



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ**

IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

ALINE SANTOS LIMA

**AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE *MORINDA CITRIFOLIA L.* COMO INIBIDOR
DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A178 EM MEIOS ÁCIDOS**

MARACANAÚ

2020

ALINE SANTOS LIMA

**AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE *MORINDA CITRIFOLIA L.* COMO INIBIDOR
DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A178 EM MEIOS ÁCIDOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Mecânica Aplicada ao Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

MARACANAÚ

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732a Lima, Aline Santos.

Avaliação do Extrato de *Morinda Citrifolia* L. como Inibidor de Corrosão do Aço Carbono
ASTM A178 em Meios Ácidos / Aline Santos Lima. - 2020.
81 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus
Maracanaú, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

1. Corrosão. 2. Inibidor de Corrosão. 3. Aço Carbono. 4. *Morinda Citrifolia*. 5. Noni. I. Título.

CDD 620.91

ALINE SANTOS LIMA

AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE MORINDA CITRIFOLIA L. COMO INIBIDOR
DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A178 EM MEIOS ÁCIDOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Marcelo Monteiro Valente Parente (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Men de Sá Moreira de Souza Filho

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE

João Carlos da Costa Assunção

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE

AGRADECIMENTOS

À Deus, por minha vida e por me dar força e coragem para superar obstáculos para que eu possa sempre ir em busca dos meus objetivos.

À minha família e ao meu noivo pelo incentivo, apoio e compreensão. Obrigada por me suportarem nos meus dias de estresse e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente, pelos ensinamentos, orientação, amizade e disponibilidade.

À Embrapa Agroindústria Tropical, em especial ao prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho por todo o incentivo, dedicação e carinho, bem como pela excelente infraestrutura disponibilizada para a realização de análises essenciais a esta pesquisa.

Aos Professores Bruno César e João Carlos, por abrirem as portas do Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA) para a realização de alguns ensaios e preparo de soluções necessárias no desenvolvimento deste trabalho.

À todos os bolsistas do LTPA, em especial aos discentes Edmilson, Leonardo e Diego por toda a ajuda durante a realização dos experimentos.

À todos do Laboratório de Inspeção e Análise de Falhas (LIAF) do IFCE Campus Maracanaú, em especial aos discentes João Mendonça, Caio e Camila por toda a ajuda no preparo dos corpos de prova.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da UFC, em especial ao prof. Dr. Walney Silva Araujo e a Eng^a Úrsula Cid, por toda a contribuição na realização dos ensaios eletroquímicos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) e a todo o seu corpo docente.

Aos meus amigos do PPGER em especial, Marcelo Freire, por todo o apoio, amizade e ajuda na concretização deste trabalho.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram com a realização deste sonho, por meio de ensinamentos e principalmente pela preciosa amizade. Muito obrigada!

“Um fracasso é uma oportunidade para
recomeçar uma tentativa com mais
sabedoria”.

Henry Ford

RESUMO

A corrosão de um material devido à sua interação com o meio ambiente representa um elevado custo para o setor produtivo e para a sociedade como um todo. Prevenir ou minimizar o processo corrosivo tem se tornado um grande desafio para a ciência ao longo dos anos. A utilização de inibidores é um dos métodos mais empregados para a proteção contra a corrosão em metais. Porém, muitos dos inibidores comercializados causam grandes impactos ambientais por apresentarem substâncias tóxicas em sua composição. Atualmente, várias substâncias naturais vêm sendo testadas como potenciais inibidores do processo corrosivo. Os chamados inibidores verdes ou ecológicos podem ser obtidos a partir de extratos de plantas e apresentam características como baixo custo, biodegradabilidade, atóxicos, fácil aquisição, entre outras vantagens. Estudos realizados nos últimos anos relatam que muitos vegetais apresentam em sua composição substâncias com ação antioxidante como os flavonóides. Neste sentido, o presente trabalho avaliou um extrato aquoso de sementes da planta noni, como inibidor de corrosão do aço carbono ASTM A178 em meios ácidos de HCl e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, também foi utilizado para fins de comparação o inibidor comercial benzotriazol. A caracterização química do extrato de noni por cromatografia UPLC-QTOF-MSE permitiu a identificação de 9 compostos químicos, de diferentes classes orgânicas. Foi realizada a caracterização térmica do extrato obtido por DSC e TGA. O extrato obtido apresentou um poder antioxidante (IC₅₀), avaliado pelo método do radical DDPH, igual a 6,17.10⁵ µg.L⁻¹. Foi avaliada a eficiência de inibição, com tempos de imersão variando de 0 h até 168 h, utilizando-se técnicas eletroquímicas (potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica) e a técnica gravimétrica de perda de massa. Os resultados mais significativos para os testes de perda de massa foram obtidos para os tempos de imersão iguais a 24h, nos quais o extrato apresentou eficiência de inibição igual a, aproximadamente, 90% em HCl e de 60% em H₂SO₄, ambos na concentração de 0,1 mol.L⁻¹. Os ensaios de impedância corroboraram com estes resultados ratificando que o extrato aquoso de sementes de noni pode ser considerado um bom inibidor de corrosão para o aço carbono ASTM A178 em meios ácidos.

Palavras – chave: Corrosão. Inibidor de corrosão. Aço carbono. Morinda Citrifolia. Noni.

ABSTRACT

Corrosion of material due to its interaction with the environment represents a great costs for the productive sector and for society as a whole. Preventing or reducing the corrosive process has become a major challenge for science over the years. The use of inhibitors is one of the most used methods for protection against corrosion in metals. However, many of the commercial inhibitors cause great environmental impacts because they have toxic substances in their composition. Currently, several natural substances are being tested as inhibitors of the corrosive process. Green or eco-friendly inhibitor can be obtained from plant extracts and have features such as low cost, biodegradability, non-toxic, easy to obtain, among other advantages. Studies carried out in recent years related to many vegetables that present their composition with antioxidant action such as flavonoids. In this sense, the present work uses a aqueous seed extract from the *Morinda Citrifolia* plant, as a corrosion inhibitor of ASTM A178 carbon steel in the HCl and H₂SO₄ 0.1 mol.L⁻¹, it was also used, in order to compare, commercial inhibitor benzotriazole. The chemical characterization of noni's extract by chromatography UPLC-QTOF-MSE allowed the identification of 9 chemical compounds, from different organic classes. A thermal characterization of extraction controlled by DSC and TGA was performed. The selected extract has an antioxidant activity (IC₅₀), assay based by DPPH method, equal to 6,17.10⁵ µg.L⁻¹. The inhibition efficiency was evaluated, with immersion times from 0 to 168 h, using electrochemical techniques (open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy) and a gravimetric technique: weight loss. The highest results for the weight loss tests were detected at immersion times equal to 24h, in which the extract showed an inhibition equal to approximately 90% in HCl and 60% in H₂SO₄, both at 0.1 mol.L⁻¹. The impedance tests corroborate these results, which confirm that the aqueous seed extract can be considered a good corrosion inhibitor for ASTM A178 carbon steel in the means used.

Keywords: Corrosion. Corrosion inhibitor. Carbon steel. *Morinda Citrifolia*. Noni.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Produção de aço bruto na América Latina.....	21
Figura 02 - Diagrama de polarização: ação do inibidor anódico (a) com inibidor; (b) sem inibidor.....	24
Figura 03 - Diagrama de polarização: ação do inibidor catódico. (a) com inibidor; (b) sem inibidor	25
Figura 04 - Estrutura do benzotriazol (BTA)	28
Figura 05 - Forma comercial do benzotriazol (BTA).....	29
Figura 06 - Fruto, folha e semente de noni.....	32
Figura 07 - Sementes de noni a) antes da moagem; b) após a moagem	35
Figura 08 - Reator utilizado para obtenção do extrato de noni	36
Figura 09 - Eletrodo de trabalho.....	44
Figura 10 - Corpo de prova utilizado no ensaio de perda de massa	45
Figura 11 - Ensaio de Perda de Massa.....	47
Figura 12 - Sistema convencional composto por três eletrodos, utilizado para os ensaios eletroquímicos.	50
Figura 13 - Cromatogramas do extrato aquoso de <i>Morinda Citrifolia</i> nos modos negativo (A) e positivo (B).	53
Figura 14 - Estruturas químicas dos compostos identificados.	53
Figura 15 - Análise de FTIR para o extrato aquoso de sementes de <i>Morinda Citrifolia</i> L.	57
Figura 16 - TGA do extrato aquoso de <i>Morinda Citrifolia</i> L.....	58
Figura 17 - Curva de DSC do extrato aquoso da semente de <i>Morinda citrifolia</i> L.....	59

Figura 18 - Análise do poder antioxidante do extrato de sementes de noni pelo método do radical livre DPPH.....	60
Figura 19 - Média das Perdas de Massa Relativa das amostras na ausência e na presença dos inibidores em (a) HCl 0,1 mol.L ⁻¹ e (b) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	62
Figura 20 - Taxa de Corrosão das amostras de aço ASTM A178 na ausência e na presença dos inibidores em (a) HCl 0,1 mol.L ⁻¹ e (b) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ ..	63
Figura 21 - Diagramas de Nyquist para o aço carbono ASTM A178 em HCl 0,1 mol.L ⁻¹ (a) na ausência de inibidor (b) na presença do inibidor noni (c) na presença do inibidor BTA.	64
Figura 22 - Diagramas de Nyquist para o aço carbono ASTM A178 em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ (a) na ausência de inibidor (b) na presença do inibidor noni (c) na presença do inibidor comercial BTA.....	66
Figura 23 – Curvas de resistência à transferência de carga (R _{ct}) <i>versus</i> o tempo obtidas para o aço carbono ASTM A178 em (a) HCl 0,1 mol.L ⁻¹ (b) H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	69
Figura 24 – Curvas de capacitância da dupla camada (C _{dl}) <i>versus</i> o tempo obtidas para o aço carbono ASTM A178 em (a) HCl 0,1 mol.L ⁻¹ (b) H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição Química do aço carbono ASTM A-178 utilizado	43
Tabela 02 - Valores da constante de corrosão (K).....	48
Tabela 03 - Identificação parcial dos metabólitos secundários presentes no extrato aquoso de Morinda citrifolia.....	54
Tabela 04 – Turbidez da solução de extrato aquoso de noni em ácido clorídrico 0,1 mol.L ⁻¹	61
Tabela 05 – Avaliação do pH das soluções estudadas	61
Tabela 06 - Parâmetros de perda de massa para o aço carbono ASTM A178 imerso em HCl 0,1 mol.L ⁻¹ em função do tempo de imersão.	64
Tabela 07 - Parâmetros de perda de massa para o aço carbono ASTM A178 imerso em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em função do tempo de imersão.	64
Tabela 08- Parâmetros de impedância para o aço carbono ASTM A178 imerso em HCl 0,1 mol.L ⁻¹ em função do tempo.....	67
Tabela 09 - Parâmetros de impedância para o aço carbono ASTM A178 imerso em H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em função do tempo.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BTA	Inibidor Comercial Benzotriazol
DMSO	Dimetilsulfóxido ou Sulfóxido de dimetilo
DPPH	2,2 – difenil – 1 – picrilhidrazilo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ESI	Ionização por Eletropulverização
ESMC	Extrato Aquoso de Sementes de <i>Morinda Citrifolia</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
IC ₅₀	Metade da concentração inibitória máxima
IE	Eficiência do inibidor
MS	Espectrometria de Massa
OCP	Potencial de Circuito Aberto
pH	Potencial Hidrogeniônico
QTOF	Analisador de Massas de Alta Resolução, Quadrupolo / Tempo de voo
TGA	Análise Termogravimétrica
UPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência
UV – VIS	Ultra violeta – Visível

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2.	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos.....	18
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Corrosão	19
2.1.2	Corrosão em Aço Carbono	21
2.2	Inibidores de Corrosão	23
2.2.1	Classificação de Inibidores Quanto ao Mecanismo de Proteção.....	24
2.2.1.1	Inibidores Anódicos	24
2.2.1.2	Inibidores Catódicos.....	25
2.2.1.3	Inibidores Mistos ou por Adsorção	26
2.2.2	Classificação de Inibidores Quanto à sua Natureza Química	26
2.2.2.1	Inibidores Inorgânicos.....	26
2.2.2.2	Inibidores Orgânicos	27
2.2.2.2.1	Inibidores Orgânicos Sintéticos: Benzotriazol	28
2.2.2.2.2	Inibidores Orgânicos Naturais ou Inibidores Verdes	30
2.3	<i>Morinda Citrifolia L.</i>.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3. 1	Obtenção e Preparo da Matéria Prima	35

3.2	Obtenção dos Extratos Oleoso e Aquoso de Noni.....	35
3.3	Caracterização Química e Térmica do Extrato Aquoso de Noni.....	37
3.3.1	Análise Cromatográfica por UPLC – QTOF-MSE.....	37
3.3.1.1	Condições Cromatográficas	37
3.3.1.2	Condições da Espectroscopia de Massa e Identificação de Metabólitos.....	38
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	39
3.3.3	Análises Térmicas.....	39
3.3.3.1	Análise Termogravimétrica	39
3.3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	40
3.4	Avaliação da Atividade Antioxidante pelo Método do Radical Livre	40
3.5	Preparo das Soluções de Extratos de Semente de <i>Morinda Citrifolia</i> L. ...	42
3.6	Seleção e Preparo dos Corpos de Prova	43
3.6.1	Aço Selecionado	43
3.6.2	Preparo dos Corpos de Prova.....	43
3.6.2.1	Corpos de Prova a Serem Utilizados nos Ensaios Eletroquímicos	44
3.6.2.2	Corpos de Prova a Serem Utilizados nos Ensaios de Perda de Massa	45
3.7	Ensaio de Perda de Massa	46
3.8	Ensaios Eletroquímicos.....	49
3.8.1	Ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP)	50
3.8.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Análise Cromatográfica por UPLC – QTOF-MSE.....	52
4.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	56

4.3	Análise Termogravimétrica	58
4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	59
4.5	Avaliação da Atividade Antioxidante das Sementes de Noni pelo Método do Radical Livre DPPH.....	60
4.6	Análises de Solubilidade e pH das Soluções de Inibidores	61
4.7	Ensaio de Perda de Massa.....	62
4.8	Ensaio Eletroquímico	65
5.	CONCLUSÕES	69
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	ANEXO A: CERTIFICADO DO AÇO ASTM A178.....	81

1 INTRODUÇÃO

O aço é o material mais empregado nos segmentos de bens de produção e por isso assume grande importância na sociedade (DIAS *et. al.*, 2017). O processo de produção do aço requer um elevado consumo de matérias-primas, insumos e de energia, além de gerar uma grande emissão de gás carbônico (CO₂) na etapa de redução do ferro (CNI, 2017).

Determinados fatores tais como: reatividade dos metais, presença de impurezas, pH das soluções, e temperaturas, bem como algumas práticas industriais (*e.g.* limpeza ácida e decapagem) facilitam a corrosão dos metais (UMOREN *et. al.*, 2019).

A corrosão ou deterioração de um material metálico devido a sua interação com o meio ambiente tem um grande impacto econômico e ambiental, representando grandes gastos para muitas indústrias, como a química, petrolífera e naval, tornando necessário estudos constantes visando seu controle (OLIVEIRA; ALVES; CARDOSO, 2013).

De acordo com a WCO - World Corrosion Organization (2017) a corrosão gera um custo anual estimado de US\$ 2,5 trilhões no mundo, o que corresponde a uma média de 3 a 4% do PIB dos países industrializados. No Brasil, o impacto da corrosão na economia equivale a 4% do PIB do país. De acordo com ICZ (2013) estima-se que poderia-se economizar cerca de 25% destes custos com a utilização de medidas economicamente viáveis para prevenção da corrosão. Portanto, tentar evitar ou minimizar os efeitos corrosivos além de impactar diretamente nos custos, contribui com a redução dos impactos ambientais oriundos do processo.

Dentre os vários métodos para prevenir e controlar os processos corrosivos, o uso de inibidores de corrosão é um dos mais adotados. Os inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou minimizam o desenvolvimento das reações de corrosão (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2015).

No mercado mundial existem vários inibidores sendo comercializados. Entretanto, apesar de eficientes, esses materiais são normalmente substâncias tóxicas ao

meio ambiente, despertando o interesse pela identificação de novos produtos ambientalmente seguros (BROINIZI *et. al.*, 2007).

Desta forma, inibidores obtidos a partir de vegetais surgem como alternativas promissoras, por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, baixo custo e, especialmente, por não conterem metais pesados. (FELIPE *et. al.*, 2013). Estes materiais são conhecidos como inibidores verdes ou ecológicos.

A eficiência dos extratos vegetais é, normalmente, atribuída à sua complexa composição, pois os mesmos contêm diversos compostos que apresentam características estruturais para atuarem como inibidores de corrosão, tais como taninos, flavonoides, ácidos fenólicos, alcaloides, hidratos de carbono, aminoácidos e proteínas, bem como seus produtos de hidrólise (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2015). O mecanismo de inibição, da maioria desses extratos, ocorre via fisissorção ou quimissorção na interface metal-solução (FINSGAR; JACKSON, 2014).

Extratos de diferentes partes da planta *Morinda Citrifolia L.*, conhecida popularmente como noni, apresentou positividade para diferentes grupos funcionais e compostos químicos reportados na literatura com elevada capacidade antioxidante.

Devido a vasta aplicação do noni para fins medicinais, em diversas partes do mundo, têm-se gerado uma grande quantidade de sementes deste fruto. Como as sementes de noni atualmente não possuem aplicação comercial, elas são descartadas como resíduos. Estas sementes representam cerca de 2,5% do peso total do fruto (SAMPAIO *et. al.*, 2015) o que gera uma quantidade significativa de rejeito durante o processamento do fruto para a obtenção de suco, principal produto comercializado a partir do noni. A possibilidade de se utilizar resíduos industriais como inibidores de corrosão é bastante interessante.

Visando contribuir com a obtenção de inibidores de corrosão ecologicamente corretos, este estudo tem como finalidade avaliar um extrato aquoso obtido a partir de sementes de *Morinda Citrifolia L.* como potencial matéria ativa para a formulação de um inibidor de corrosão para aço carbono ASTM A178 em meios ácidos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os elevados gastos associados a perdas e manutenções de equipamentos e produtos industriais por corrosão química ou eletroquímica demonstram um grande interesse tecnológico para a análise e minimização da degradação de materiais metálicos decorrentes de processos corrosivos, tornando necessários estudos constantes visando seu controle (DIAS *et. al.*, 2017). Aerogeradores, placas fotovoltaicas e coletores solares térmicos são exemplos de equipamentos suscetíveis à corrosão devido à diversos fatores e que exigem uma manutenção periódica.

O uso de inibidores de corrosão tem sido um dos principais métodos utilizados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2015). A maioria dos inibidores sintéticos, atualmente comercializados, apresenta em sua composição substâncias que podem causar prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente (FADARE; OKORONKWO; OLASEHINDE, 2016), por exemplo, devido à sua toxidez.

Atualmente existe uma preocupação no sentido de tentar minimizar a utilização de produtos tóxicos ao ambiente, evitando assim futuros impactos ambientais (OLIVEIRA; ALVES; CARDOSO, 2013). O uso de inibidores naturais, obtidos a partir de extratos de plantas ou de materiais biodegradáveis, como agentes anticorrosivos têm se apresentado como uma alternativa aos inibidores sintéticos, pois podem ser considerados ambientalmente corretos.

A presença de vários compostos químicos de elevado poder antioxidante já identificados em extratos da planta *Morinda citrifolia L.* indica que a mesma possa agir como um bom agente inibidor de corrosão. Aliado a este fato, temos o interesse crescente sobre a transformação e utilização de resíduos de alimentos, biomassa, para favorecer o aumento dos recursos disponíveis.

Diante o exposto, este estudo visa a utilização de sementes de *Morinda Citrifolia L.* como inibidor de aço carbono ASTM A 178 em meios ácidos. É importante ressaltar que estas sementes ainda não foram exploradas com esta finalidade.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo avaliar um extrato aquoso de sementes da planta *Morinda Citrifolia L.* como inibidores da corrosão do aço carbono ASTM A178 em solução ácidas de HCl 0,1 mol. L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e comparar os resultados obtidos com o inibidor comercial benzotriazol.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de um extrato aquoso de sementes de *Morinda Citrifolia L.* (ESMC);
- Caracterização química e térmica do ESMC a partir de técnicas como: cromatografia, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial;
- Determinação do poder antioxidante do extrato obtido;
- Preparo de soluções de ESMC para serem utilizadas como inibidor de corrosão em corpos de prova de aço carbono ASTM A178 em HCl 0,1 mol. L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹;
- Análise do poder anticorrosivo do extrato aquoso de sementes de *Morinda Citrifolia* , por meio da técnica de perda de massa, em HCl 0,1 mol. L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹;
- Avaliação da eficiência de inibição do ESMC em HCl 0,1 mol. L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, por meio dos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica;
- Comparar os resultados obtidos para o ESMC nos ensaios de perda de massa e testes eletroquímicos com um inibidor comercial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CORROSÃO

A corrosão é um processo resultante da ação química ou eletroquímica do meio sobre um material, podendo ainda estar aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). De acordo com a definição da IUPAC (2019), a corrosão é uma reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica, polímeros) com seu meio que resulta no consumo ou na dissolução do material.

A corrosão pode ser classificada em relação ao meio em que ocorre ou em relação à sua morfologia. A classificação conforme a morfologia é mais interessante quando se pretende avaliar os danos causados pela corrosão, auxiliando no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção (GENTIL, 2011).

A classificação em relação ao meio é útil no estudo dos mecanismos de ataque, pois o conhecimento dos mecanismos ajuda no controle das reações envolvidas no processo de corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014).

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão: corrosão eletroquímica e corrosão química (NUNES, 2007).

No mecanismo de corrosão química há ataque de um agente químico diretamente sobre o material metálico ou não metálico. Não havendo a geração, portanto, de uma corrente elétrica (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014).

No mecanismo eletroquímico ocorrem reações químicas que envolvem a transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito (GENTIL, 2011), aparecendo por tanto uma pilha de corrosão. Denominamos o metal de eletrodo e o meio em que a reação está ocorrendo é denominado de eletrólito. As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução (NUNES, 2007), representadas a seguir:

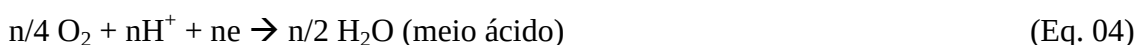


Reações catódicas:

Redução do íon H^{+} (meio ácido):



Redução do oxigênio:



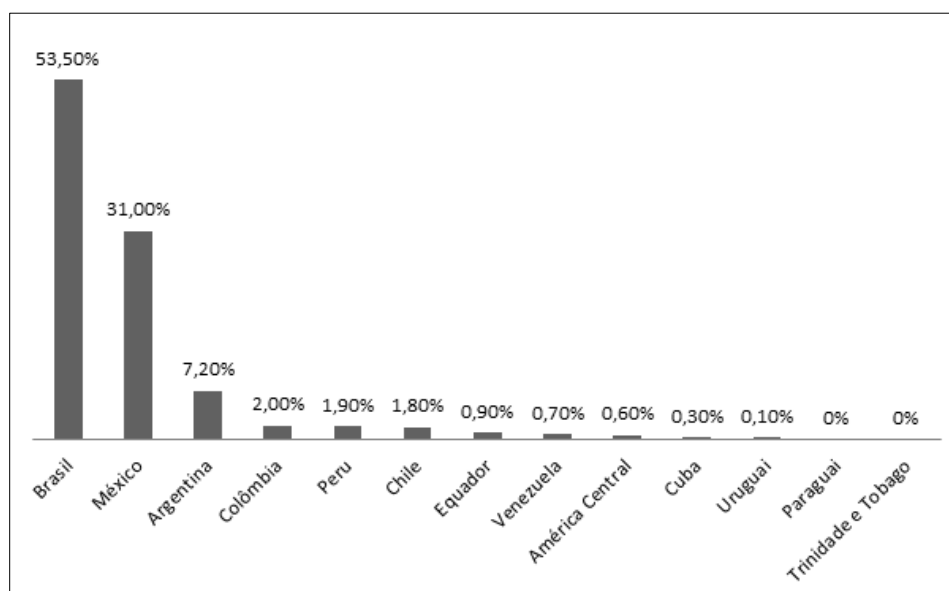
Os produtos de corrosão nos processos eletroquímicos são, em geral, resultantes da formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. Sendo, portanto, na grande maioria dos casos, hidróxido do metal corroído, ou óxido hidratado do metal (NUNES, 2007). Esses produtos insolúveis ocorrem no caso de meios neutros ou básicos, quando o meio é ácido ocorre a formação de sais solúveis, como cloretos e sulfatos, se os ácidos forem clorídrico e sulfúrico, respectivamente (GENTIL, 2011).

A maior relevância em se estudar os fenômenos da corrosão é que os processos corrosivos representam um grave problema para a indústria, pois além dos custos diretos como a substituição do metal corroído, devem-se considerar os custos indiretos decorrentes deste processo, como os impactos ambientais gerados. Segundo Tinoco (2018), estima-se que mais de 30% do aço produzido no mundo é utilizada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão.

2.1.2 CORROSÃO EM AÇO CARBONO

Segundo dados divulgados pelo Instituto Aço Brasil (2018), em 2017 o parque produtor brasileiro de aço era composto por 29 usinas que produziram no total 34,4 milhões de toneladas de aço bruto naquele ano, o que colocou o país como o 9º maior produtor mundial deste material. O Brasil é o maior produtor de aço da América Latina, sendo responsável por, aproximadamente, 53,5% do total produzido na região em 2017 (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018), como pode ser observado na Figura 01.

Figura 01 - Produção de aço bruto na América Latina



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2018).

Os aços podem ser classificados de acordo com diferentes critérios como: composição química, microestrutura, aplicação, dentre outros. Existem instituições normativas (*e.g.* ABNT, AISI, ASTM) que estabelecem os critérios de designação para os diversos tipos de aço utilizados na indústria.

Os aços carbonos são ligas compostas, em sua maioria, por ferro (mais de 97%), teor de carbono inferior a 2% e alguns elementos residuais em teores muito reduzidos como silício, fósforo, enxofre, dentre outros (NUNES, 2007). O aço carbono é de grande utilização principalmente devido a sua grande empregabilidade e por ser uma das ligas mais comuns e baratas existentes (FERNANDES, 2016).

Apesar de ser extremamente utilizado pelas indústrias, o aço carbono não possui grande resistência à corrosão, devido à ausência, ou baixíssima presença, de elementos de liga como, por exemplo, o Níquel e Cromo (FERNANDES, 2016).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão, o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, estima-se que cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (FRAUCHES-SANTOS *et. al.* 2014).

Os problemas de corrosão surgem como um resultado da interação da solução aquosa com o aço carbono, especialmente durante o processo de decapagem (GROSSER, 2015). É corriqueira a utilização de soluções ácidas quando se deseja remover sujidades tais como óxidos e sais metálicos (carepas), aderidas fortemente às superfícies metálicas, sendo esse processo industrial denominado de decapagem ácida. Como exemplo de aplicação desta técnica podemos citar a limpeza química realizada em caldeiras, com o objetivo de remover incrustações de cálcio e magnésio, formadas nas paredes internas das tubulações (COSTA, 2017).

Várias soluções ácidas são utilizadas como banhos decapantes, sendo mais comumente empregadas as soluções de: ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico e fluorídrico. As condições operacionais mais usuais em limpeza química ácida são feitas, em geral, em temperaturas em torno de 50°C a 60°C e o tempo pode variar para valores maiores ou menores do que 72 horas, dependendo da quantidade de incrustação (GENTIL, 2011).

Os processos eletroquímicos envolvendo o aço carbono, em soluções ácidas, podem ser representados por uma reação anódica de dissolução (Eq. 05) e uma reação catódica correspondente (Eq. 06) (GROSSER, 2015).



Como os ácidos residuais, após a decapagem, podem corroer o material metálico, costuma-se adicionar inibidores de corrosão às soluções dos ácidos para evitar o ataque ao aço carbono, após solubilizar o carbonato (GENTIL, 2011).

2.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas ao meio corrosivo em pequenas concentrações, diminuem a sua agressividade ou até mesmo impedem a reação do metal com o meio e dessa forma reduzem a taxa de corrosão do material devido à inibição das reações anódica e/ou catódica, minimizando a taxa de difusão dos reagentes para a superfície do metal (DIAS *et. al.*, 2017).

A utilização de inibidores de corrosão é um dos principais métodos adotados pela indústria para reduzir as taxas de corrosão (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2015), visando à preservação e aumento da vida útil de equipamentos e peças metálicas. Estas substâncias são adicionadas a muitos sistemas, como por exemplo, sistemas de resfriamento, unidades de refinaria de petróleo, banhos de decapagem ácida e unidades de produção de gás (ALENCAR *et. al.*, 2013), podendo atuar tanto no início dos processos, visando a prevenção, quanto no período de propagação, reduzindo a taxa de corrosão (ORMELLESE *et al.*, 2009).

A inibição da corrosão é resultado da atuação de um ou mais dos três mecanismos gerais: adsorção do inibidor sobre a superfície metálica formando uma película protetora fina; formação de uma película de óxido protetor do metal base; ou inibidor pode reagir com um componente potencialmente corrosivo, presente no meio aquoso (RAMANATHAN, 1988). A ação inibidora da maioria dos inibidores verdes ocorre por adsorção (SOUZA, SPINELLI, 2009).

Os compostos químicos que podem ser utilizados para esta finalidade devem apresentar alguns requisitos relativos à estrutura e comportamento químico (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014). Os critérios básicos para a seleção de inibidores são: ser compatível com o processo, ser solúvel e estável (incluindo temperatura e pressão), não deve formar resíduo ou espuma, não deve ser poluente e tóxico, deve ter um custo baixo, inclusive de despejo (NUNES, 2007).

Os inibidores podem ser divididos em inorgânicos ou orgânicos, de acordo com sua natureza química; ou baseado em seu mecanismo de proteção, podendo ser anódico, catódico, misto ou por adsorção (FERNANDES, 2016).

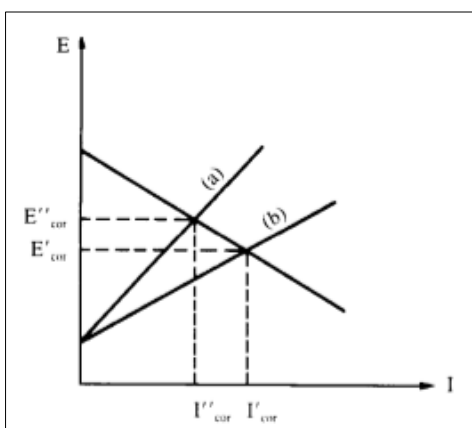
2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DE INIBIDORES QUANTO AO MECANISMO DE PROTEÇÃO

2.2.1.1 INIBIDORES ANÓDICOS

Os inibidores anódicos são compostos que atuam retardando ou mesmo impedindo a reação anódica. Eles reagem com o produto de corrosão inicialmente formado, produzindo um filme aderente e insolúvel na superfície metálica (GENTIL, 2011) ocasionando uma polarização anódica.

Estes inibidores são também chamados de passivadores, pois eles reduzem a densidade de corrente e aumentam o potencial de corrosão, como pode ser observado na Figura 02, tornando o metal mais nobre e causando uma polarização anódica. Alguns exemplos de inibidores anódicos são hidróxidos, fosfatos, carbonatos, silicatos, nitrito de sódio e cromatos de potássio e sódio.

Figura 02 - Diagrama de polarização: ação do inibidor anódico. (a) com inibidor; (b) sem inibidor.



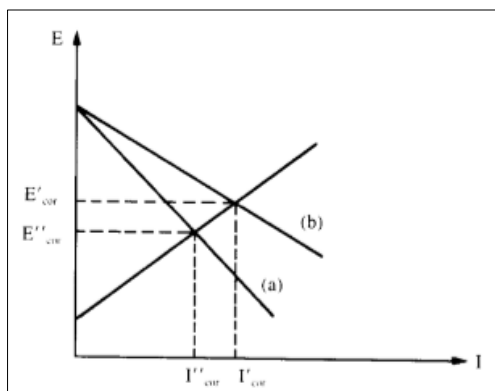
Fonte: GENTIL (2011).

2.2.1.2 INIBIDORES CATÓDICOS

Os inibidores catódicos atuam diminuindo ou mesmo impedindo as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, formando produtos insolúveis nas áreas catódicas (GENTIL, 2011). Podemos citar como exemplos de inibidores catódicos: sulfatos de zinco, magnésio ou níquel.

Os protetores catódicos agem, portanto, neutralizando a corrosão através do deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos, aumentando o pH do meio, diminuindo a solubilidade do íon ferroso (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014) e produzindo, portanto, uma polarização catódica. O deslocamento do potencial de corrosão devido a adição do inibidor catódico pode ser observado na Figura 03.

Figura 03 - Diagrama de polarização: ação do inibidor catódico. (a) com inibidor; (b) sem inibidor.



Fonte: GENTIL (2011).

2.2.1.3 INIBIDORES MISTOS OU POR ADSORÇÃO

Esses inibidores são compostos que têm a capacidade de serem adsorvidos, formando um filme muito fino e protetor sob a superfície metálica, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014), interferindo assim nas reações eletroquímicas. Como exemplos, temos os sabões de metais pesados e compostos orgânicos com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. O aumento da adsorção na superfície metálica tem sido relacionado com a planaridade das estruturas moleculares e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos (NABI; HUSSAIN, 2012).

Fatores como a velocidade do fluido, concentração, tipo de substrato, tempo de contato com a superfície metálica e temperatura do sistema podem alterar a película de proteção formada (GENTIL, 2011).

2.2.2 CLASSIFICAÇÃO DE INIBIDORES QUANTO À SUA NATUREZA QUÍMICA

2.2.2.1 INIBIDORES INORGÂNICOS

Alguns inibidores de corrosão, principalmente os inorgânicos, tendem a precipitar na superfície metálica, adsorvendo na superfície e impedindo a continuação do processo de corrosão (FERNANDES, 2016). Os inibidores inorgânicos mais utilizados são cromatos, nitratos, silicatos, carbonatos, fosfatos, entre outros (KUSUMASTUTI; PRAMANA; SOEDARSONO, 2017).

Apesar de eficientes no controle da corrosão, muitos inibidores possuem elevado custo, o que torna desvantajoso o seu uso. Além disso, a grande maioria contém metais pesados em sua composição, sendo portanto tóxicos e podendo causar sérios danos ao meio ambiente e aos seres vivos, tornando seu uso questionável. (OLIVEIRA; CARDOSO, 2014).

2.2.2.2 INIBIDORES ORGÂNICOS

A maioria dos inibidores utilizados na indústria é formada por compostos orgânicos (TORRES *et. al.*, 2016), contendo insaturações e/ou grupamentos fortemente polares em sua estrutura com a presença de átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácido (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014). Como por exemplo, pode-se citar aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre (KUSUMASTUTI; PRAMANA; SOEDARSONO, 2017), aldeídos e compostos acetilênicos.

Estes compostos são, em geral, classificados como inibidores de adsorção e normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo à transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica (FRAUCHES-SANTOS *et. al.*, 2014). A função polar é considerada normalmente o centro de quelação no processo de adsorção química (TORRES *et. al.*, 2016). Deste modo, o metal atua como um eletrófilo, enquanto os centros nucleófilos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons disponíveis para serem compartilhados (FRAUCHES-SANTOS *et. al.* 2014).

A partir dos valores de deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}), em relação ao branco, é possível inferir se o inibidor é catódico, anódico ou misto. De acordo com Tronco (2017), se o deslocamento deste potencial for menor que 0,085 V, o comportamento do inibidor é considerado misto.

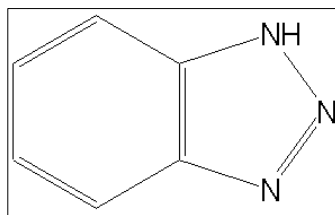
Os inibidores de corrosão podem ainda ser classificados como: Inibidores orgânicos sintéticos ou inibidores orgânicos naturais.

2.2.2.2.1 INIBIDORES ORGÂNICOS SINTÉTICOS: BENZOTRIAZOL

Uma classe de inibidores sintéticos bastante utilizada pela indústria de petróleo é a dos azóis e seus derivados. Os azóis são compostos orgânicos heterocíclicos contendo um átomo de nitrogênio e pelo menos mais um que não seja carbono participando do anel, podendo ser N, O, S (FERNANDES, 2016). Os azóis compreendem os sais de benzotriazol (BTA), tolitriazol e mercaptobenzotiazol (GENTIL, 2011).

O BTA possui a fórmula molecular $C_6H_5N_3$ e apresenta a estrutura mostrada na Figura 04. Os pares de elétrons livres desses heteroátomos fazem com que essas estruturas químicas realizem fortes interações com a superfície metálica, tornando-se ótimas inibidoras (FERNANDES, 2016).

Figura 04 - Estrutura do benzotriazol (BTA).



Fonte: O autor (2020).

De acordo com Cunha (2003), dependendo do pH do meio em que se encontra, o BTA pode se apresentar sob três formas distintas: neutra (BTAH) em soluções neutras e ligeiramente ácidas; catiônica (BTAH²⁺), presente nas soluções ácidas; e a forma aniônica (BTA⁻), presente nas soluções alcalinas.

O BTA é um material sólido, comercializado no formato de flocos de coloração amarelo-claro e inodoro, conforme mostra a Figura 05. Seu peso molecular é igual a 119,12 g.mol⁻¹ e, de acordo com a ficha de informações de segurança de produtos (FISPQ, 2005), a 20°C sua solubilidade em água é de 19 g.L⁻¹ e se decompõe em temperaturas acima de 240°C, sendo quimicamente estável em temperatura ambiente.

Figura 05 – Forma comercial do benzotriazol (BTA).



Fonte: O autor (2020).

O benzotriazol é um inibidor de corrosão amplamente utilizado e eficiente para a proteção do cobre e de suas ligas. Para o cobre e suas ligas, o provável mecanismo de proteção dos azóis é a possível complexação do cobre, formando na sua superfície por adsorção um produto altamente protetor (GENTIL, 2012). Trabalhos recentes mostram boa eficiência do BTA como inibidor de aço carbono (AMINI *et. al.*, 2017; MATHESWARAN, RAMASAMY, 2010; MENNUCCI *et.al.*, 2009; POPOVA, 2007; CUNHA, 2003) em meios ácidos e Fernandes (2016), avaliou em matriz salina.

Cunha (2003) avaliou o efeito do benzotriazol, nas concentrações de 1.10^{-2} mol.L⁻¹ e 1.10^{-3} mol.L⁻¹, como inibidor de corrosão para o aço carbono em ácido sulfúrico, na concentração de 0,5 mol.L⁻¹. Na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹, observou-se uma eficiência de inibição de apenas 50%, aumentando a concentração para 1.10^{-2} mol.L⁻¹, a eficiência aumentou para 96%, para um intervalo de tempo de 6800 segundos.

Fernandes (2016) avaliou a eficiência do BTA nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm e 500 ppm como inibidor de corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3,5%. O autor observou que o aumento da concentração também levou a um aumento da eficiência desse inibidor, tendo esta variado entre 17,2% e 65,8%.

Os inibidores sintéticos, apesar de eficientes apresentam algumas desvantagens como: elevado custo, tempo de processamento e toxicidade (KRISHNAVENI; RAVICHANDRAN, 2014). Atualmente, existe muita controvérsia com relação à toxicidade do benzotriazol (BANCZEK *et. al.*, 2010).

2.2.2.2.2 INIBIDORES ORGÂNICOS NATURAIS OU INIBIDORES VERDES

A busca por inibidores de corrosão mais baratos, de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, atóxicos, com seletividade e sem conterem metais com elevado poder de toxicidade é uma constante (MORAIS *et. al.*, 2017). De modo a atender estas necessidades, uma grande tendência atual é a utilização de inibidores orgânicos naturais, os chamados “inibidores verdes” ou ecológicos, passaram a ser testados como matéria ativa para a formulação de inibidores de corrosão. (OLIVEIRA; CARDOSO, 2014).

Consideram-se inibidores de corrosão verdes os compostos orgânicos naturais, nos quais a maioria apresenta em suas estruturas nitrogênio, enxofre e oxigênio, o que promove uma maior interação com a superfície do metal (MORAIS *et. al.*, 2017).

Ênfase tem sido dada à identificação e purificação de novos compostos com atividade antioxidante, oriundos de fontes naturais, que possam agir sozinhos ou sinergicamente com outros aditivos, como uma forma de prevenir a deterioração oxidativa de alimentos e restringir a utilização dos antioxidantes sintéticos (BROINIZI *et. al.*, 2007).

A imensa biodiversidade brasileira associada a sua atuante atividade agrícola e agroindustrial oferecem ao país oportunidades incomparáveis para agregação de valor. Produtos naturais com reconhecidas atividades antioxidantes são postos como possíveis inibidores de corrosão (MORAIS *et. al.*, 2017).

Extratos de plantas são geralmente pouco dispendiosos e podem ser obtidos por meio de processos simples de extração (TORRES *et. al.*, 2016), sendo a maioria dos inibidores de corrosão verdes obtida a partir de extratos de plantas com os solventes: etanol, metanol ou formaldeído (FERREIRA *et. al.*, 2015).

Pesquisas recentes relatam que a atividade dos inibidores de corrosão em muitos desses extratos pode ser devida à presença de constituintes heterocíclicos como alcaloides, flavonoides, ou, igualmente, à presença de taninos, celulose e compostos policíclicos, que podem levar à formação de um filme sobre a superfície metálica, evitando assim a corrosão (ROCHA; GOMES, 2017).

A eficácia dos inibidores orgânicos depende de suas taxas de adsorção e capacidade de cobertura sobre as superfícies metálicas, onde a adsorção está relacionada à estrutura molecular, carga de superfície do metal e do tipo de eletrólito. Os inibidores devem ser solúveis ou dispersáveis para prevenir a corrosão na presença de água. Caso contrário, eles não têm a capacidade de inibir a corrosão, mesmo se eles possuírem os heteroátomos mencionados acima, podendo até acelerar o processo (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2015).

A planta *Morinda citrifolia* pode se apresentar como um potencial agente inibidor de corrosão, tendo em vista a grande presença, já reportada na literatura, de polifenóis e metabólitos secundários como flavonoides, terpenos entre outros compostos com capacidade oxidante presentes em seus extratos (TRONCO, 2017).

2.3 MORINDA CITRIFOLIA L.

Morinda citrifolia é o nome científico da planta conhecida popularmente por diferentes nomes: no Brasil, no Havaí e em muitos outros países como Noni; na Índia é conhecido como amora indiana, *nuna* ou *ach*; na Malásia é chamado de *mengkudu*; no Sudeste da Ásia como *nhaut*; no Caribe arbusto de analgésico ou fruta de queijo; no Taiti como nono (MIAN-YING *et al.*, 2002; CHAN-BLANCO *et al.*, 2006).

O nome *Morinda citrifolia* é derivado de duas palavras em latim: “morus” referindo-se a amoreira e “indicus” atribuído à indiano (NELSON, 2006). Em relação à sua classificação taxonômica, esta planta pertence ao reino: Plantae, divisão: Magnoliophyta, classe: Magnoliopsida, ordem: Gentianales, família: Rubiaceae, gênero: Morinda, espécie: Morinda citrifolia e nome científico: *Morinda citrifolia* L. (MULLER, 2007).

O noni é uma espécie originária do sudeste da Ásia e difundida pelo homem até as Ilhas da Polinésia Francesa, sendo consumida há mais de 2000 anos (SILVA *et. al.*, 2016). Esta é uma planta perene, resistente e de rápido crescimento nos trópicos, além de produzir frutos o ano inteiro.

É um arbusto com folhas elípticas, pequenas flores brancas e seus frutos são ovais, suculentos, apresentam um odor forte e desagradável e possuem várias sementes triangulares de coloração avermelhada, conforme pode ser observado na Figura 06.

Figura 06 - Fruto, folha e semente de noni.



Fonte: O autor (2020).

Morinda citrifolia foi introduzida no Brasil há pouco tempo devido aos supostos benefícios que são atribuídos ao fruto por quem o consome (AFONSO *et. al.*, 2017). Esta planta possui uma vasta aplicação medicinal, sendo utilizada há mais de 2000 anos pelos polinésios, tendo apresentado atividades antibacteriana, antioxidante, antiviral, antifúngica, antitumoral, anti-helmíntica, analgésica, anti-inflamatória, entre outras.

Estas aplicações medicinais do noni são atribuídas às diferentes classes de compostos químicos já identificados nesta planta. Cerca de 200 (duzentos) compostos fitoquímicos (*e.g.* polifenóis, flavonoides, terpenóides, alcaloides e antraquinonas) já foram identificados e isolados de diferentes partes do noni, entretanto, a composição completa ainda não foi totalmente relatada (ASSI *et. al.*, 2017). Essa composição depende de alguns fatores, como por exemplo da parte da planta e do país de origem.

Apesar dos possíveis benefícios, devido às divergências e à falta de estudos concretos que comprovem a segurança e a eficácia do consumo do Noni, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) não recomenda sua comercialização no Brasil (SILVA *et. al.*, 2016).

Embora sua comercialização para fins medicinais ou alimentícios seja proibida no Brasil, o cultivo do noni tem grande potencial para a geração de novas oportunidades comerciais de exportação para o Ceará, devido ao seu elevado valor de mercado mundial e por ser de fácil adaptação às condições locais.

Sob condições favoráveis, um hectare de *M. citrifolia* pode render cerca de 35 toneladas de suco por mês (ASSI *et. al.*, 2017). Com a grande produção do suco de noni comercializado em todo o mundo, uma grande quantidade de sementes é, consequentemente, descartada. As sementes de noni secas ao ar constituem 2,5% do peso total dos frutos (NELSON, 2005). Somente na Polinésia Francesa, o potencial rendimento anual de sementes de noni é superior a 150 toneladas (WEST; JENSEN; WESTENDORF, 2008). Dessa forma, elas são consideradas um subproduto ou um rejeito industrial.

Uma destinação possível destas sementes seria a obtenção de óleo, porém, com um rendimento de 4% a 6% e um custo de mais de US \$ 400 (quatrocentos dólares) por galão, a produção de óleo de semente de noni tem um custo proibitivo com a produção em pequena escala (PALU; WEST; JENSEN, 2012). Outra possível utilização seria

como inibidor de corrosão devido aos diversos compostos químicos já identificados em extratos de sementes de noni.

Alguns estudos vêm sendo realizados utilizando extratos de diferentes partes da planta *Morinda citrifolia* como inibidores de corrosão, porém nenhum avaliou o potencial das sementes para esta finalidade. Bharathi, Lakshmi e Geetha (2013) estudaram um extrato aquoso de folhas de *Morinda citrifolia* para proteção do alumínio contra corrosão em HCl 1 mol.L⁻¹, obtendo eficiência máxima de 90% de inibição. Kusumastuti *et. al.* (2017) avaliaram um extrato aquoso do fruto de *Morinda citrifolia* como inibidor de corrosão de aço carbono em meio salino (NaCl 3,5%), tendo obtido uma eficiência de 76,92% de eficiência. Franco *et. al.* (2018) comprovaram a eficiência de um extrato aquoso de folhas de *Morinda citrifolia* como inibidor de corrosão do aço carbono AISI 1045 em HCl 0,5 mol.L⁻¹.

Outros autores estudaram a espécie *Morinda tinctoria*, pertencente à mesma família do Noni, como inibidor de corrosão de aço leve em HCl (KRISHNAVENI, RAVICHANDRAN, SELVARAJ, 2013), alumínio em HCl e de cobre em H₂SO₄ (KRISHNAVENI; RAVICHANDRAN, 2014, 2015), todos tendo obtidos ótimos resultados de inibição, com exceção deste último.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA PRIMA

Os frutos maduros de *Morinda Citrifolia L.* (Noni) foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) - Agroindústria Tropical. Os mesmos foram despulpados e as sementes obtidas foram lavadas, secas em estufa e acondicionadas em embalagens fechadas.

3.2 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS OLEOSO E AQUOSO DE NONI

Os extratos aquosos e oleosos da semente de Noni foram produzidos no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa, conforme procedimento descrito abaixo.

Para a obtenção dos extratos, foram pesadas 333 g de semente de Noni, em seguida as mesmas foram trituradas em um moinho de facas da marca Willey – Fortinox, modelo: FT Star 80, obtendo-se como massa de semente triturada 325 g. A granulometria das sementes após a moagem é de, aproximadamente, 2 mm. A Figura 07 mostra as sementes de noni antes e após a moagem.

Figura 07 - Sementes de noni a) antes da moagem; b) após a moagem.



Fonte: O autor (2020)

As sementes trituradas foram colocadas em um reator encamisado de aço inoxidável, com capacidade de 5 L, desenvolvido pela Embrapa e que pode ser observado na Figura 08. Neste reator, foram adicionados 1 L de acetona e 0,5 L de

hexano, submetidos a uma agitação constante de 560 rpm, e a temperatura ambiente, durante 24 horas.

Figura 08 – Reator utilizado para obtenção do extrato de noni.



Fonte: O autor (2020)

Posteriormente, o extrato obtido foi filtrado à vácuo e, em seguida, concentrado utilizando-se um rotaevaporador da Fisatom, temperatura de 50°C e pressão -0,8 mbar. Obteve-se 8,99 g de um extrato oleoso, com rendimento de 2,77% em relação a massa de semente seca. A farinha desengordurada e úmida, resultante deste processo, foi seca em estufa com circulação de ar a 50°C por 4 horas, obtendo-se uma massa de farinha de semente desengordurada e seca igual a 295,7 g. Uma pequena quantidade de material fica fortemente aderida às paredes do reator, não podendo ser quantificadas.

Após o processo de secagem, a torta de semente seca foi colocada novamente no reator, onde foram adicionados 1,5 L de água destilada a uma temperatura igual a 70°C e sob agitação de 195 rpm por 24 horas. Em seguida, o extrato obtido foi filtrado à vácuo e, posteriormente, rotaevaporado sob um vácuo de -0,8 mbar e temperatura igual 70°C.

O extrato aquoso concentrado foi colocado em um ultrafreezer a -80,0 °C por 24 horas e, em seguida, foi liofilizado, em uma equipamento da marca Christ, à temperatura de 57,0°C por um período de tempo de, aproximadamente, 27 (vinte e sete) horas e sob um vácuo de 0,0725 mbar. A massa de extrato aquoso obtida foi de 9,8 g, ou seja, o rendimento obtido a partir de 333 g de sementes secas foi de, aproximadamente, 3,00% (m/m). A torta úmida resultante da extração aquosa foi seca em estufa com circulação de ar a 50°C por 24 horas, obtendo-se uma massa de torta seca igual a 277,51 g.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DO EXTRATO AQUOSO

3.3.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR UPLC – QTOF-MS^E

As análises foram realizadas na Embrapa Agroindústria Tropical utilizando cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC) da marca Waters Acquity, acoplado a um analisador de massas de alta resolução, quadrupolo / tempo de voo (QTOF), da marca Waters.

3.3.1.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As separações cromatográficas foram realizadas em uma coluna Waters Acquity UPLC BEH (150 mm x 2,1 mm, 1,7 μm), temperatura fixa de 40 °C. O sistema de eluição com gradiente binário consistiu em 0,1% de ácido fórmico em água (A) e 0,1% de ácido fórmico em acetonitrila (B). As condições de eluição da UPLC foram otimizadas da seguinte forma: gradiente linear de 2 a 95% B (0-15 min), 100% B (15-17 min), 2% B (17,01), 2% (17,02-19,01 min), um fluxo de 0,4 mL min⁻¹ e um volume de injeção de amostra de 5 μL .

A identificação do perfil químico foi realizada acoplando o sistema Waters Acquity UPLC ao espectrômetro de massa QTOF da marca Waters, com a interface de ionização por eletropulverização (ESI) no modo de ionização positiva (ESI⁺). O modo ESI⁺ foi adquirido na faixa de 110-1180 Da, temperatura da fonte fixa a 120 °C, temperatura de dessolvatação 350 °C, fluxo de gás de dessolvatação de 500 L h⁻¹, cone de extração de 0,5 V, tensão capilar de 3,2 kV. Encefalina de leucina foi usada como massa de bloqueio. O modo de aquisição MS utilizado foi o Xevo G2-XS QTOF. O espectrômetro operou com a programação do centróide MS^E usando uma rampa de tensão de 20 a 40 V. O instrumento foi gerenciado pelo software MassLynx 4.1 da Waters Corporation.

3.3.1.2 CONDIÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE MASSA E IDENTIFICAÇÃO DE METABÓLITOS

A análise espectrométrica de massa foi realizada acoplando o sistema Waters Acquity UPLC ao espectrômetro de massa QTOF da marca Waters com a interface de ionização por eletropulverização (ESI) nos modos de ionização positivo e negativo. Os modos ESI^+ e ESI^- foram adquiridos na faixa de 110–1180 Da, com uma temperatura de fonte fixa de 120 ° C e uma temperatura de dessolvatação de 350 ° C. Um fluxo de gás de dessolvatação de 350 L.h⁻¹ foi usado para o modo ESI^+ e 500 L h⁻¹ para o modo ESI^- . A voltagem capilar era de 3 kV. Encefalina de leucina foi usada como uma massa de bloqueio. O modo de aquisição MS utilizado foi o Xevo G2-XS QTOF. O espectrômetro operava com programação centróide MS^E usando uma rampa de tensão de 20 a 40 V e controlado pelo programa MassLynx 4. da marca Waters.

O conjunto de dados foi importado para o software Mass Spectrometry - Data Independent AnaLysis (MS-DIAL 3.82), com o objetivo de implementar as funções necessárias para metabólitos não identificados, como a obtenção de espectros não voláteis, alinhamento de picos e filtragem. Assim, o MS-DIAL atua como um pré-requisito para a identificação de compostos (LAI *et al.*, 2018; TSUGAWA *et al.*, 2015, 2019). Posteriormente, os metabólitos desconhecidos podem ser identificados por suas fórmulas elementares e fragmentação espectral de massa *in silico* com MS-FINDER 3.22 (LAI *et al.*, 2018; TSUGAWA *et al.*, 2015).

A elucidação estrutural e a identificação de metabólitos foram baseadas na fórmula molecular e na fragmentação MS / MS com regras heurísticas ativadas (KIND; FIEHN, 2007; SUMNER *et al.*, 2007). Após a obtenção dos espectros de MS / MS, foi realizada a identificação putativa dos compostos, comparando os dados com as informações do banco de dados, como o banco de dados KNApSACk Core System, o Human Metabolite Database (HMDB), a enciclopédia de Kyoto e o banco de dados do genoma (KEGG). PubChem e ChemSpider. Seguindo os parâmetros da iniciativa de padrões metabólicos (MSI) nível 2.1 (SUMNER *et al.*, 2007), apresentando uma identificação putativa, incluindo fórmula molecular e fragmentos de MS^E . Além disso, é

importante mencionar que a identificação química foi baseada na quimiotaxonomia (família, gênero e espécie).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da Embrapa Agroindústria Tropical utilizando um espectrofotômetro Spectrum Two, PerkinElmer, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , a temperatura ambiente. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr. Para cada espectro, foram realizadas 03 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} . Todos os valores de espectros foram expressos em absorbâncias.

3.3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

3.3.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A caracterização térmica do extrato aquoso de semente de Noni, a partir de análise termogravimétrica (TGA), realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da Embrapa Agroindústria Tropical, foi obtida utilizando um analisador térmico DTG, modelo STA 6000, PerkinElmer. A amostra de 9,866 mg do extrato foi submetida a uma atmosfera dinâmica de nitrogênio gasoso, a uma vazão constante de 50 mL min^{-1} , por 1 (um) minuto à temperatura de 50°C, em seguida foi aquecida de 50°C a 600°C a uma taxa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e, por fim, submetida à temperatura de 600°C durante 1 (um) minuto.

O percentual de massa residual, durante o processo carbonização, foi calculado a partir da massa inicial de cada amostra subtraindo-se o valor da massa final.

3.3.3.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A caracterização térmica do extrato aquoso de Noni foi realizada em um módulo calorimétrico exploratório diferencial DSC (*Differential scanning calorimeter*), do tipo fluxo de calor, modelo DSC Q20, TA Instruments. As curvas de DSC do extrato aquoso de Noni foram obtidas utilizando cerca de 1 mg de amostra, em cadinho de alumínio hermético, sob atmosfera de nitrogênio dinâmica (50 mL.min⁻¹) e foi adotado um programa de temperatura iniciando-se em isoterma a 30 °C por um minuto, em seguida aquecimento de 30 °C a 400 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. A célula de DSC foi calibrada com índio (m.p. 156,6 °C; $\Delta H_{\text{fus}} = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$).

3.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MÉTODO DO RADICAL LIVRE DPPH

A avaliação da atividade antioxidante dos extratos de noni foi realizada no Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus de Maracanaú.

O extrato aquoso de sementes de *Morinda Citrifolia L.* foi analisado quanto ao seu potencial antioxidante pelo método do radical livre DPPH• (2,2 – difenil – 1 – picrilhidrazilo). Este método tem por base a redução deste radical que ao fixar um H• (removido do antioxidante em estudo), leva a uma diminuição da absorbância (COSTA *et.al.*, 2013).

Inicialmente, pesou-se 25 mg de extrato e diluiu-se em 25 mL de álcool metílico P.A., obtendo-se uma solução de concentração igual a 1000 ppm. Para facilitar a solubilização, colocou-se a solução em um banho ultrassônico, Unique , Modelo: Ultracleaner 1600. O extrato aquoso demorou cerca de 2 horas para solubilizar por completo.

Após a solubilização, preparou-se 10 mL de solução com concentração variando de 20 a 400 ppm do extrato aquoso, obtidas a partir da diluição de soluções de 1000 ppm de extrato em metanol.

O extrato foi testado em diferentes concentrações, 20, 50, 70, 100, 200 e 400 ppm, para a obtenção da relação entre a capacidade antioxidante do respectivo extrato e sua concentração, para a determinação da concentração necessária para inibir 50% dos radicais DPPH (IC₅₀). O percentual de atividade antioxidante é calculado de acordo com a Equação 07:

$$\% \text{ atividade antioxidante} = [(Abs_{\text{controle}} - Abs_{\text{amostra}}) / Abs_{\text{controle}}] \times 100\% \quad \text{Eq.(07)}$$

Para a análise, retirou-se uma alíquota de 1 mL de cada solução preparada e adicionou-se 3 mL de solução de DPPH, a solução resultante foi agitada manualmente e deixada reagir por 30 minutos para, logo em seguida, realizar a leitura das absorbâncias no comprimento de onda de 520 nm, em um espectrofotômetro UV-VIS, modelo Nicolet Evolution 100, Analítica®. O ensaio foi realizado em triplicata e as amostras foram comparadas a um controle negativo (DMSO), o qual foi preparado a partir da adição de 3 mL de DPPH e 1 mL de metanol P.A..

A atividade antioxidante de cada extrato foi determinada a partir do cálculo da metade da concentração inibitória máxima (IC₅₀), obtida a partir da equação da reta determinada pela análise de regressão linear dos dados da capacidade antioxidante do extrato *versus* a concentração.

3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE EXTRATOS DE SEMENTE DE *MORINDA CITRIFOLIA L.*

As soluções utilizadas neste estudo foram preparadas no Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais do IFCE - Campus de Maracanaú.

Inicialmente, prepararam-se soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol.L⁻¹ e ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1 mol.L⁻¹. Estas foram utilizadas para o preparo de soluções na ausência e na presença do inibidor.

Em seguida, preparou-se uma solução de 500 ppm de extrato aquoso de noni em HCl 0,1 M. A partir desta solução, realizaram-se diluições para obtenção de soluções de concentrações iguais a 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm e 10 ppm das quais foram analisadas a turbidez para verificar a solubilidade das mesmas. O teste de solubilidade foi realizado utilizando-se um turbidímetro, calibrado na faixa de 00 NTU à 100 NTU. Realizou-se também a análise do pH das soluções estudadas, a fim de verificar o efeito da adição de inibidor às soluções.

A melhor solubilidade do extrato em HCl, verificada a partir da análise de turbidez, foi observada na concentração igual a 10 ppm (0,01 g.L⁻¹), por isso considerou-se esta como a concentração de inibidor a ser estudada. Considerou-se também como meio corrosivo na ausência de inibidor as soluções de concentração igual a 0,0 g.L⁻¹ de *Morinda Citrifolia L.*, ou seja, aquelas que continham apenas o meio corrosivo sem a adição de extrato de noni.

Para fins de comparação dos resultados, foram preparadas também soluções de benzotriazol, um inibidor comercial, a uma concentração de 0 e 10 ppm em HCl e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.

As soluções preparadas foram armazenadas em frascos de vidro na cor âmbar e cobertos por papel alumínio, com o objetivo de evitar a exposição das mesmas à incidência de luz. Posteriormente, elas foram utilizadas para os ensaios de perda de massa e também para os ensaios eletroquímicos (análise de potencial de circuito aberto, e impedância eletroquímica).

3.6 SELEÇÃO E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

3.6.1 AÇO SELECIONADO

Para a obtenção dos corpos de prova a serem utilizados nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa, adquiriu-se um tubo de aço carbono ASTM A178, amplamente utilizado em caldeiras, geradores de vapor e outros equipamentos para troca térmica.

A composição química do aço utilizado pode ser observada na Tabela 01, a mesma foi obtida a partir do certificado de garantia da qualidade emitido pela empresa fornecedora do produto, disponível no Anexo A. O material foi adquirido no formato tubular, medindo 50,8 mm de diâmetro e espessura igual a 3,05 mm.

Tabela 01 - Composição Química do aço carbono ASTM A-178 utilizado neste estudo.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Al	Fe
Composição (%)	0,110	0,425	0,018	0,011	0,004	0,050	99,382

Fonte: O autor (2020)

3.6.2 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova utilizados foram preparados no Laboratório de Materiais, LMAT do Instituto Federal do Ceará - *Campus* de Maracanaú e no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará – *Campus* do Pici.

3.6.2.1 CORPOS DE PROVA A SEREM UTILIZADOS NOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os corpos de prova utilizados foram preparados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão, LPC, da Universidade Federal do Ceará - *Campus* do Pici.

Para a obtenção dos eletrodos de trabalho a serem utilizados nos ensaios eletroquímicos, cortou-se o tubo de aço ASTM A178 no sentido transversal, utilizando uma cortadeira metalográfica da marca Teclago. A partir desta seção da amostra, foram cortadas peças em formato retangular com área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ para a obtenção dos corpos de prova a serem utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Essas peças foram conectadas a um fio de cobre encapado e, posteriormente, embutidos a frio, utilizando um molde cilíndrico e uma resina do tipo epóxi com a adição de um catalisador.

O acabamento da superfície foi realizado com lixas de diferentes granulometrias na seguinte sequencia: 100, 220, 320, 400, 500 e 600 mesh. A área da superfície do metal a ser submetida aos ensaios eletroquímicos foi delimitada a partir da aplicação de esmalte incolor entre a resina e o metal. A Figura 09 apresenta um dos eletrodos de trabalho utilizados neste estudo.

Figura 09 - Eletrodo de trabalho.



Fonte: O autor (2020)

3.6.2.2 CORPOS DE PROVA A SEREM UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os corpos de prova utilizados foram preparados no Laboratório de Materiais, LMAT, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - *Campus* de Maracanaú.

Para a obtenção dos cupons para o ensaio de perda de massa, optou-se por realizar o corte no sentido longitudinal, com o objetivo de diminuir a curvatura do mesmo, tendo em vista que a amostra de aço tinha o formato de um tubo. As dimensões dos corpos de prova foram de, aproximadamente, 50 mm x 25 mm x 3 mm, de acordo com a norma ASTM G31(2004).

Com o auxílio de uma furadeira de coluna da Clark machine, modelo FC Drilling 32A, e uma broca de 3 mm de diâmetro, foi feito um furo no canto superior central de cada corpo de prova para poder colocar um fio de nylon para permitir que os mesmos sejam amarrados em um suporte e permanecessem suspensos na solução para realização do ensaio de perda de massa, conforme mostra a Figura 10.

Para o acabamento das peças, as mesmas foram lixadas, utilizando-se uma politriz da Arotec® e lixas d'água de 120 mesh. As arestas das peças preparadas foram boleadas, para minimizar os pontos de alta tensão existentes nesses locais.

Figura 10 - Corpo de prova utilizado no ensaio de perda de massa



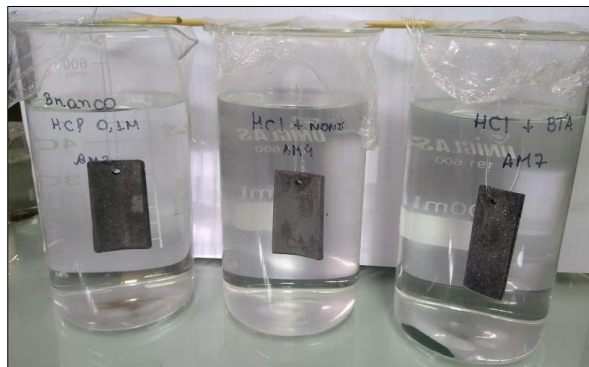
3.7 ENSAIO DE PERDA DE MASSA

Os testes de perda de massa foram realizados no Laboratório de Química Analítica do IFCE - Campus de Fortaleza. Este ensaio baseou-se na norma técnica ASTM G31 (2004), a qual orienta sobre a realização de testes de corrosão em metais por imersão.

Os corpos de prova obtidos, detalhados no tópico 3.6.2.2, foram submetidos à decapagem ácida para eliminação completa de qualquer resíduo de produto corrosivo existente na superfície das peças. A decapagem foi realizada com uma solução de ácido clorídrico 1:1 (v:v), na qual os corpos de prova foram imersos por, aproximadamente, 10 minutos. Logo após, eles foram retirados da solução, lavados com água destilada e acetona, secos com um jato de ar quente. Em seguida, as amostras foram pesadas e imersas nas soluções em estudo.

Avaliou-se o poder de inibição do extrato aquoso da semente de Noni em dois meios corrosivos diferentes: HCl e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em temperatura ambiente. Os corpos de prova, foram imersos em béqueres com, aproximadamente, 600 mL das soluções em estudo, na ausência (0 g.L^{-1}) e na presença ($0,01 \text{ g.L}^{-1}$) de *Morinda citrifolia*. O volume das soluções foi definido com base na norma ASTM G31 que recomenda uma razão mínima igual a $0,20 \text{ mL}$ de solução por mm^2 de área da amostra. Para garantir que os corpos de prova não encostem no fundo do béquer, eles foram suspensos em uma linha de náilon, a qual foi fixada em um suporte de madeira, conforme mostra a Figura 11. O sistema montado foi envolvido com filme PVC para minimizar as perdas por evaporação, mantendo-se assim o volume da solução, praticamente, constante até o final do ensaio.

Figura 11 - Ensaio de perda de massa.



Fonte: O autor (2020).

A avaliação da perda de massa foi determinada, gravimetricamente, empregando uma balança analítica, marca Radwag, com precisão de 0,0001 g. Os ensaios foram realizados em triplicatas e o tempo total de análise foi de 168 horas. A cada período de vinte e quatro horas, os corpos de prova eram retirados da solução e submetidos a uma limpeza mecânica, a qual consistia em esfregar suavemente a superfície do metal com uma escova de cerdas flexíveis, para remover produtos de corrosão incrustados na mesma.

Em seguida, as amostras eram submetidas a uma limpeza química, a partir da imersão das mesmas em uma solução de Clark (HCl , Sb_2O_3 e SnCl_2) por 20 minutos, conforme especifica a norma ASTM G 1 (1990). Após este período, eram lavadas com água e acetona, secas com jato de ar quente, pesadas e imersas novamente nas soluções em estudo.

De acordo com a norma ASTM G 31 (2004), a limpeza química objetiva a remoção do material da superfície da amostra por dissolução em uma solução química apropriada. Na qual se utiliza solventes como acetona e álcool para a remoção de óleos, graxas ou resinas da superfície das amostras.

Ao final do ensaio, efetuou-se o registro fotográfico das amostras através de microscopia óptica.

A perda de massa relativa (Δm), foi calculada a partir da Equação 08:

$$\Delta m (\%) = [(m_0 - m) / m_0] \times 100 \quad \text{Eq.(08)}$$

Onde m_0 e m são os valores das massas do corpo de prova no início do teste ($t = 0$ h) e após um determinado período de imersão, respectivamente.

A taxa de corrosão (TC) foi calculada a partir da Equação 09, conforme a norma ASTM G1-90 (1999) orienta:

$$TC = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad \text{Eq. (09)}$$

Onde K é uma constante, T é o tempo de exposição (h), A é a área (cm^2), W é a perda de massa (g) e D é a densidade (g/cm^3). Para aço carbono, $D = 7,86 \text{ g/cm}^3$.

O valor da constante K depende da unidade que se deseja obter para a taxa de corrosão, como pode ser observado na Tabela 02.

Tabela 02 - Valores da constante de corrosão (K).

Unidade da Taxa de Corrosão	Valor da constate K
Milésimos de polegadas por ano (mpy)	$3,45 \times 10^6$
Polegadas por ano (ipy)	$3,45 \times 10^3$
Polegadas por mês (ipm)	$2,87 \times 10^2$
Milímetros por ano (mm/y)	$8,76 \times 10^4$
Micrômetros por ano (um/y)	$8,76 \times 10^7$
Picômetros por segundo (pm/s)	$2,78 \times 10^6$
Gramas por metro quadrado por hora ($\text{g/m}^2.\text{h}$)	$1,00 \times 10^4 \times D$
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 \times 10^6 \times D$
Microgramas por metro quadrado por segundo ($\mu\text{g/m}^2.\text{s}$)	$2,78 \times 10^6 \times D$

Fonte: ASTM G1-90 (1999)

A eficiência de inibição (IE), foi calculada a partir da Equação 10 (Fernandes, 2016):

$$IE (\%) = [(TC_0 - TC) / TC_0] \times 100 \quad \text{Eq.(10)}$$

Onde TC_0 e TC são os valores das taxas de corrosão, respectivamente, na ausência e na presença de inibidor em um mesmo intervalo de tempo.

3.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP), e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Estes ensaios foram realizados em um sistema convencional composto por três eletrodos, representado na Figura 12, utilizando-se um potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N da Metrohm® e o software Nova®2.1 para obtenção e análise dos dados. Utilizou-se como referência um eletrodo de Prata - Cloreto de Prata ($\text{Ag}^+ / \text{AgCl}$) e um fio de Platina como contra-eletrodo, com área superior a três vezes a área do eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho utilizou-se aço carbono ASTM A178, tendo sido preparado conforme o procedimento descrito anteriormente. Este eletrodo foi lixado em um equipamento politriz da Arotec® com lixa d'água de granulometrias de 100 a 600, lavado com água corrente, álcool e seco com um jato de ar quente e, finalmente, imerso na célula eletroquímica.

Os ensaios de OCP e EIE foram realizados em meio estático e a temperatura ambiente em uma célula eletroquímica de capacidade de 250 mL, contendo os meios eletrolíticos em estudo (HCl 0,1 mol.L⁻¹ e H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹) na ausência e presença de extrato aquoso de noni e benzotriazol (BTA), nas concentrações de 0 e 10 ppm, conforme descrito no tópico 3.5. Para fins de validação, todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata.

Figura 12 - Sistema convencional composto por três eletrodos, utilizado para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor (2020)

3.8.1 ENSAIO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Inicialmente, foram realizados testes para avaliar o tempo necessário para estabilização do sistema através do ensaio de potencial de circuito aberto da amostra, em relação ao eletrodo de referência. O tempo necessário para que a interface metal-solução atingisse a condição estacionária foi de, aproximadamente, 30 (trinta) minutos após a imersão da amostra tratada. As curvas obtidas com estes ensaios foram plotadas com o potencial em função do tempo da análise.

3.8.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Esta técnica permite simular a formação da dupla camada eletroquímica e avaliar a cinética de corrosão, bem como os fenômenos interfaciais que ocorrem no metal quando este se encontra em contato com o meio eletrolítico (TRONCO, 2017). Nesta técnica, o valor de impedância (Z) é representado por um número complexo, isto é, formado por uma parte real (Z') e uma parte imaginária (Z'').

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas logo após o sistema ter alcançado a estabilidade durante o ensaio de OCP, aproximadamente 30 minutos depois do eletrodo de trabalho estar imerso na solução corrosiva. Os testes de EIE foram realizados em uma faixa de frequência de 40 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação sinusoidal de 10 mV e uma taxa de obtenção de dados de 41 pontos de frequências na escala logarítmica. As medidas foram realizadas com tempo de imersão e a partir dos diagramas de impedância obtidos, nos modelos de Bode e Nyquist, obteve-se os valores de resistência de polarização do eletrólito, bem com a capacitância da camada passivada.

A eficiência de inibição (IE) foi calculada de acordo com a Equação 11:

$$\%IE = [(R_{ct}^i - R_{ct}^0)/R_{ct}^i] \times 100 \quad \text{Eq.(11)}$$

Onde R_{ct}^i e R_{ct}^0 são os valores da resistência à transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.

A capacitância da dupla camada (C_{dl}) foi calculada a partir da seguinte equação:

$$C_{dl} = 1 / (2\pi f_{max} R_{ct}) \quad \text{Eq.(12)}$$

Onde f_{max} é a frequência na qual a componente da parte imaginária da impedância apresenta valor máximo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR UPLC – QTOF-MS^E

O extrato aquoso de *Morinda citrifolia* foi analisado por UPLC-QTOF-MS^E seguindo os parâmetros descritos na seção de Análise Cromatográfica por UPLC-QTOF-MS^E nos modos negativo e positivo. No total, cerca de 9 compostos foram tentativamente identificados usando MS e MS / MS a partir da análise cromatográfica (Fig. 1).

Esses resultados foram comparados aos dados relatados na literatura (quimiotaxonômica) referentes à família (Rubiaceae) e ao gênero (Morinda), pois existem poucos relatos sobre a espécie. Utilizamos bancos de dados como *PubChem*, *Chemspider* e *Scifinder* para apoiar os resultados. Os compostos predominantes nas sementes como escopoletina, ácido desacetil-asperulosídico, ácido asperulosídico e rutina foram tentativamente identificados com base na literatura relacionada à espécie.

Todas as fórmulas moleculares encontradas apresentaram um erro inferior a 10 ppm, calculado a partir do software *MassLynx* (Waters Corporation®), seguindo a seguinte equação:

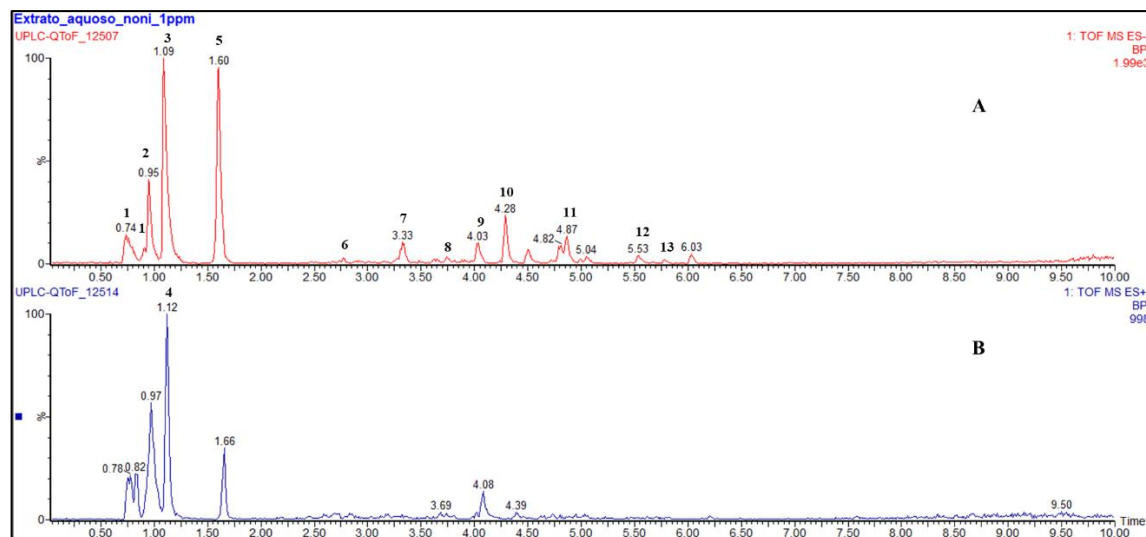
$$\text{Erro (ppm)} = \frac{(\text{massa observada} - \text{massa calculada})}{\text{massa observada}} \times 10^6 \quad \text{Eq.(13)}$$

O perfil químico nos modos de ionização positiva e negativa dos cromatogramas estão apresentados na Figura 13, na qual podemos observar que os isômeros I e II do ácido diacetilasperulosídico representados, respectivamente, pelos picos 03 e 05, são os componentes majoritários presentes no extrato aquoso de sementes de noni. A identificação dos extratos é analisada e expressa na Tabela 03, juntamente com as estruturas moleculares dos compostos tentativamente identificados na Figura 14.

Dentre os compostos identificados podemos observar iridóides (ácidos asperulosídico e desacetil-asperulosídico), cumarinas (escopoletina), flavonóides (farrerol e rutina), bem como ácidos fenólicos (ácido hidroxicinâmico e ácido cafeíco), a

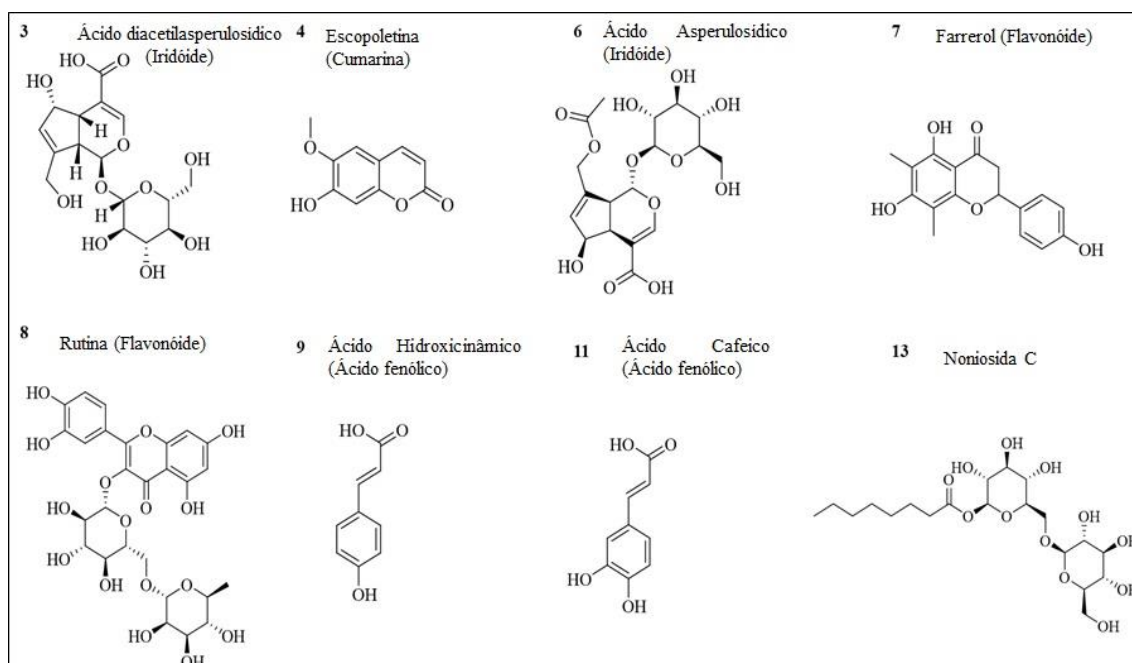
maioria com atividade antioxidante comprovada o que corrobora para a avaliação do extrato de sementes de noni obtido como possível inibidor de corrosão.

Figura 13 - Cromatogramas do extrato aquoso de *Morinda citrifolia* nos modos negativo (A) e positivo (B).



Fonte: O autor (2020).

Figura 14 - Estruturas químicas dos compostos identificados.



Fonte: O autor (2020).

Tabela 03 - Identificação parcial dos metabólitos secundários presentes no extrato aquoso de *Morinda citrifolia*.(continua)

Picos	t _r (min)	Modo de ionização Negativo			Modo de ionização positivo			Fórmula molecular	Tentativa de identificação	Referências
		MS [M-H] ⁻	MS/MS	ppm	MS [M+H] ⁺	MS/MS	ppm			
1	0.73	288.9332	272.9550 174.9566 158.9760	-	-	-	-	-	N.I	-
2	0.95	601.1336	439.0810 377.0830 341.1028	-1.7	-	-	-	C ₃₂ H ₂₆ O ₁₂	N.I	-
3	1.09	389.1057	209.0422 137.0557	-6.9	-	-	-	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	Ácido diacetilasperulosídico isômero I	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016; POTTERAT <i>et al.</i> , 2007)
4	1.12	-	-	-	193.0517	175.0426 147.0482	8.3	C ₁₀ H ₈ O ₄	Escopoletina	(POTTERAT <i>et al.</i> , 2007)
5	1.60	389.1051	209.0459 137.0605	-8.5	-	-	-	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	Ácido diacetilasperulosídico isômero II	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016; POTTERAT <i>et al.</i> , 2007)

Tabela 03 - Identificação parcial dos metabólitos secundários presentes no extrato aquoso de *Morinda citrifolia*.(continuação)

Picos	t _r (min)	Modo de ionização			Modo de ionização			Fórmula molecular	Tentativa de identificação	Referências
		Negativo			positivo					
		MS [M-H] ⁻	MS/MS	ppm	MS [M+H] ⁺	MS/MS	ppm			
6	2.77	431.1206		3.7	-	-	-	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂	Ácido Asperulosídico	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016)
7	3.34	299.0923	179.0332 135.0416	1.3	-	-	-	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	Farrerol	Software
8	3.90	609.1472	179.0432	2.6	-	-	-	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	Rutina	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016; POTTERAT <i>et al.</i> , 2007)
9	4.03	163.0388	119.0466	-4.3	-	-	-	C ₉ H ₈ O ₃	4-Ácido hidroxicinâmico	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016)
10	4.28	329.0992	137.0232	-6.4	-	-	-	C ₁₈ H ₁₈ O ₆	N.I	-
11	4.87	179.0344	135.0483 133.0296	0.0	-	-	-	C ₉ H ₈ O ₄	Ácido cafeico	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016)
12	5.53	163.0388	135.0307 116.9310	-4.3	-	-	-	C ₉ H ₈ O ₃	N.I	-
13	5.77	467.2153	341.1168 143.1075	5.1	-	-	-	C ₂₀ H ₃₆ O ₁₂	Noniosida C	(ALMEIDA-SOUZA <i>et al.</i> , 2016; POTTERAT <i>et al.</i> , 2007)

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Para identificação das bandas espectrais observadas na análise de FTIR do extrato aquoso da semente de Noni, o presente estudo baseou-se nas regiões citadas em Silvestein (2015).

No espectro FTIR, apresentado na Figura 15, é possível observar algumas bandas espectrais importantes.

A primeira banda espectral é observada na região entre 3600 cm^{-1} até 2800 cm^{-1} , essas absorções são características da presença de grupos metilas e metilenos. Em, aproximadamente, 3400 cm^{-1} é observado um pico intenso de absorção característico de estiramento de grupos O-H, sendo atribuída à presença de grupos fenólicos, pois segundo Sampaio (2010), em geral, a presença significativa de deformação O-H de grupos carboxílicos se caracteriza por uma acentuada absorção, estendendo-se até 2500 cm^{-1} .

As absorções localizadas na região de 1800 cm^{-1} até 1600 cm^{-1} são características do estiramento de grupos carbonila (C=O), podendo ser confirmada devido a um pico intenso em 1700 cm^{-1} .

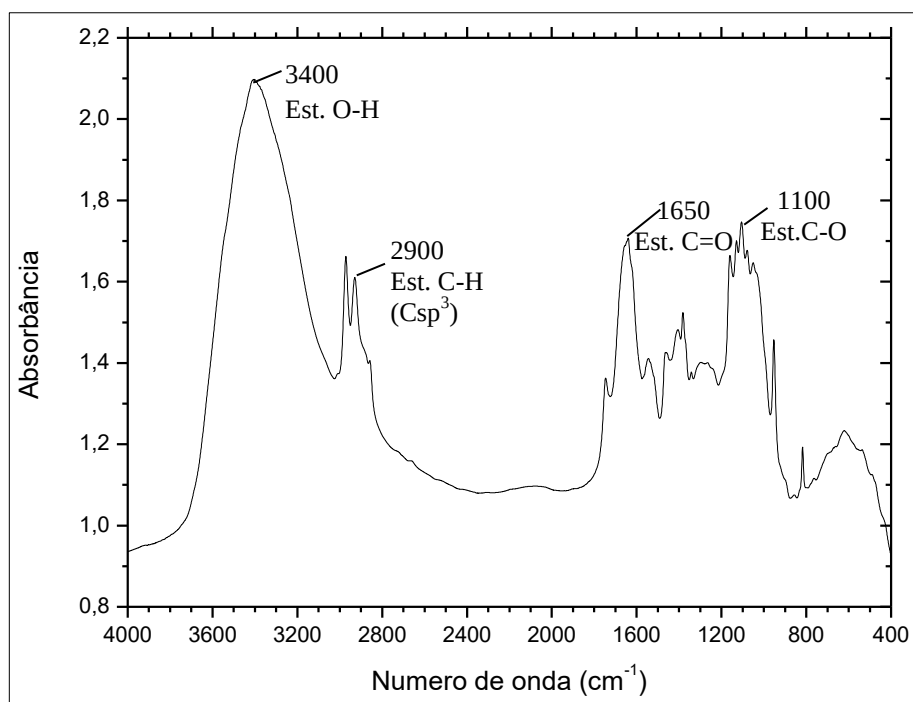
Na banda espectral entre 1650 e 1450 cm^{-1} normalmente se observa a sobreposição de várias bandas de absorção, características do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos.

Na faixa de 1200 cm^{-1} até 900 cm^{-1} podemos observar bandas relacionadas à ligação C-OH, referentes às vibrações de desdobramentos axiais C-O e angular O-H. Estas absorções podem confirmar a presença de estruturas fenólicas (SAMPAIO, 2010).

Alguns grupos funcionais identificados nessa análise, tais como hidroxilas e carboxilas, bem como a presença de heteroátomos, podem se adsorver na superfície metálica formando um filme protetor.

Os resultados obtidos nesta análise são concordantes com aqueles obtidos no trabalho de Sampaio (2010) e corroboram com os resultados observados na análise cromatográfica, detalhada anteriormente, a qual identificou a presença de compostos fenólicos presentes no extrato aquoso das sementes de *Morinda citrifolia*.

Figura 15 - Análise de FTIR para o extrato aquoso de sementes de *Morinda Citrifolia* L.



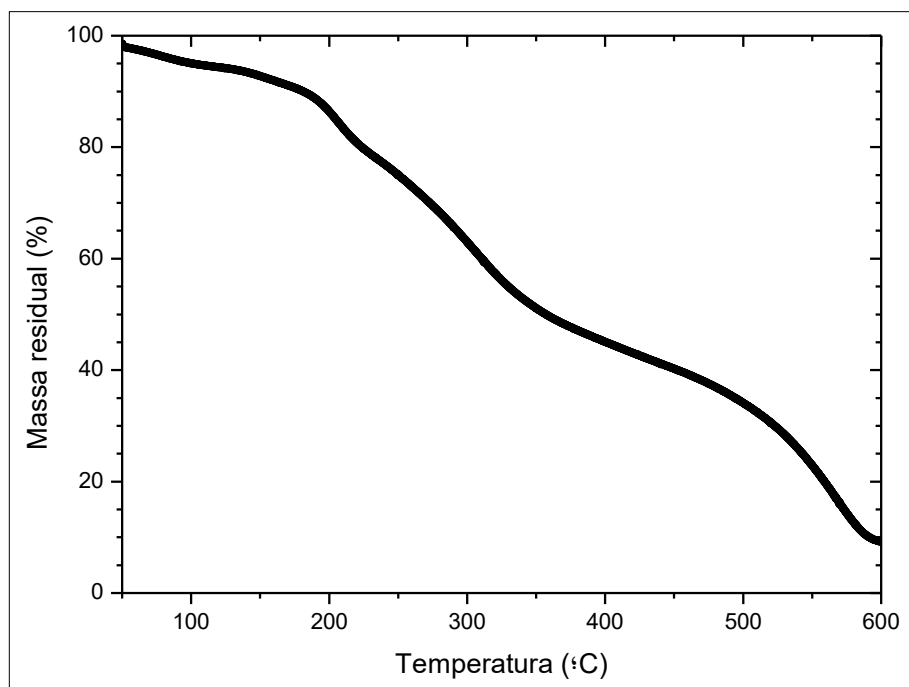
Fonte: O autor (2019).

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A curva termogravimétrica obtida para a amostra de extrato aquoso das sementes de *Morinda citrifolia* L. está apresentada na Figura 16. A partir da análise termogravimétrica (TGA), entre 50 °C e 110 °C pode ser observada uma perda de massa considerável, aproximadamente 6%, que está associada à água adsorvida ao material. Isto pode ser ratificado a partir da análise da curva de DSC, Figura 17, que apresenta nesta faixa de temperatura um evento endotérmico ocasionado devido à eliminação de umidade da amostra.

Na Figura 16 também podemos observar uma grande perda de massa na faixa de temperatura entre 200 °C e 380°C, aproximadamente 40% que pode ser atribuído à degradação oxidativa de compostos carbonáceos presentes na amostra, que pode ser confirmada pela presença de um evento exotérmico na curva de DSC. Sampaio *et. al.* (2015) relacionam essa perda de massa à decomposição da hemicelulose.

Figura 16 - TGA do extrato aquoso de *Morinda Citrifolia* L.

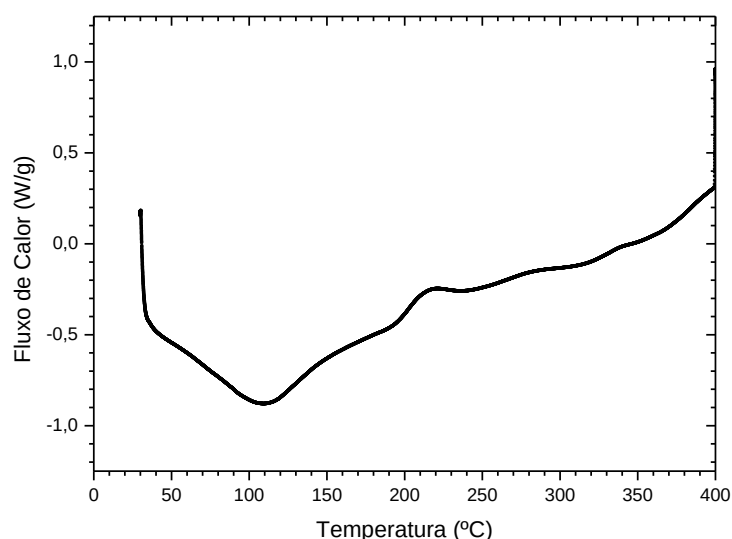


Fonte: O autor (2020).

4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIO DIFERENCIAL – (Differential scanning calorimeter – DSC)

Obteve-se a curva de DSC do extrato aquoso de Noni a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio dinâmica ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$). Esta curva, representada na Figura 17, apresentou um evento endotérmico e um evento exotérmico. O primeiro evento foi à temperatura próxima de 109°C , correspondendo, provavelmente, à perda de massa relativa à desidratação da amostra. O evento exotérmico apresentou um pequeno pico em, aproximadamente, 221°C causado pela decomposição térmica de materiais carbonáceos presentes no extrato.

Figura 17 - Curva de DSC do extrato aquoso da semente de *Morinda citrifolia* L.



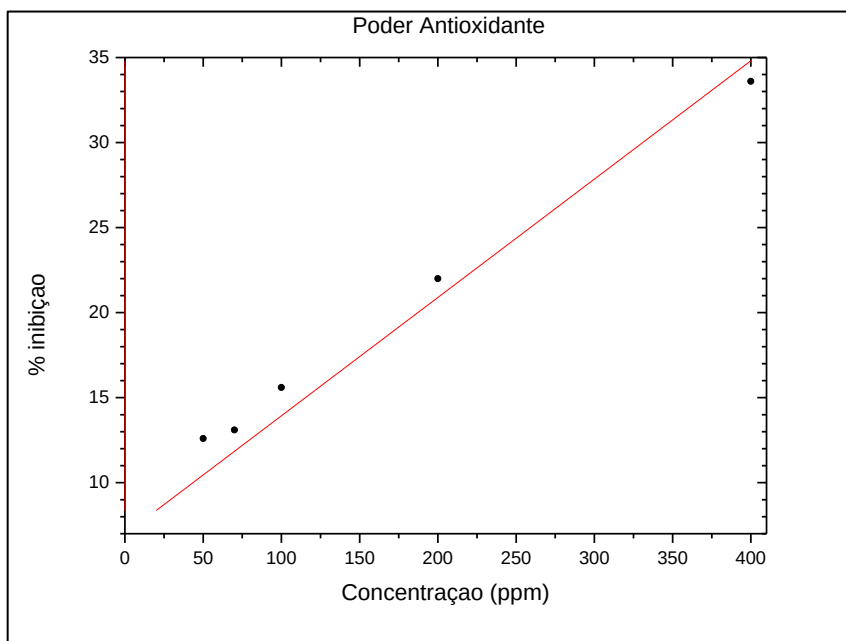
Fonte: O autor (2020).

Podemos observar que o extrato aquoso de sementes de noni possui alta resistência térmica, podendo ser utilizado em equipamentos de troca térmica que trabalhem numa faixa de temperatura de até, aproximadamente, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DE SEMENTES DE NONI PELO MÉTODO DO RADICAL LIVRE DPPH

A partir da análise descrita no item 3.4 , foi possível avaliar a atividade antioxidante de um extrato aquoso de sementes de noni pelo método do radical livre DPPH. As concentrações avaliadas do extrato variaram de 20 a 400 ppm, todas realizadas em triplicatas. A Figura 18 apresenta os resultados do percentual de inibição *versus* a concentração de extrato. O extrato aquoso das sementes de *Morinda citrifolia* L. apresentou um valor de IC₅₀ igual a $6,17 \cdot 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 18 – Análise do poder antioxidante do extrato de sementes de noni pelo método do radical livre DPPH.



Fonte: O autor (2020).

Costa *et. al.* (2013) e Sampaio (2010) também determinaram a atividade antioxidante do extrato aquoso de sementes de Noni, obtendo resultados iguais a $7,3967 \cdot 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $>5 \cdot 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. A diferença de atividade observada por esses autores em relação a obtida neste trabalho pode ser devida aos métodos de extração, que utilizaram técnicas e solventes diferentes, o que pode resultar na obtenção de diferentes composições químicas presentes em cada extrato avaliado.

4.6 ANÁLISES DE SOLUBILIDADE E pH DAS SOLUÇÕES DE INIBIDORES

Como a solubilidade é um dos critérios para avaliação de uma substância como potencial inibidor de corrosão, esta análise foi útil para determinação da concentração que seria testada. Como pode ser observado na Tabela 04, o extrato aquoso de sementes de noni não é completamente solúvel em concentrações acima de 25 ppm. Por este motivo, foram preparadas soluções de apenas 10 ppm deste extrato.

Tabela 04 – Turbidez da solução de extrato aquoso de noni em ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹.

Concentração	Turbidez (NTU)
100 ppm	39,0
50 ppm	22,6
25 ppm	14,2
10 ppm	8,33

Fonte: O autor (2020)

Realizou-se também as análises de pH das soluções estudadas antes e após os ensaios. A partir da Tabela 05 podemos observar que a adição dos inibidores, noni e BTA, diminuíram levemente o pH das soluções ácidas e se mantiveram, praticamente, constantes ao longo dos ensaios.

Tabela 05 – Avaliação do pH das soluções estudadas.

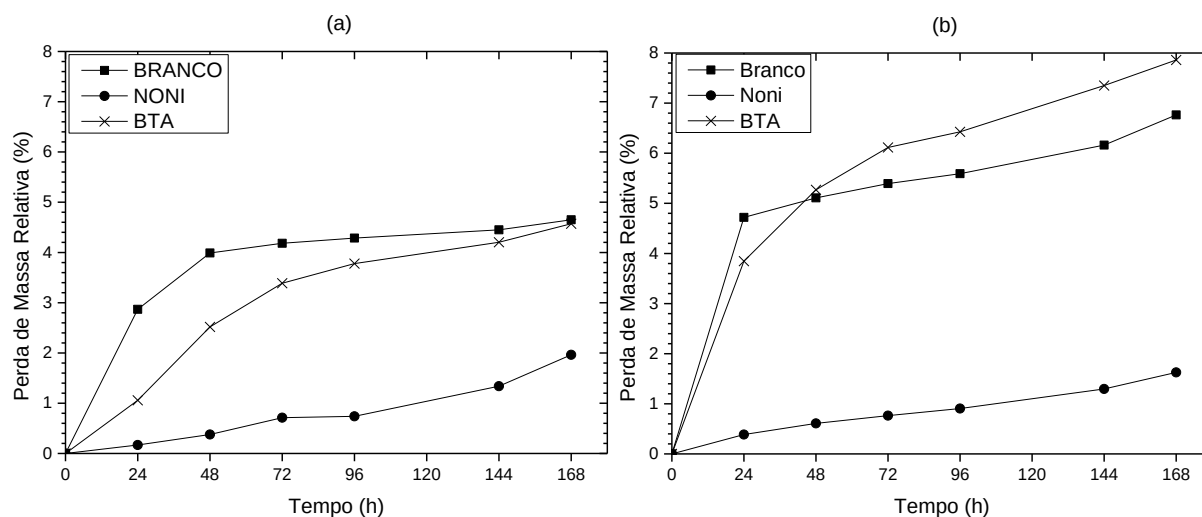
Solução	pH inicial	pH final
HCl sem inibidor	1,32	1,39
HCl com noni	1,27	1,34
HCl com BTA	1,25	1,32
H₂SO₄ sem inibidor	1,19	1,21
H₂SO₄ com noni	1,20	1,20
H₂SO₄ com BTA	1,21	1,21

Fonte: O autor (2020)

4.7 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Para o primeiro período de ensaio, 24 horas, a análise da Figura 19 nos permite observar que a adição de inibidor à base de noni reduziu a perda de massa relativa em 94% para solução de HCl e 92% em H₂SO₄, quando comparada com as amostras sem a adição deste inibidor. Já o inibidor BTA reduziu em 63% a perda de massa relativa em solução de HCl e em apenas 18% em H₂SO₄, quando comparada com as amostras sem a adição deste inibidor.

Figura 19 - Média das Perdas de Massa Relativa das amostras de aço carbono ASTM A178 na ausência e na presença dos inibidores em (a) HCl 0,1 mol.L⁻¹ e (b) em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.

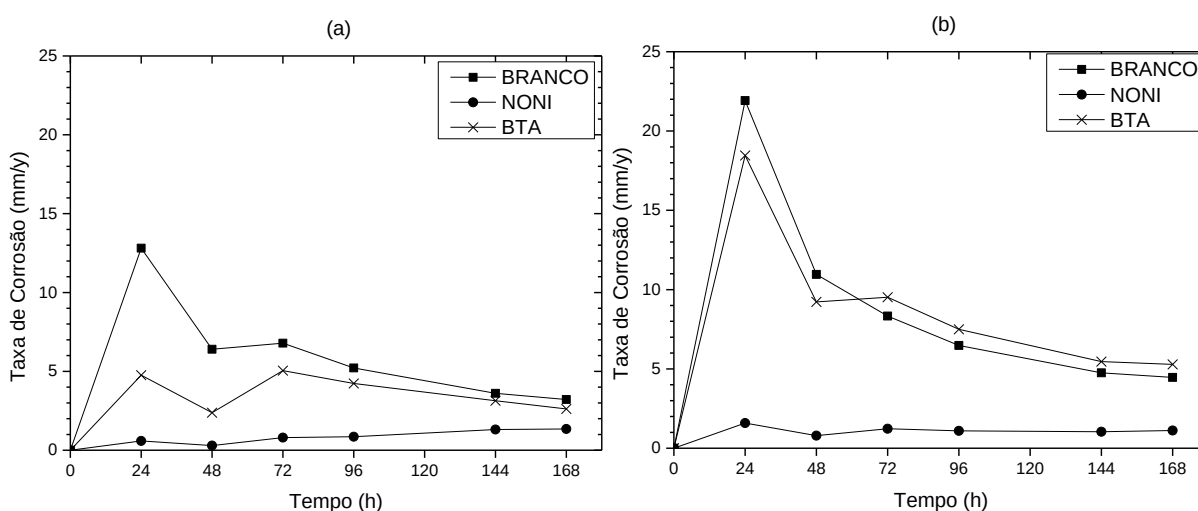


Fonte: O autor (2020).

Pode-se observar na Figura 20 que a taxa de corrosão reduz, aproximadamente, 50% durante as primeiras 48 horas de imersão, seguida de um aumento nas 24 horas seguintes em, praticamente, todos os sistemas avaliados: com e sem a presença de inibidores e nos dois meios ácidos avaliados. Nas soluções de ácido sulfúrico na presença dos dois inibidores estudados, bem como na solução de ácido clorídrico, tanto na ausência de inibidores quanto na presença do inibidor benzotriazol, após este aumento observa-se novamente um decaimento da taxa de corrosão. Em HCl 0,1 mol.L⁻¹ com adição do inibidor natural, ocorre o oposto: podemos verificar um aumento gradativo nessa taxa a partir das 72 horas de imersão. Em solução de ácido sulfúrico, sem a presença de inibidores, a taxa de corrosão decai com o tempo desde o início do experimento até o final do mesmo.

O inibidor sintético benzotriazol somente apresentou eficiência significativa em até dois dias de imersão em ácido clorídrico. Após esse período, este inibidor praticamente não protege mais o aço carbono A178 contra a corrosão, apresentando uma perda de massa relativa equivalente as que foram apresentadas por estas mesma solução na ausência do inibidor. Em soluções de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ essa substância praticamente não apresentou nenhuma eficiência para a proteção do aço A178 contra os processos corrosivos, tendo apresentado uma taxa de corrosão muito próxima das amostras na ausência do inibidor, tendo, aparentemente, perdido o efeito de inibição a partir de 72 horas de imersão.

Figura 20 - Taxa de Corrosão das amostras de aço ASTM A178 na ausência e na presença dos inibidores em (a) HCl 0,1 mol.L⁻¹ e (b) em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: O autor (2020).

Como pode ser observado nas Tabelas 06 e 07, o extrato aquoso de noni na concentração de 10 ppm apresentou, aproximadamente, 95,4% de eficiência de inibição do processo corrosivo após as primeiras 48 hs de imersão em ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹, tendo este valor decaído ao longo do ensaio. Entretanto, em ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹, a eficiência máxima obtida foi de apenas 92,8% neste mesmo intervalo, diminuindo rapidamente com o tempo de imersão.

A partir da análise das Tabelas 06 e 07, podemos observar que as soluções ácidas (HCl 0,1 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 0,1 mol.L⁻¹) na presença do inibidor à base de Noni apresentam um poder de inibição da corrosão bastante satisfatório durante as primeiras 144 horas, decaindo ao longo do tempo de imersão. Portanto, podemos sugerir que o tempo de imersão acarreta

numa diminuição da eficiência do inibidor, o que faz com que a utilização deste extrato como inibidor de aço carbono tenha viabilidade apenas para períodos de imersão inferiores a 6 dias.

Conforme reportado na literatura, a maioria dos inibidores verdes têm como mecanismo de inibição o processo de adsorção. De acordo com Tronco (2017), como esse processo é dinâmico, é possível que com o decorrer do tempo de imersão comece a ocorrer a dessorção das moléculas orgânicas que tenham se adsorvido sob a superfície metálica, podendo levar a uma corrosão localizada do aço o que poderia justificar a diminuição de eficiência observada com o passar do tempo de análise.

Tabela 06 - Parâmetros de perda de massa para o aço carbono ASTM A178 imerso em HCl 0,1 mol.L⁻¹ em função do tempo de imersão.

Tempo de imersão (h)	Sem Inibidor		Inibidor Noni			Inibidor BTA		
	% Δm	TC (mm/y)	% Δm	TC (mm/y)	IE (%)	% Δm	TC (mm/y)	IE (%)
24	2,8693	12,8113	0,1674	0,5864	95,42	1,0591	4,7610	62,84
48	3,9902	6,4056	0,3763	0,2932	95,42	2,5186	2,3805	62,84
72	4,1826	6,7854	0,7122	0,8005	88,20	3,3881	5,0499	25,58
96	4,2865	5,2154	0,7398	0,8589	83,53	3,7776	4,2307	18,88
144	4,4494	3,6090	1,3380	1,3152	63,56	4,2044	3,1380	13,05
168	4,6505	3,2180	1,9631	1,3503	58,04	4,5721	2,6192	18,61

Fonte: O autor (2020)

Tabela 07 - Parâmetros de perda de massa para o aço carbono ASTM A178 imerso em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em função do tempo de imersão.

Tempo de imersão (h)	Sem Inibidor		Inibidor Noni			Inibidor BTA		
	% Δm	TC (mm/y)	% Δm	TC (mm/y)	IE (%)	% Δm	TC (mm/y)	IE (%)
24	4,7192	21,9146	0,3858	1,5860	92,76	3,8465	18,4562	15,78
48	5,1083	10,9573	0,6096	0,7930	92,76	5,2712	9,2281	15,78
72	5,3930	8,3346	0,7646	1,2302	85,24	6,1157	9,5171	-14,19
96	5,5910	6,4786	0,9056	1,0919	83,15	6,4284	7,5013	-15,78
144	6,1627	4,7537	1,2966	1,0403	78,12	7,3511	5,4610	-14,88
168	6,7633	4,4654	1,6267	1,1155	75,02	7,8614	5,2855	-18,36

Fonte: O autor (2020)

Legenda: %Δm: Perda de massa relativa; TC: Taxa de corrosão; %IE: Eficiência do inibidor.

Os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos de perda de massa mostram eficiências de inibição superiores a 90%, durante as primeiras 48 horas de imersão, isto demonstra que o extrato aquoso de sementes de noni pode ser utilizado para inibir processos corrosivos (*e.g.* decaagem química) de aço carbono A178 em meios ácidos.

4.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para realizar um estudo mais detalhado do processo de inibição, foi realizada uma comparação dos resultados obtidos a partir do ensaio de perda de massa com a técnica eletroquímica de impedância eletroquímica para os sistemas com HCl e H₂SO₄. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em intervalos semelhantes aos dos ensaios gravimétricos, ou seja, variando-se os tempos de imersão desde 0 h à 168 hs, sendo realizadas medições a cada 24 hs.

Os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) obtidos para o aço carbono ASTM A178 nos meios ácidos estudados na ausência e na presença de inibidor, mostraram que os potenciais se mantiveram constantes após decorridos 30 minutos de imersão. As curvas de OCP *versus* tempo obtidas tanto na ausência como na presença dos inibidores apresentaram comportamentos semelhantes em todas as condições estudadas, tendo sido levemente mais negativos nos meios contendo os inibidores. O potencial foi de, aproximadamente, 500 mV, não apresentando variações significativas. Os potenciais de circuito aberto obtidos estão apresentados nas Tabelas 08 e 09.

Os diagramas de impedância obtidos, representados nas Figuras 21 e 22, exibem, em geral, para todos os sistemas estudados (meios ácidos sem inibidor, com inibidor à base de noni, com inibidor comercial) apenas um único arco capacitivo na faixa de frequência adotada, indicando portanto que a corrosão do aço carbono ASTM A178 é controlada, principalmente, pelo processo de transferência de carga.

Entretanto, nas primeiras 24 hs de imersão podemos observar a formação de um pequeno arco indutivo nas frequências mais baixas, tanto em ácido clorídrico quanto em ácido sulfúrico. De acordo com Furtado *et. al.* (2019), isto pode ser devido à dissolução ou desorção de algumas espécies da superfície, as quais podem ser moléculas do inibidor que não estão tão fortemente aderidas à superfície ou íons de ferro.

Os dados obtidos, a partir dos ensaios de impedância, para os dois meios estudados estão disponibilizados nas Tabelas 08 e 09. A eficiência de inibição foi calculada de acordo com a Equação 10.

Figura 21 - Diagramas de Nyquist para o aço carbono ASTM A178 em HCl 0,1 mol.L⁻¹ (a) na ausência de inibidor (b) na presença do inibidor noni (c) na presença do inibidor BTA.

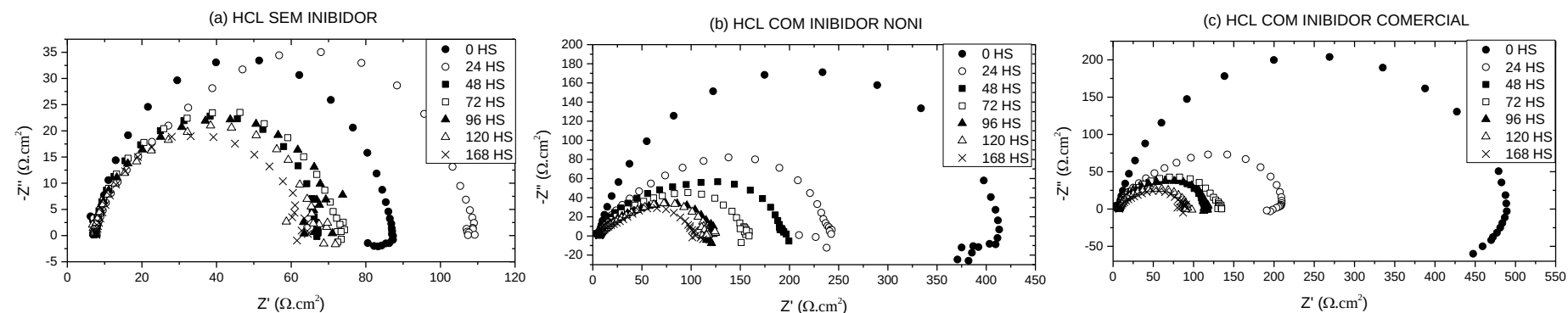
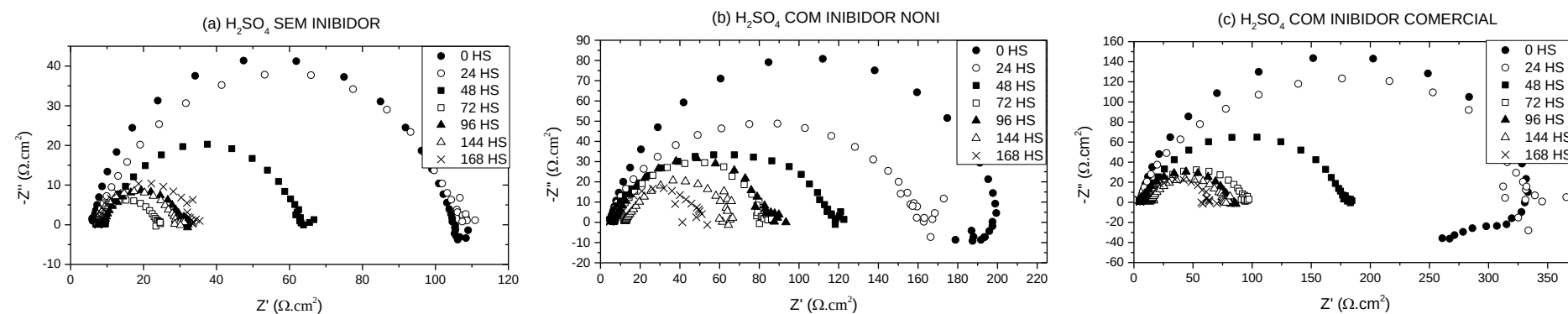


Figura 22 - Diagramas de Nyquist para o aço carbono ASTM A178 em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ (a) na ausência de inibidor (b) na presença do inibidor noni (c) na presença do inibidor comercial BTA.



Fonte: O autor (2020)

Tabela 08 - Parâmetros de impedância para o aço carbono ASTM A178 imerso em HCl 0,1 mol.L⁻¹ em função do tempo.

Tempo de imersão (h)	Sem Inibidor				Inibidor Noni					Inibidor BTA				
	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	% IE	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	% IE
0	-0,494	78,295	33,422	60,822	-0,491	408,631	171,150	2,276	80,840	-0,488	487,692	203,850	1,601	83,946
24	-0,497	103,732	35,027	43,803	-0,506	236,067	82,098	8,212	56,058	-0,511	211,244	73,128	10,303	50,895
48	-0,498	62,041	22,816	112,434	-0,523	192,252	56,631	14,618	67,729	-0,503	111,089	39,906	35,901	44,152
72	-0,506	67,886	23,517	99,690	-0,500	154,918	45,331	22,663	56,180	-0,504	133,821	42,747	27,822	49,271
96	-0,512	64,869	22,176	110,636	-0,508	124,159	33,915	37,796	47,753	-0,510	112,260	37,541	37,765	42,215
120	-0,496	61,737	21,012	122,693	-0,501	119,692	34,131	38,959	48,421	-0,505	90,121	27,112	65,138	31,496
168	-0,501	56,264	18,976	149,071	-0,495	99,493	29,161	54,856	43,450	-0,496	83,414	24,257	78,660	32,548

Fonte: O autor (2020).

Tabela 09 - Parâmetros de impedância para o aço carbono ASTM A178 imerso em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em função do tempo.

Tempo de imersão (h)	Sem Inibidor				Inibidor Noni					Inibidor BTA				
	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	% IE	OCP (V)	R _{ct} (Ω.cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	% IE
0	-0,493	99,217	41,380	38,766	-0,487	196,414	80,830	10,025	49,486	-0,480	549,982	143,538	2,016	81,960
24	-0,509	99,548	37,821	42,272	-0,543	163,013	48,821	19,998	38,932	-0,535	561,298	123,310	2,299	82,265
48	-0,488	54,562	20,297	143,710	-0,543	116,326	33,365	41,007	53,095	-0,506	288,567	64,798	8,512	81,092
72	-0,475	16,491	6,194	1558,241	-0,490	74,240	29,443	72,812	77,787	-0,495	147,125	32,315	33,476	88,791
96	-0,479	22,029	8,620	838,083	-0,496	75,500	31,651	66,601	70,822	-0,493	126,099	30,330	41,613	82,530
144	-0,495	22,150	8,442	851,087	-0,116	53,391	20,665	144,252	58,513	-0,500	107,073	23,410	63,496	79,313
168	-0,505	26,066	10,412	586,438	-0,135	47,280	16,867	199,570	44,869	-0,128	99,400	22,701	70,533	73,776

Fonte: O autor (2020)

Legenda: OCP: Potencial de Circuito Aberto; R_{ct}: Resistência; f_{max}: Frequência máxima; C_{dl}: Capacitância; %IE: Eficiência do inibidor

Podemos observar também que os diagramas de Nyquist obtidos apresentaram uma pequena dispersão na faixa de frequências menores ou um desvio dos semicírculos ideais. Segundo Krishnaveni e Ravichandran (2015), esta dispersão pode ser atribuída à rugosidades e falta de homogeneidade na superfície dos eletrodos de trabalho, decorrentes do processo de corrosão dos mesmos.

A partir da análise das Tabelas 08 e 09 podemos perceber que houve um aumento significativo nos valores de resistência, associadas a uma diminuição da capacitância da dupla camada nas amostras de aço que estavam na presença dos inibidores em relação às amostras que estavam na ausência dos mesmos. Isto implica que houve redução na taxa de corrosão na presença dos inibidores, provavelmente devida à adsorção de moléculas orgânicas na superfície metálica. De acordo com Souza e Spinelli (2009), a dupla camada formada na interface metal-solução é considerada como um capacitor elétrico, no qual a capacitância diminui devido ao deslocamento das moléculas de água e outros íons originalmente adsorvidos na superfície do eletrodo, formando uma película protetora.

Para os dois meios eletrolíticos estudados na presença dos inibidores (natural e sintético), podemos observar que o valor da capacitância da dupla camada elétrica diminuiu em relação ao branco. Conforme Furtado *et. al.* (2019), isto pode ser porque a adsorção de moléculas presentes no inibidor promove a compactação da dupla camada elétrica presente na interface metal-solução.

Possivelmente os compostos fenólicos presentes no extrato, identificados nas análises cromatográficas e de FTIR, interagem com a superfície metálica inibindo o processo corrosivo (ROCHA, 2013). Estes compostos, ricos em grupos como $C=O$ e OH , tendem a se adsorver nos sítios ativos anódicos e/ou catódicos da superfície do aço por meio de ligações físicas e / ou químicas (RAMEZANZADEH *et. al.*, 2019). Além disso, o extrato também apresenta compostos heterocíclicos que tendem a se fixar facilmente na superfície do metal por meio de seus elétrons livres, anéis aromáticos e grupos funcionais polares que atuam como centros de adsorção (POPOOLA, 2019).

A partir da análise das Figuras 23 e 24 podemos observar que a resistência à transferência de carga (R_{ct}) diminuiu e os valores de capacitância aumentaram no decorrer do tempo de imersão para todos os sistemas avaliados: na ausência e na presença tanto do inibidor natural quanto do sintético nos dois meios ácidos avaliados.

Nas soluções de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a resistência da solução (R_s) apresentou valores levemente superiores na presença dos dois inibidores quando comparados ao branco, isto indica que a presença destes altera a resistência o meio. Conforme explica Souza e Spinelli (2009), compostos orgânicos reduzem a constante dielétrica de soluções aquosas, aumentando a resistência.

Figura 23 – Curvas de resistência à transferência de carga (R_{ct}) *versus* o tempo obtidas para o aço carbono ASTM A178 em (a) HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (b) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

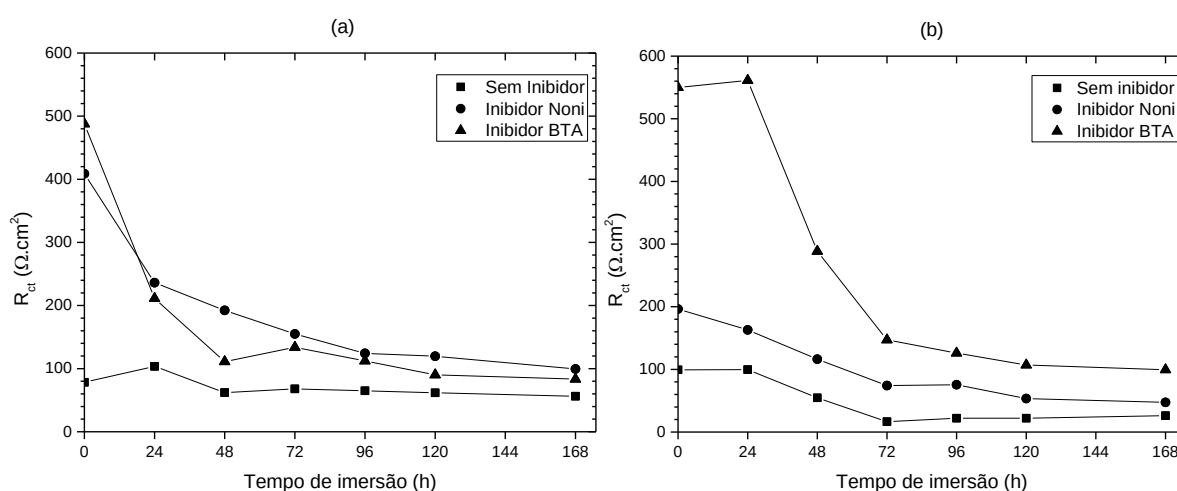
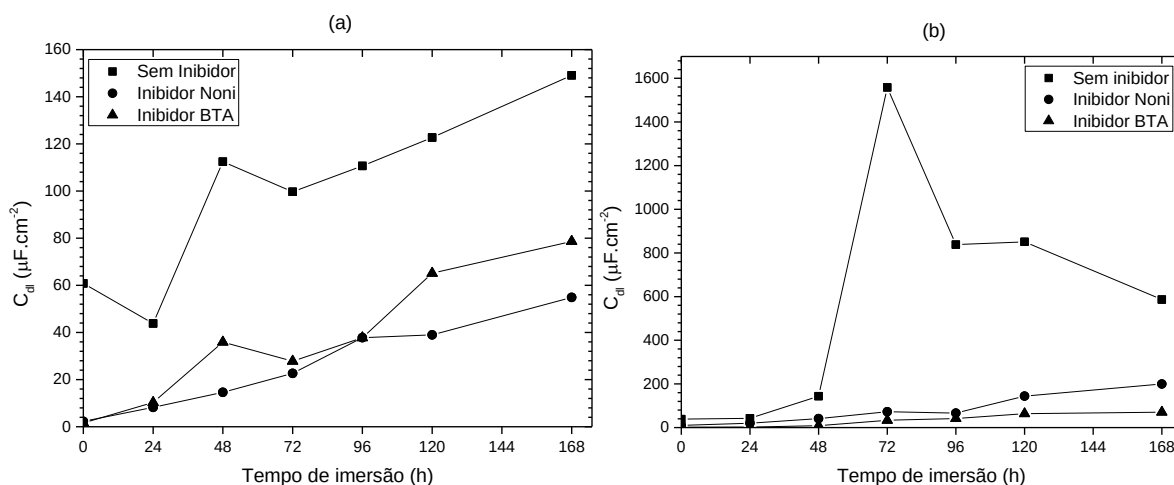


Figura 24 – Curvas de capacitância da dupla camada (C_{dl}) *versus* o tempo obtidas para o aço carbono ASTM A178 em (a) HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (b) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



O melhor resultado de eficiência de inibição do extrato de noni e do BTA foram obtidos em solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e foram iguais a 80,83% e 83,95%, respectivamente, tendo sido obtidos logo após a estabilização do potencial de corrosão, que ocorre depois de 30 minutos de imersão. Em seguida, podemos perceber uma diminuição gradual dessa eficiência com o tempo que pode ser devida a degradação do inibidor ou à dessorção das moléculas, provavelmente, por causa da natureza ácida do meio corrosivo. Estes resultados corroboram com os obtidos nos ensaios gravimétricos e podem significar que a natureza da adsorção para este processo é física, pois a fisiossorção é uma interação mais fraca que a quimiossorção.

Como estratégia para tentar aumentar essa eficiência de inibição, poderia-se adicionar ao inibidor orgânico uma pequena quantidade de algum composto inorgânico que resulte em uma inibição mais eficaz por sinergismo (RAMEZANZADEH *et. al.*, 2019) ou também poderiam ser adicionadas substâncias como surfactantes, solvente e co-solventes (FINSGAR; JACKSON, 2014).

Verificamos que, apenas no início do ensaio, o inibidor comercial apresentou a maior eficiência, para todos os demais tempos de imersão avaliados o extrato de noni exibiu os melhores resultados. Além disso, a velocidade de decaimento da eficiência de inibição do benzotriazol é bem maior que a do noni. Isto indica que, nas condições estudadas, o inibidor natural apresenta maior estabilidade que o sintético em HCl.

De acordo com Tronco (2017), os grupos funcionais (*e.g.* O–H, C–O) presentes nas substâncias que compõem o extrato de noni, e identificados na análise de FTIR, favorecem a adsorção nos sítios ativos do metal imerso no meio ácido.

Para a solução de H₂SO₄, o inibidor noni apresentou um aumento gradativo da eficiência de inibição em relação ao tempo de imersão, exibindo o valor máximo igual a 77,8%, após 72 horas. Segundo Tronco (2017), este aumento pode ser atribuído à formação de uma camada superficial, possivelmente de óxidos sobre o metal. Após este intervalo de tempo, a eficiência começou a diminuir, provavelmente devido ao desprendimento desses óxidos da superfície.

5 CONCLUSÕES

A caracterização química por cromatografia permitiu a identificação de 09 (nove) compostos químicos de diferentes classes orgânicas, tais como: iridóides, cumarinas, flavonoides e ácidos fenólicos presentes no extrato aquoso de sementes de *Morinda citrifolia* obtido neste trabalho. A análise de FTIR permitiu comprovar esses resultados, a partir da identificação de vários grupos funcionais, como: OH, C=O, C-H, C-O.

A avaliação da atividade antioxidante do extrato corroborou com as análises anteriores que haviam identificado a presença de várias substâncias com essa característica, estes resultados endossaram a importância de avaliá-lo como inibidor de corrosão.

As análises de TGA e DSC foram eficientes na determinação do teor de umidade do extrato e na avaliação da faixa de temperatura em que ocorre a decomposição de algumas substâncias identificadas previamente na amostra.

A partir do ensaio gravimétrico de perda de massa, verificou-se que o inibidor obtido a partir do extrato aquoso de sementes de Noni apresenta um valor máximo de eficiência em HCl superior ao obtido em H₂SO₄, ambos com um tempo de imersão igual a 24hs. A eficiência de inibição nos meios ácidos estudados diminui com o tempo de imersão.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram eficientes nas medições e confirmaram os resultados obtidos a partir da análise de perda de massa.

A partir dos resultados obtidos podemos sugerir que o extrato aquoso de sementes de noni pode ser utilizado como inibidor de corrosão em banhos de decapagem ácida de trocadores de calor que operem em temperaturas de até 200 °C.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, P. P., FERMINIANO, M. H. ALMEIDA, I. F., DOURADO, D. M. Ação do extrato da planta noni (*Morinda citrifolia* L.) sobre os níveis de AST e ALT no fígado de ratos Wistar tratados com ração hiperlipídica. *In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 8ª ed.. Anais. São Paulo, 2017.

ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Formulações com Extrato Vegetal por Técnicas Eletroquímicas e Gravimétrica. *Rev. Virtual Quím.*, v. 7, n.5, p. 1841-1853, 2015.

ALENCAR, M. F. A.; OLIVEIRA, L. R. F.; GOMES, R. S.; GOMES, F. F. S.; NETO, J. A. M. A.; JÚIOR, J. M. F.; SILVA, R. C. B. Extratos de plantas da *Caatinga* como inibidor de corrosão. *In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA*, 5ª ed.. **ENCONTRO NORTE-NORDESTE DE ENSINO DE QUÍMICA**, 3º ed. Anais. Natal – RN, 2013.

ALMEIDA-SOUZA, F.; CARDOSO, F. O.; SOUZA, B. V.C.; VALLE, T. Z.; SÁ, J. C.; OLIVEIRA, I. S. S.; SOUZA, C. S. F.; TELLIS, C. J. M. ; CHAGAS, M. S. S.; BEHRENS, M. D.; ABREU-SILVA, A. L.; CALABRESE, K. S. *Morinda citrifolia* Linn. Reduces Parasite Load and Modulates Cytokines and Extracellular Matrix Proteins in C57BL/6 Mice Infected with *Leishmania (Leishmania) amazonensis*. **PLoS Neglected Tropical Diseases**, [s.l.], v. 10, n. 8, p. 1–17, 2016.

AMINI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; KASHANI, A. H. N.; ROUHAGHDAM, A. S. Mild Steel Corrosion Inhibition by Benzotriazole in 0.5M Sulfuric Acid Solution on Rough and Smooth Surfaces. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 12, p. 8708–8732, 2017.

ASSI, R. A.; DARWIS, Y.; ABDULAQI, I. M.; KHAN, A. A.; VUANGHAO, L.; LAGHARI, M.H.. *Morinda citrifolia* (Noni): A comprehensive review on its industrial uses, pharmacological activities, and clinical trials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 691–707, 2017.

ASTM - American Society for Testing Materials, 1999. **ASTM G1-90 (1999)**: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, Philadelphia, USA, 1999.

ASTM - American Society for Testing Materials, 1999. **ASTM G31-72 (2004)**. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, Philadelphia, USA, 2004.

BANCZEK, P., ROGERO, S. O., COELHO, J. M. S. BOHRER-MOREL, M. B., COSTA, I., ROGERO, J. R., PIRES, M. A. F.. Avaliação da toxicidade do Benzotriazol como inibidor de corrosão. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – **CBECiMat**, 19^o ed., Anais. São Paulo, 2010.

BHARATHI, K., LAKSHMI, S. GEETHA, S. Inhibitive effect of Morinda citrifolia L. leaves extract on aluminium corrosion in HCl médium. **J. Chem. Pharm. Res.**, v. 5, n. 5, p. 187-194, 2013.

BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale* L.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n.4, p. 902-908, Campinas, 2007.

CHAN-BLANCO, Y. VAILLANT, F. PEREZ, A. M. REYNES, M. BRILLOUET, J. BRAT, P.. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): a review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties. **J. Food Compos. Anal.**, v. 19 n. 6-7, p. 645–654, 2006.

CNI - Confederação Nacional da Indústria. **A indústria do aço no Brasil**. Instituto Aço Brasil, Brasília, 2017.

COSTA, A. B., OLIVEIRA, A. M. C., SILVA, A. M. O., MANCINI-FILHO, J., LIMA, A. Atividade antioxidante da polpa, casca e sementes do noni (*Morinda citrifolia* Linn). **Rev. Bras. Frutic.**, v. 35, n. 2, p. 345-354, Jaboticabal - SP, 2013.

COSTA, S. N. **Compostos derivados do Imidazol como inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido**. 2017.69f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2017.

CUNHA, M. T. **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. 128f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

DIAS, C. C.; BATISTA, K. C. F.; BANDEIRA, K. K. B.; ABREU, C. V.; MAGALHÃES, M. L. M.; PEREIRA, S. E. B.. Avaliação de produto natural como inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido em ensaios de tração. **Rev. Destaques Acadêmicos**, v. 9, n. 4, Lajeado, 2017.

FADARE, O. O.; OKORONKWO, A. E.; OLASEHINDE, E. F. Assessment of anti-corrosion potentials of extract of *Ficus asperifolia*-Miq (Moraceae) on mild steel in acidic medium. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 8-22, 2016.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. **Rev. Virtual Quim.** v. 5 n. 4 p.746-759, 2013.

FERNANDES, C. M. **Avaliação da eficiência de inibidor de corrosão na presença de inibidores de incrustação e sequestrantes de H₂S**. 2016. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2016.

FERREIRA, D. A. C.; GOMES, F. M.; FILHO, L. A. G. S.; MACHADO, M. G.; CABRAL, M. F.; SOUZA, F. C. Avaliação de extrato de *Ananas Comosus* com atividade anticorrosiva para ligas metálicas de aço carbono 1020. In: **Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 8º ed., 2015, Curitiba - PR. Anais. Curitiba - PR, 2015.

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

FISPQ. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. **Merck**. 2005.

FRANCO, M., HERRERA-HERNÁNDEZ, H., OROZCOA, I. G., HERRASTI, P. Extracto acuoso natural de Morinda Citrifolia como inhibidor de corrosión del acero AISI-1045 en ambientes ácidos de HCl. **Revista de Metalurgia**, v. 54, n. 4, e128, ISSN-L: 0034-8570. 2018. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.128>.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Rev. Virtual Quim.**, v.6, n. 2, p. 293-309, 2014.

FURTADO, L. B.; NASCIMENTO, R. C.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; COSTA, L. M.; ROCHA, J. C.; PONCIANO, J. A. C. Eco-friendly corrosion inhibitors based on cashew nut shell liquid (CNSL) for acidizing fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 284, p. 393 – 404, 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livro Técnico e Científicos, 2011.

GROSSER, F. N. **Inibidores Orgânicos de Corrosão - Estudos com compostos químicos naturais usando diferentes tipos de mentas**. 2015. 97f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

ICZ. **Instituto de Metais Não Ferrosos**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/Bridges-Brazil-2013.pdf>>. Acesso em: 05/01/2020 às 18:00.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **A Siderurgia em Números**. Instituto Aço Brasil, 2018.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2º ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook>>. Acesso em: 13/12/2019 às 13:00.

KIND, T.; FIEHN, O. Seven Golden Rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry. **BMC Bioinformatics**, v. 8, n. 105, p. 1–20, 2007.

KRISHNAVENI, K., RAVICHANDRAN, J. A Study on the Inhibition of Copper Corrosion in Sulphuric Acid by Aqueous Extract of Leaves of *Morinda tinctoria*. **J Fail. Anal. and Preven.**, v. 15, p. 711–721, 2015

KRISHNAVENI, K., RAVICHANDRAN, J. Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl médium. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 24, p. 2704–2712, 2014.

KRISHNAVENI, K., RAVICHANDRAN, J. SELVARAJ, A. Effect of *Morinda Tinctoria* Leaves Extract on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium. **Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)**, v.26, n.3, p. 321—327, 2013.

KUSUMASTUTI, R., PRAMANA, R. I., SOEDARSONO, J. W. The use of *morinda citrifolia* as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 3.5% NaCl solution. **AIP Conference Proceedings** 1823, 020012, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4978085>.

LAI, Z. et al. Identifying metabolites by integrating metabolome databases with mass spectrometry cheminformatics. **Nature Methods**, v. 15, n. 1, p. 53–56, jan. 2018.

MATHESWARAN, P., RAMASAMY, A. K. Influence of benzotriazole on corrosion inhibition of mild steel in citric acid medium. **E-Journal of Chemistry**. v. 7, n. 3, p. 1090 – 1094, 2010.

MENNUCCI, M. M., BANCZEK, E. P., RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p. 418–424, 2009.

MIAN-YING, W., WEST, B. J., JENSEN, C. J., NOWICKI, D., CHEN, S., PALU, A., ANDERSON, G. *Morinda citrifolia* (Noni): A literature review and recent advances in Noni research. **Acta Pharmacol Sin**, v. 23, n. 12, p. 1127-1141, 2002.

MORAIS, W. R. S.; SILVA, J. S.; SILVA, C. L. P.; ZANTA, J. T. Estudo prospectivo do uso da própolis como inibidor de corrosão. **Cad. Prospec.**, Salvador, v. 10, n. 3 p.615-625, 2017.

MULLER, J. C. **Toxicidade reprodutiva da Morinda citrifolia Linn.** 2007. 103f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

NABI, A. S. A.; HUSSAIN, A. A. Synthesis ,Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. **Journal of Basrah Researches (Sciences)**, v. 38, n. 1,p. 125-146, 2012.

NELSON, S. C. Species profiles for Pacific island agroforestry Morinda citrifolia noni. **Permanent Agriculture Resources**, 2006. Disponível em: <<http://www.traditionaltree.org/>>. Acesso em: 16/12/2019 às 17:00.

NELSON, S. Noni seeds handling and seedling production. Fruits and nuts. **Cooperative extension service/CTAHR**, University of Hawaii at Mānoa. Disponível em <<http://www.ctahr.hawaii.edu/noni/downloads/FN10.pdf>>. Acesso em: 08/01/2020. 2005.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007.

OLIVEIRA, T. M.; CARDOSO, S. P. Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) como inibidor de corrosão de origem vegetal. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.6, n. 1/2, p. 46-53, 2014.

OLIVEIRA, T.M.; ALVES, P.H.X.; CARDOSO, S.P. Produtos Naturais como inibidores de corrosão: avaliação do chá branco. In: **Congresso Brasileiro de Química**. 53º ed., 2013, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro - RJ, 2013

ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S. FUMAGALLI, G.; BRENNNA, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 2959–2968, 2009.

PALU, A. K.; WEST, B. J.; JENSEN, C. J. Noni Seed Oil Topical Safety, Efficacy, and Potential Mechanisms of Action. **Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications**, v. 2, p. 74-78, 2012.

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

POPOVA. A., Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2144–2148, 2007.

POTTERAT, O. FELTEN, R. V. DALSGAARD, P. W. HAMBURGER, M. Identification of TLC markers and quantification by HPLC-MS of various constituents in noni fruit powder and commercial noni-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 18, p. 7489–7494, 2007.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Ed. Hemus, 1988.

RAMEZANZADEH, M.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B.; SANAEIA, Z. Adsorption mechanism and synergistic corrosion-inhibiting effect Zn²⁺ between the green Nettle leaves extract and cations on carbon steel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 77, p. 323-343, 2019.

ROCHA, J. C. R.; GOMES, J. A. C. P. Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Revista Matéria**. ISSN 1517-7076 artigo e-11927, 2017.

ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**. 2013. 90 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro - RJ, 2013.

SAMPAIO, C. G. **Estudo químico bioguiado das sementes de Morinda citrifolia Linn (NONI) e suas aplicações**. 2010. 135f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2010.

SAMPAIO, C. G. FREITAS, F. A. SOUZA F. T. C. BRITO, E. S. BECKER, H. TREVISAN, M. T. S. Characterization and Use of Noni (*Morinda citrifolia* L.) Seeds for the

Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 15, N. 02, 2015.

SILVA, C. T. FRANCO, T. D. JORDÃO, C. O. ANÁLISE FITOQUÍMICA E ENSAIO TOXICOLÓGICO DO EXTRATO HIDROALCOÓLICO DE *Morinda citrifolia* (NONI). **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 19, n.1, 2016.

SILVESTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, 7ª ed. 2015.

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 642 – 649, 2009.

SUMNER, L. W. AMBERG, A. BARRET, D. BEALE, M. H., BEGER, R. DAYKIN, C. A. FAN, T. W. –M. FIEHN, O. GOODACRE, R. GRIFFIN, J. HANKEMEIER, T. HARDY, N. HARNLY, J. HIGASHI, R. KOPKA, J. LANE, A. N., LINDON, J. C., MARRIOTT, P. NICHOLLS, A. W. REILY, M. D. THADEN, J. J., VIANT, M. R. Proposed minimum reporting standards for chemical analysis. **Metabolomics**, v. 3, n. 3, p. 211–221, 2007.

TINOCO, J. M. A Importância das técnicas intrusivas e não intrusivas combinadas na monitoração da corrosão interna. **Revista Corrosão & Proteção**. Artigo técnico. ABRACO v. 15, n. 64, 2018.

TORRES, V. V. CABRAL, G. B. SILVA, A. C. G., FERREIRA, K. C. R., D'ELIA, E. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCL 1 mol L⁻¹. **Quim. Nova**, v. 39, n. 4, p. 423-430, 2016.

TRONCO, M. I. F. **Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de *Morinda citrifolia* en la inhibición de la corrosión de acero estructural**. 2017. 97f. Dissertação de Mestrado. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, 2017.

TSUGAWA, H. NAKABAYASHI, R. MORI, T. YAMADA, Y. TAKAHASHI, M., RAI, A. SUGIYAMA, R., YAMAMOTO, H. NAKAYA, T., YAMAZAKI, M., KOOKE, R., BAC-

MOLENAAR, J. A., OZTOLAN-EROL, N., KEURENTJES, J. J. B., ARITA, M., SAITO, K. A cheminformatics approach to characterize metabolomes in stable-isotope-labeled organisms. **Nature Methods**, v. 16, n. 4, p. 295–298, 2019.

TSUGAWA, H., CAJKA, T., KIND, T., MA, Y., HIGGINS, B., IKEDA, K. KANAZAWA, M., GHEYNST, J. V., FIEHN, O., ARITA, M. MS-DIAL: data-independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis. **Nature Methods**, v. 12, n. 6, p. 523–526, 2015.

UMOREN, S.A. SOLOMON, M. M. OBOT, I. B. SULEIMAN, R. K. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 91–115, 2019.

WCO - **World Corrosion Organization**. 2017. Disponível em: <<http://corrosion.org/>>. Acesso em: 06/06/2018 às 18:00.

WEST, B. J. JENSEN, C. J. WESTENDORF, J.. A new vegetable oil from noni (*Morinda citrifolia*) seeds. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1988–1992. 2008. doi:10.1111/j.1365-2621.2008.01802.x

ANEXO A - CERTIFICADO DE GARANTIA DA QUALIDADE DO AÇO UTILIZADO

 TUBERFIL A Força da Qualidade!		CNPJ: 59300962/0001-09 I.E.: 353.034.677-117 RUA DALÍZIO SILVEIRA BARROS, 290 DISTRITO INDUSTRIAL INDAIATUBA - SÃO PAULO - BRASIL CEP: 13347-350 FONE: 55 19 38018855 FAX: 55 19 38018851 http: www.tuberfil.com.br E-mail: tuberfil@tuberfil.com.br		CLIENTE-CUSTOMER: AÇO SHOPPING COMERCIO LTDA RUA TERESA CRISTINA 1262 Fortaleza CE NOTA FISCAL - INVOICE:0001599306 DATA - DATE: 19.08.2019 PÁGINA - PAGE: 1																				
CERTIFICADO DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE CERTIFICATION REPORT				N° : 254777																				
ETIQUETA NÚMERO TICKET NUMBER	IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO TUBO DE AÇO CARBONO COM COSTURA PRODUCT OF DESCRIPTION WELDED CARBON AND ALLOY STEEL TUBING	N° BOBINA COIL No	ENSAIOS MECÂNICOS MECHANICAL TESTING							COMPOSIÇÃO QUÍMICA - CHEMICAL COMPOSITION (%)														
			LE YS MPa	LR TS MPa	A EL%	DUREZA HARDNESS HRB	EXPANSÃO DRIFT EXPANSION %	EDOT CURRENT TESTING	HIDROST HYDRAULIC LEAK TIGHTNESS	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb	V	W	B
0926673	TE30.80x3.05x6000 RIB NDK ASTM 178 GRA A	S18G9032	190	325	35	71	OK	OK		0.140	0.425	0.008	0.011	0.004	0.050									
0927024	TE30.80x3.05x6000 RIB NDK ASTM 178 GRA A	M17DQ284	256	368	53	70	OK	OK		0.100	0.460	0.005	0.007	0.020	0.048									
0942805	TE30.80x3.05x6000 RIB NDK ASTM 178 GRA A	S13AA203	203	370	18	75	OK	OK		0.140	0.420	0.013	0.012	0.010	0.035									
0963425	TE30.80x3.05x6000 RIB NDK ASTM 178 GRA A	S10K5157	112	368	54	71	OK	OK		0.110	0.420	0.025	0.011	0.010	0.040									
0966052	TE30.80x3.05x6000 RIB NDK ASTM 178 GRA A	S19A5128	265	368	46	69	OK	OK		0.090	0.460	0.016	0.009	0.020	0.041									
OBSERVAÇÕES - REMARKS: MATERIAL EM CONFORMIDADE COM A NORMA ASTM A178/A 178M 2012 GRAU A M GRAU A									CERTIFICAMOS PELO PRESENTE QUE AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS MATERIAS PRIMAS RELACIONADAS ACIONAM-SE CONFORME CERTIFICADO DE ORIGEM DAS USINAS SIDERÚRGICAS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE CHEMICAL CHARACTERISTICS MEET THE RAW MATERIALS ARE RELATED AS CERTIFICATE OF ORIGIN OF THE STEEL PLANTS.									CERTIFICADO EMITIDO ELETRONICAMENTE DEPARTAMENTO DE QUALIDADE QUALITY MANAGER						