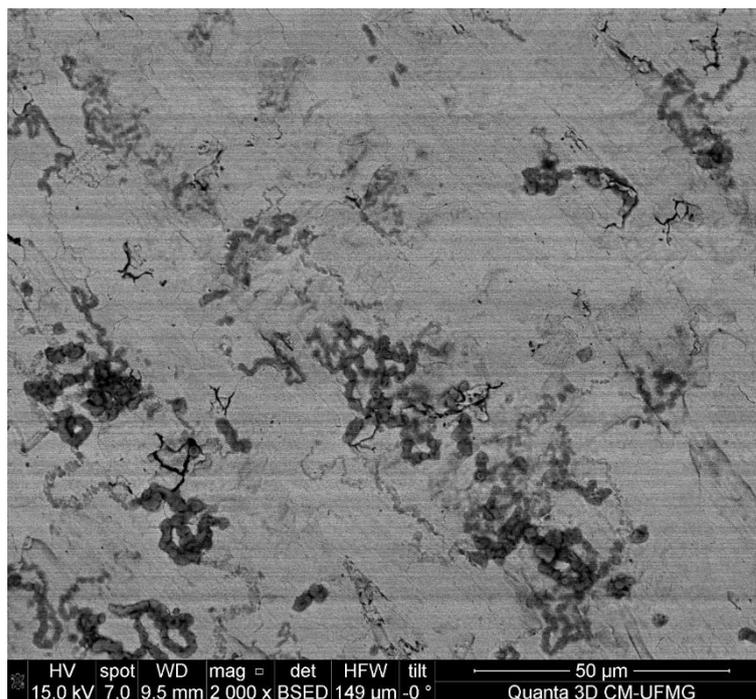


Figura A34 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 50 μm

Fonte: Autora (2022)

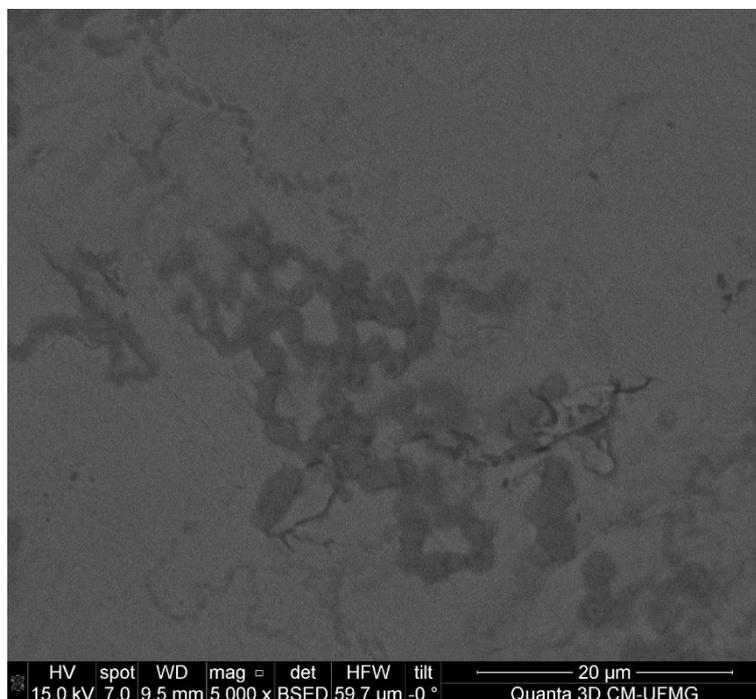


Figura A35 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

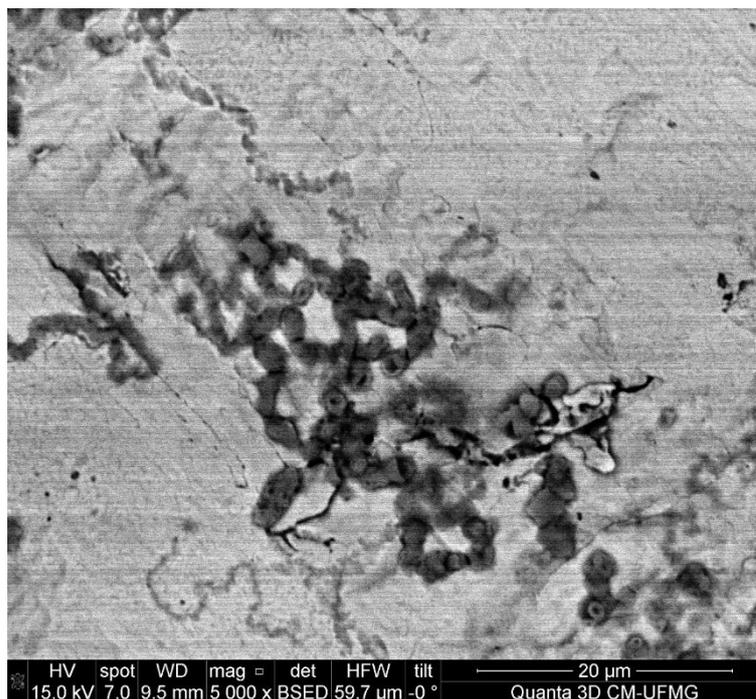


Figura A36 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 20 μm

Fonte: Autora (2022)

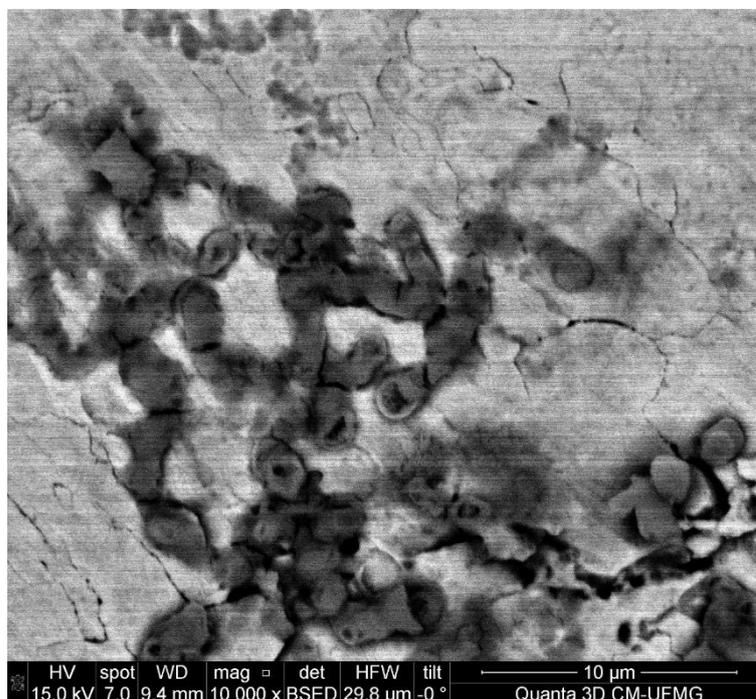


Figura A37 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 10 μm

Fonte: Autora (2022)

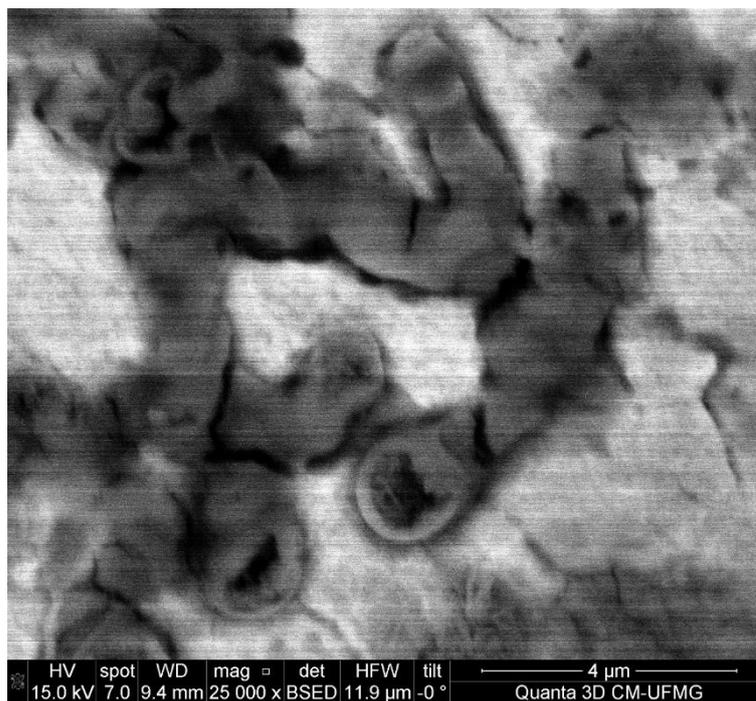


Figura A38 - Imagem de MEV, obtida captando elétrons retroespalhados, da amostra de aço galvanizado imersa por 2 h em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, a 25 °C, com inibidor de corrosão na concentração de 1,77 g/L. Escala 4 μm

Fonte: Autora (2022)