



## OBTENÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO A PARTIR DE EXTRATOS DE PRODUTOS NATURAIS

Janaina Cardozo da Rocha

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano  
Gomes  
Eliane D'Elia

Rio de Janeiro  
Março de 2013

OBTENÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO A PARTIR DE EXTRATOS DE  
PRODUTOS NATURAIS

Janaina Cardozo da Rocha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Prof. Eliane D'Elia, D.Sc.

---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

---

Prof. Alexandre Guedes Torres, D.Sc.

---

Prof. Aurea Echevarria, D.Sc.

---

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Rocha, Janaina Cardozo da

Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais/ Janaina Cardozo da Rocha. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 90 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes e Eliane D'Elia.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 78-90.

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Produtos Naturais. I. Ponciano, José Antônio da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus amados Pais, Oswaldo e Elizabeth, que estão sempre presentes no meu coração...*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por tudo...

À minha família que está sempre próxima em todos os momentos da minha vida. Em especial, aos meus amados irmãos, Wagner, Luís Cláudio, Jorgiane e Priscila.

À Professora Eliane D'Elia, pela orientação, amizade e colaboração desde a graduação.

Ao Professor José Antônio da C. Ponciano Gomes pela orientação, oportunidade, amizade e confiança na realização deste trabalho.

Ao técnico Alecir pelo suporte na realização dos ensaios, e que além de um ótimo profissional é uma pessoa sensacional.

Aos amigos do LabCorr, Laisa, Samara, Mariana, Eduardo, Érica, Camila, Caroline, Anderson, Lízia, Aline, Vanessa e Otávio pelo companheirismo e amizade.

Aos meus amigos, especialmente, à Flávia, Josiane, Sandra, Márcia, Tatiana Pery, Tatiana Moutinho, Valéria Correia, por todo carinho e incentivo.

A minha querida amiga, Adriana, que divide momentos alegres e tristes desde a graduação. E ainda teve que me aturar 24 horas por dia durante 3 meses. BB Itália. Tudo valeu a pena...

Ao Professor Alexandre Guedes Torres pela colaboração prestada, pelos ensinamentos e sugestões.

À Vanessa Naciuk por toda ajuda prestada nas análises de HPLC.

À Ana Paula e a Professora Lourdes Cabral pela colaboração prestada, por toda atenção e disponibilidade de tempo.

À EMBRAPA pela amostra de extrato de bagaço de uva cedida.

À banca examinadora pelas contribuições a melhoria deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

E a todas as pessoas que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## OBTENÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO A PARTIR DE EXTRATOS DE PRODUTOS NATURAIS

Janaina Cardozo da Rocha

Março/2013

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os inibidores naturais são obtidos a partir de extratos de plantas ou de material biodegradável, e acarretam a redução da intensidade de dissolução dos metais, diminuindo a sua corrosão. Pesquisas realizadas nos últimos anos relatam que muitos vegetais apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante, principalmente polifenóis. O presente trabalho investigou a utilização de extratos naturais obtidos de subprodutos domésticos/industriais como inibidores de corrosão em meio ácido e neutro. Os extratos analisados foram casca de laranja, semente de mamão e bagaço de uva. Esses estudos foram feitos por técnicas eletroquímicas de curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica, bem como ensaios de perda de massa. O meio neutro estudado simula a composição da água dos sistemas de resfriamento industrial com elevado ciclo de concentração, com 1050 ppm de cloreto, 450 ppm de íon cálcio e 160 ppm de íon bicarbonato e com pH 7,5. Os extratos tiveram um bom desempenho nos dois meios estudados. O extrato concentrado de bagaço de uva e o infuso de casca de laranja tiveram as melhores eficiências de inibição nos ensaios de perda de massa em 72 horas de imersão no meio neutro, cujo valor foi 75% e 60%, respectivamente. A eficiência destes inibidores foi mais significativa em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com eficiências superiores a 90% em 24 horas de imersão. O efeito da temperatura e do fluxo no processo de inibição do extrato de bagaço de uva também foi estudado.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CORROSION INHIBITORS OBTAINED FROM NATURAL PRODUCTS  
EXTRACTS

Janaina Cardozo da Rocha

March/2013

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Department: Metalurgical and Material Engineering

The inhibitors are obtained from natural plant extracts or biodegradable material, and cause a reduction in the intensity of dissolution of metals by lowering their corrosion. Research conducted in recent years report that many plants have, in their constitution, compounds with antioxidant activity, mainly polyphenols. This study investigated the use of natural extracts obtained from domestic / industrial byproducts as corrosion inhibitors in acidic and neutral medium. The orange peel, papaya seed and grape pomace extracts were analyzed. These studies were done using electrochemical techniques, such as: anodic and cathodic polarization curves, electrochemical impedance, and weight-loss tests. The neutral medium studied simulates the composition of water of industrial cooling systems with high concentration cycle, with 1050 ppm of chloride, 450 ppm of calcium and 160 ppm of bicarbonate and pH 7.5. The performance of extracts was good in both media studied. The concentrated grape pomace and infused orange peel extracts had the best inhibition efficiency in the weight-loss tests with a period of 72 hours of immersion in neutral medium, their efficiencies were 75% and 60%, respectively. The efficiency of these inhibitors was more significant in 1 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid medium, with efficiencies above 90% in a period of 24 hours of immersion. The effects of temperature and flow on the process of inhibition of grape pomace extract were also studied.

## ÍNDICE

1-	INTRODUÇÃO .....	1
2-	OBJETIVOS .....	2
	2.1- Objetivo Geral .....	2
	2.2- Objetivos Específicos .....	2
3-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
	3.1- Corrosão .....	3
	3.2- Formas de Corrosão.....	3
	3.3- Meios Corrosivos.....	4
	3.4- Corrosão do Aço em Meio Ácido.....	5
	3.5- Corrosão do Aço em Meio Neutro .....	5
	3.6- Inibidores de Corrosão.....	7
	3.6.1- Inibidores Convencionais.....	8
	3.6.2- Inibidores Naturais, Verdes ou Ecológicos.....	9
	3.7- Material Vegetal .....	16
	3.7.1- Casca da Laranja “Pera” .....	16
	3.7.2- Sementes do mamão papaia .....	17
	3.7.3- Bagaço de uva.....	19
	3.7.4- Preparo do Material Vegetal .....	20
	3.8- Métodos Eletroquímicos: Espectroscopia de Impedância eletroquímica e Curvas de Polarização .....	22
4-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
	4.1- Obtenção e caracterização dos extratos .....	23
	4.2- Meio Corrosivo.....	27
	4.3- Ensaio Eletroquímicos .....	27
	4.4- Medidas de Perda de Massa .....	29
	4.5- Análise de superfície .....	30

4. 6-	Sistema de Circuito Fechado (LOOP).....	31
5-	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1-	Resultados experimentais do extrato infuso da casca da laranja.....	32
5.2-	Resultados experimentais do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.....	39
5.3-	Resultados experimentais dos padrões presentes na casca da laranja .....	43
5.4-	Resultados experimentais do extrato infuso da semente do mamão .....	46
5.5-	Resultados experimentais do extrato hidroalcoólico do bagaço da uva.....	52
6-	CONCLUSÕES .....	75
7-	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8-	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	78
9-	ANEXO 1: RESULTADOS DE HPLC .....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3. 1-Estrutura química de alguns flavonoides .....	10
Figura 3. 2-Forma do complexo metal- lawsone (na proporção estequiométrica 1:1 e 2:1. Metal: Fe, Ni ou Zn.. .....	11
Figura 3. 3- Estrutura do Fe(III)-quelato. ....	15
Figura 3. 4- Laranja "Pera" .....	17
Figura 3. 5- Estrutura química da naringina e hesperidina.....	17
Figura 3. 6- Mamão papaia.....	18
Figura 3. 7- Uva tinta Pinot noir.....	20
Figura 3. 8- Diagramas de Nyquist e Bode .....	23
Figura 4. 1- Filtração à vácuo.....	25
Figura 4. 2- Liofilizador .....	25
Figura 4. 3- Rotaevaporador.....	26
Figura 4. 4- Fotos do extrato aquoso liofilizado da casca da laranja e extrato hidroalcoólico liofilizado da casca da laranja.....	26
Figura 4. 5- Fotos do extrato aquoso liofilizado da semente de mamão e extrato hidroalcoólico do bagaço de uva bruto e concentrado.....	27
Figura 4. 6- Arranjo esquemático para levantamento de impedância e curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER =eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.....	28
Figura 4. 7- AUTOLAB – PGSTA302.....	29
Figura 4. 8- Sistema de circuito fechado (LOOP) utilizado nos ensaios com fluxo .....	31
Figura 5. 1- Espectro de FTIR do extrato infuso da casca da laranja.....	33
Figura 5. 2- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja em diferentes concentrações.....	34
Figura 5. 3- Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato infuso da casca da laranja em diferentes concentrações.....	35
Figura 5. 4- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato infuso da casca da laranja em diferentes concentrações .....	36
Figura 5. 5- Espectro de FTIR do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.....	40

Figura 5. 6-	Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja em diferentes concentrações.....	41
Figura 5. 7-	Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato hidroalcoólico da casca da laranja em diferentes concentrações.....	41
Figura 5. 8-	Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato hidroalcoólico da casca da laranja em diferentes concentrações .....	42
Figura 5. 9-	Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença dos padrões: hesperidina, naringina, sinefrina. ....	45
Figura 5. 10-	Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença dos padrões hesperidina, naringina e sinefrina. ....	46
Figura 5. 11-	Espectro de FTIR do extrato infuso da semente do mamão. ....	47
Figura 5. 12-	Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato da semente do mamão em diferentes concentrações.....	48
Figura 5. 13-	Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato da semente do mamão em diferentes concentrações.....	48
Figura 5. 14-	Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato da semente do mamão em diferentes concentrações .....	49
Figura 5. 15-	Foto do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra sem extrato depois 120 horas de imersão a 25 °C. ....	51
Figura 5. 16-	Fotos do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na presença de diferentes concentrações de extrato da semente do mamão depois 72 horas de imersão a 25 °C. ....	52
Figura 5. 17-	Espectro de FTIR do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva.....	53
Figura 5. 18-	Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações.....	55
Figura 5. 19-	Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações. ....	56

Figura 5. 20- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações.....	57
Figura 5. 21- Imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono: superfície polida, superfície após imersão em 1 mol L <sup>-1</sup> HCl, superfície após imersão em 1 mol L <sup>-1</sup> HCl com 2% de extrato bruto e com concentrado de bagaço de uva.....	61
Figura 5. 22- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações .....	62
Figura 5. 23- Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações.....	63
Figura 5. 24- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva em diferentes concentrações. ....	64
Figura 5. 25- Imagens Fotográficas dos CPs utilizados no MEV, CP polido, CP Branco e CP imerso em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva.....	67
Figura 5.26- Imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono: superfície polida, superfície após imersão em solução neutra por 72 horas, superfície após imersão em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva, ponta do CP. ....	67
Figura 5. 27- Imagens de MEV (x5.000) do aço-carbono: superfície após imersão em solução neutra por 72 horas, superfície após imersão em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva centro do CP.....	68
Figura 5. 28- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva.....	70
Figura 5. 29- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva. ....	71
Figura 5. 30- CPs de perda massa e eletroquímico após o ensaio de 72 horas a 60°C ..	73
Figura 5. 31- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva, com e sem fluxo. ....	74
Figura 5. 32- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva: sem e com fluxo.....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja.....	37
Tabela 5.2: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato infuso da casca da laranja depois de 24, 72 e 120 horas de imersão a 25 °C. ....	38
Tabela 5.3: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. ....	43
Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato da semente do mamão. ....	50
Tabela 5.5: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato da semente do mamão depois de 24 e 72 horas de imersão a 25 °C. ....	51
Tabela 5.6: Totais fenólicos e atividade antioxidante para o extrato bruto e extrato concentrado de bagaço uva. ....	54
Tabela 5.7: Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado. ....	58
Tabela 5.8: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 4 e 24 horas de imersão a 25°C. ....	59
Tabela 5.9: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 4 horas de imersão a 25, 40 e 60 °C. ....	60
Tabela 5.10: Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado. ....	65
Tabela 5.11: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 24, 72 e 120 horas de imersão a 25°C. ....	66
Tabela 5.12: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva concentrado depois de 24 horas de imersão a 60°C em sistema estático. ....	68
Tabela 5.13: Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva concentrado depois de 72 horas de imersão a 60 °C. ....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
Cdl	Capacitância da dupla camada elétrica
CP	Corpo-de-prova
DRX	Difração de raios-X
ecs	Eletrodo de calomelano saturado
EI%	Eficiência de inibição
f	Frequência
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
GAE	Equivalente de ácido gálico
HEDP	ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$R_{ct}$	Resistência de transferência de carga
$R_p$	Resistência de polarização
TE	Equivalente de Trolox
V	Volt
$Z'$	Parte real da impedância
$Z''$	Parte imaginária da impedância
$Z_{AC}$	Impedância eletroquímica
XPS	Espectroscopia eletrônica de raios-X
$\omega$	Frequência angular
$\Omega$	ohm

## 1. INTRODUÇÃO

Ferro e aço são os materiais metálicos mais utilizados em estruturas expostas à atmosfera e meios ácidos em aplicações industriais, devido à sua disponibilidade e baixo custo. As soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido sulfúrico são amplamente utilizadas em limpeza ácida, decapagem, processos de desincrustação, e também em operações de perfuração (SOUZA & SPINELLI, 2009). Devido à exposição do aço carbono a ambientes corrosivos, eles são susceptíveis a diversos tipos de mecanismos de corrosão e, portanto, torna-se necessária a utilização de inibidores de corrosão para evitar a dissolução do metal (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Problemas de corrosão são a causa principal da degradação de sistemas de refrigeração de água feitos de aço-carbono. A fim de evitar a degradação destes sistemas, a água é frequentemente tratada com formulações de compostos inibidores de corrosão (BELLO *et al.*, 2010).

Muitos compostos orgânicos e inorgânicos são investigados como inibidores de corrosão do aço-carbono em diferentes soluções agressivas. Embora muitos destes compostos testados tenham eficiências de inibição alta, o uso deles ainda não é totalmente desejado devido aos seus efeitos perigosos sobre o homem e o ambiente, bem como seus preços elevados (EL-ETRE, 2008).

A partir dos anos 80, estudos sobre inibidores de corrosão foram focados no desenvolvimento de compostos "ecologicamente corretos" ("environmental friendly") em resposta a mudanças na legislação de proteção ambiental (BELLO *et al.*, 2010). Devido às exigências ambientais impostas atualmente para que inibidores de corrosão sejam mais ambientalmente adequados, existe um crescente interesse no uso de produtos naturais tais como extratos de folhas e sementes (VALEK & MARTINEZ, 2007). Os extratos de plantas são baratos e podem ser obtidos por um simples processo de extração (EL-ETRE, 2008). Como exemplo, citamos a extração por infusão e decocção.

Poucos são os trabalhos que ressaltam a importância do reaproveitamento dos resíduos descartados pela indústria como inibidores verdes. Os seguintes trabalhos seguem essa abordagem utilizando extratos de subproduto como inibidores de corrosão para aço-carbono em meio ácido: casca de banana (EDDY *et al.*, 2008), casca de fruta (laranja, manga, maracujá e caju) (ROCHA *et al.*, 2010), borra de café (TORRES *et al.*,

2011), casca de manga e laranja (SALEH et al., 1982), semente de mamão (ZUCCHI & OMAR, 1985), cascas e sementes de mamão (OKAFOR & EBENSO, 2007) e cascas de alho (PEREIRA *et al.*, 2012). Considerando que a quantidade de resíduos gerada é muito grande, agregar valor aos subprodutos pode ser interessante do ponto de vista econômico, científico e tecnológico.

Existem muitas pesquisas sobre inibidores verdes em meio ácido na literatura, enquanto que o meio neutro está sendo pouco estudado (BELLO *et al.*, 2010), por isso há a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de inibição destes compostos no meio neutro.

Somando a necessidade de se aproveitar resíduos alimentícios gerados com a busca por alternativas ao uso de compostos tóxicos como inibidores de corrosão, o presente trabalho visa estudar a ação inibidora de alguns extratos oriundos de produtos naturais na corrosão do aço-carbono em meio ácido e principalmente no meio neutro.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Investigar o efeito inibidor de extratos de produtos naturais na corrosão do aço-carbono em diferentes meios corrosivos: meio aquoso aerado de cloreto de sódio e de ácido clorídrico, utilizando técnicas eletroquímicas e gravimétricas.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Estudar extratos de cascas de laranja em meio neutro, visto que este resíduo apresentou melhor desempenho em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  que os de casca de manga, maracujá e caju (ROCHA, 2009).

Avaliar a ação inibidora de outros produtos naturais com grande poder antioxidante, tais como semente de mamão e bagaço de uva.

Estudar os extratos naturais em meio neutro que estará simulando águas de resfriamento industrial com elevado ciclo de concentração e com dureza, similar a composição estudada por SOUZA (2007).

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Corrosão**

GENTIL (2011) define a corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tornando-o inadequado ao uso.

Em países industrializados como os EUA a corrosão causa prejuízos da ordem de 300 bilhões de dólares anuais, superando catástrofes como enchentes e fogo. Em relação ao Brasil, apesar de não existirem estudos completos sobre os prejuízos causados pela corrosão, é possível fazer uma estimativa considerando-se um estudo que conclui que o custo da corrosão para um país industrializado é de aproximadamente 3,5% do seu PIB. Estima-se, então, que no país os prejuízos decorrentes da corrosão ultrapassem 30 bilhões de dólares anuais (RIEDER *et al.*, 2009). Em termos de material danificado pela corrosão, estima-se uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usado na reposição de peças e partes de equipamentos de instalações deteriorados pela corrosão (THOMASHOV, 1986, apud GEVAERD, 2010). Assim, estudos sobre a causa da corrosão, sua velocidade e mecanismos envolvidos nos diferentes sistemas metal-meio ambiente, são determinantes para prolongar a vida útil dos materiais (RIEDER *et al.*, 2009).

#### **3.2. Formas de corrosão**

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência, forma de ataque, suas diferentes causas e seus mecanismos. A caracterização da forma de corrosão auxilia no esclarecimento e na aplicação de medidas adequadas para a sua proteção (GENTIL, 2011).

A corrosão pode ocorrer através de variadas formas e sua classificação pode ser feita através da aparência do metal corroído. As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são: a corrosão uniforme, a corrosão galvânica, a corrosão por frestas e a corrosão por pites.

O ataque uniformemente distribuído por grandes regiões da superfície metálica é certamente a forma mais comum de corrosão. Ela se distribui, em geral, por grandes

áreas da superfície metálica e a velocidade com que progride, por ser uniforme, pode ser estimada.

A corrosão galvânica pode ocorrer quando dois metais diferentes, em contato elétrico são expostos a uma solução condutora. Uma diferença de potencial elétrico existente entre diferentes metais ou ligas acaba por fornecer o potencial necessário à manutenção do processo de corrosão.

As condições ambientais dentro de uma fresta podem, com o tempo, tornar-se muito diferentes daquelas encontradas em uma superfície próxima, limpa e exposta ao ambiente externo. Um ambiente muito mais agressivo pode se desenvolver e causar a corrosão localizada no interior da fresta.

A forma de corrosão caracterizada por um ataque localizado está geralmente associada à ruptura local de uma película passiva e que acontece muitas vezes na presença de cloretos ou de passivação incompleta. A quantidade de metal perdido por esta forma de ataque é muito pequena, mas pode levar à perfuração rápida das peças afetadas. A corrosão por pites é um fenômeno bastante frequente, que afeta os aços carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre (PANNONI, 2004).

### **3.3. Meios corrosivos**

Os meios corrosivos mais encontrados são: atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos (GENTIL, 2011).

Deve-se destacar a importância que representa a natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica. Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, onde, entre os parênteses, está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão: corrosão em meios aquosos (90%); oxidação e corrosão quente (8%); corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). Percebe-se, então, que a corrosão em meios aquosos é a mais comum, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente (WOLYNEC, 2003).

### 3.4. Corrosão do aço em meio ácido

No caso do ferro, que é o principal componente do aço-carbono, as reações que acontecem na superfície devido à corrosão em meio ácido podem ser mostradas por meio das seguintes reações químicas:



A reação anódica (1) representa a corrosão do ferro metálico a uma forma oxidada. E na reação catódica (2) ocorre o consumo de íons  $\text{H}^{+}$  da solução e liberação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície metálica (ROCHA, 2008).

Os principais ácidos empregados na limpeza e tratamento da superfície dos aços são: ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico, nítrico e fluorídrico.

Uma superfície metálica destinada a receber um tratamento qualquer de acabamento necessita apresentar-se livre de carepa de laminação, óxidos e outros compostos, geralmente produtos de corrosão. Utilizando, assim, banhos ácidos, para a dissolução dessas camadas de produtos de corrosão, para deixar o metal base nu e em condições de sofrer os tratamentos posteriores.

A decapagem química do aço faz-se geralmente por imersão numa solução quente de ácido sulfúrico ou numa solução fria de ácido clorídrico, os quais, além da ação desejada de dissolução dos óxidos de ferro, corroem o metal com despreendimento de hidrogênio, o que acarreta numerosos inconvenientes (POURBAIX, 1987). Para atenuar esse aspecto negativo são utilizados tensoativos (umectantes) e inibidores de corrosão (GENTIL, 2011).

### 3.5. Corrosão do aço em meio neutro

No caso do ferro, que é o principal componente do aço-carbono, as reações que acontecem na superfície devido à corrosão em meio neutro podem ser mostradas por meio das seguintes reações químicas:



Nos processos corrosivos as reações (3) e (4) acontecem simultaneamente e em diferentes regiões da superfície metálica. Portanto o processo corrosivo pode ser basicamente descrito quando se escrevem em forma combinada as reações (3) e (4):



Ou seja, o ferro com presença de água e oxigênio forma hidróxido de ferro. Na etapa seguinte, o oxigênio dissolvido em excesso reage rapidamente com o hidróxido de ferro de acordo com a seguinte reação:



para produzir óxidos hidratados de ferro, que são conhecidos como ferrugem.

Portanto, para que aconteça o processo corrosivo os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante, usualmente a água, além da presença do oxigênio. Logo, o metal tem que estar pronto para liberar os elétrons e começar o processo corrosivo e o produto de corrosão formado pode novamente reagir ou formar uma camada protetora na superfície do metal original, que é conhecida como camada de passivação (BUENO, 2008).

A água é muito usada industrialmente em sistemas de refrigeração ou de geração de vapor. Nesses sistemas seu emprego é importante e frequente. Conseqüentemente devem ser consideradas as possibilidades de corrosão dos equipamentos, como trocadores ou permutadores de calor, e caldeiras, nos quais se processam as trocas térmicas.

Existem diferentes tipos de sistema de refrigeração, sendo basicamente separados em sistemas evaporativos e sistemas não-evaporativos. A escolha do tipo de sistema de resfriamento a ser empregado considera avaliações físicas e econômicas do projeto/planta piloto/industrial.

A água é o fluido mais utilizado em sistemas de refrigeração para a troca térmica nos trocadores de calor. Atualmente, a demanda deve ser controlada devido ao grande crescimento da população e o desenvolvimento industrial. Devido a esses fatores, é muito importante estudar-se os sistemas de refrigeração com recirculação de água.

Os sistemas de única passagem e os fechados de recirculação de água compreendem os sistemas não-evaporativos. Os sistemas evaporativos incluem

basicamente os abertos com recirculação de água, onde a água é reutilizada após ser resfriada. Estes sistemas, em comparação com o sistema de única passagem, necessitam de menor volume de água de “make up”, diminuindo o gasto de tratamento químico. A água de “make up” é a água que é reposta ao sistema após as perdas do processo (XIMENES, 2002).

A performance de um sistema de refrigeração, componente importante em muitas indústrias, é afetada pela formação da corrosão e depósitos. Numerosos aditivos têm sido usados para conter este problema. Assim, a utilização de inibidores no controle da corrosão/depósitos em sistemas de água de refrigeração tem sido bastante empregada nos últimos anos.

### **3.6. Inibidores de corrosão**

Inibidores de corrosão são compostos químicos geralmente usados em pequenas concentrações quando um metal estiver em contato com um meio agressivo. A presença de tais compostos retarda o processo de corrosão e mantém a taxa de corrosão em valores mínimos e, assim, previne perdas econômicas devido a corrosão metálica. Os compostos químicos usados para esse propósito podem ser orgânicos ou inorgânicos. Contudo, não é qualquer composto que pode ser usado como inibidor de corrosão. A estrutura química e o comportamento químico devem ser levados em consideração. Um composto inorgânico deve ser capaz de oxidar o metal, formando uma camada protetora sobre a superfície. E as moléculas de um composto orgânico devem ter algumas características que dão capacidade de atuar como inibidora de corrosão. Dentre estas, a molécula deve ter uma grande massa molecular, duplas ligações e grupos polares em sua estrutura. Estas características conferem à molécula a capacidade de cobrir uma grande área da superfície metálica com um filme firmemente ligado (EL-ETRE, 2007).

A seleção do inibidor a ser usado tanto no meio ácido quanto no neutro, depende da solução a ser utilizada: sua concentração, temperatura e velocidade do fluxo, presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas e natureza do metal. A relação eficiência/concentração é o critério mais importante para verificar a eficiência de um inibidor. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada, evitando quantidade insuficiente para inibição (CARDOSO, 2005). A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio.

Presentemente existe uma preocupação ambiental no sentido de minimizar a utilização de produtos tóxicos e não compatíveis com o meio ambiente evitando impactos e passivos ambientais. Daí a necessidade de criar tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão (MAINIER & SILVA, 2004).

### **3.6.1. Inibidores convencionais**

A adição de inibidores em banhos ácidos permite reduzir fortemente a corrosão do metal, sem afetar a dissolução dos óxidos que é a principal finalidade da operação. A indústria dos inibidores de decapagem, cuja ação assenta essencialmente em fenômenos de adsorção, adquiriu grande dimensão; os inibidores mais utilizados são, em geral, compostos orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio (POURBAIX, 1987).

Em sistemas de água de refrigeração industriais, os inibidores usados com maior frequência são polifosfatos, fosfonatos, ácidos fosfínicos e fosfonos carboxílicos, nitrito de sódio, cromato e molibdato. O cromato foi amplamente utilizado neste sistema, mas atualmente seu uso é proibido devido ao seu caráter poluente.

O nitrito de sódio é um inibidor anódico de extrema eficiência, forma uma camada fortemente aderente de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre a superfície metálica. É um inibidor específico para sistemas fechados, pois em sistemas abertos podem estar presentes bactérias nitrificantes e desnitrificantes, que podem oxidá-lo para nitrato ou reduzi-lo para amônia. As condições mais favoráveis para sua utilização são as alcalinas, onde o pH da água é mantido acima de 8,0.

O inibidor molibdato, por sua vez, tem como característica baixa toxidez conferindo menos impacto ambiental e, por outro lado, é um oxidante fraco sendo necessária à presença de oxigênio ou outro oxidante para promover a passivação da superfície metálica. Uma desvantagem do molibdato é o custo elevado do produto, podendo inviabilizar o projeto final.

O ácido fosfínico carboxílico é um inibidor não oxidante que funciona em meio aerado, induzindo a formação de um filme de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre as áreas anódicas do metal. Por apresentar natureza polimérica, possui elevada atividade dispersante, antinucleante e antiincrustante. Além disso, demonstra elevada propriedade dispersiva sobre o óxido de ferro.

Os polifosfatos são produtos da desidratação dos fosfatos mono e dissódico pela ação do calor. Reagem com cálcio, zinco e outros cátions divalentes formando partículas coloidais carregadas positivamente. Estas partículas precipitam-se na área

catódica formando um filme que restringe o suprimento de oxigênio para a superfície fazendo decrescer o potencial catódico. A principal desvantagem está na sua reversão a ortofosfatos, que é função da temperatura, pH, tempo de retenção no meio e presença de cátions trivalentes. A vantagem está no fato de não serem tóxicos e sua capacidade de proteção em baixas concentrações.

O ácido fosfono carboxílico induz a formação de uma película protetora de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sua molécula não apresenta estrutura polimérica, portanto a ação dispersante deste inibidor é bem limitada.

No inibidor HEDP (1-hidroxietano 1,1-difosfônico) é importante ressaltar sua ação sinérgica diante do íon  $\text{Zn}^{+2}$  na formação do filme protetor, que é bem discutido na literatura. O HEDP é um inibidor catódico e vem sendo muito utilizado atualmente pelas indústrias (GENTIL, 2011).

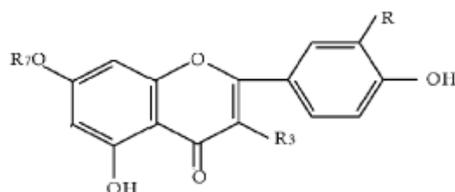
### **3.6.2. Inibidores naturais, verdes ou ecológicos**

O crescente interesse pelos antioxidantes naturais de extratos de plantas é devido à sua baixa toxicidade em relação aos antioxidantes sintéticos. Extratos de frutas, vegetais, cereais e seus subprodutos industriais são ricos em antioxidantes, em ácido ascórbico, tocoferóis, carotenoides e em compostos fenólicos e têm demonstrado eficaz atividade antioxidante em sistemas modelos (SOARES *et al.*, 2008).

Muitos processos de oxidação indesejados, incluindo a deterioração de alimentos e uma variedade de doenças, envolvem radicais livres. Os polifenóis presentes nos subprodutos agroindustriais são produtos com potencial valor agregado, com aplicação como aditivos alimentícios naturais e agentes que previnem doenças. Antioxidantes fenólicos funcionam como sequestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais (BAGGIO, 2006). Os compostos polifenólicos de plantas enquadram-se em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácido benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonoides, taninos e ligninas (TORRES, 2007).

Devido ao baixo custo no desenvolvimento dos inibidores naturais, os pesquisadores vêm investigando o uso de extratos aquosos de plantas como inibidores de corrosão em diferentes materiais e meios (ácido, básico e neutro). Geralmente, o desempenho desses inibidores tem sido avaliado usando medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas como curvas de polarização e impedância eletroquímica.

A atividade dos inibidores de corrosão em muitos desses extratos de plantas pode ser devida à presença de constituintes heterocíclicos como alcaloides, flavonoides, igualmente a presença de taninos, celulose e compostos policíclicos, que podem levar à formação de um filme sobre a superfície metálica, evitando assim a corrosão (RAJA & SETHURAMAN, 2008). A estrutura química de alguns flavonoides pode ser vista na figura 3.1.



Flavonoide	R7	R3	R
Apigenina	H	H	H
Luteolina	H	H	OH
Quercetina	H	OH	OH
kaempferol	H	OH	H

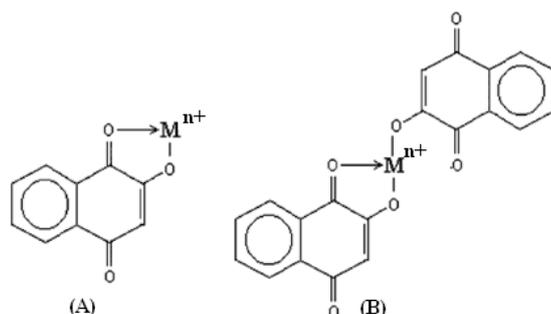
**Figura 3.1:** Estrutura química de alguns flavonoides (adaptada de DHAWAN *et al.*, 2004).

A literatura vem mostrando que certos extratos de plantas acarretam na redução da reação de dissolução dos metais, diminuindo a sua corrosão. Segundo FAROOQ *et al.*, (2000), os taninos (substâncias encontradas nas plantas) e seus derivados têm sido usados há algum tempo para proteger o aço.

EL-ETRE & ABDADALLAH (2000) estudaram um mel natural, extraído de diferentes tipos de flores específicas da região do Egito, como inibidores de corrosão do aço carbono usado nas linhas de dutos na indústria do petróleo. Eles mostraram que os componentes orgânicos, existentes em tal substância natural, apresentavam ação inibidora de corrosão do aço carbono em água com alta salinidade (129.200 ppm de  $\text{Cl}^-$ ), como a água de formação proveniente de jazidas de petróleo, onde se encontram também significativas concentrações dos íons  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Em trabalho anterior, (EL-ETRE, 1998), mostrou que o mel natural também pode ser utilizado como inibidor para o cobre em meio corrosivo de cloreto de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Muitos metais e ligas, como aço carbono, níquel e zinco, que são usados em variadas atividades humanas são suscetíveis a diferentes mecanismos de corrosão

devido a sua exposição a meios corrosivos diversos. Assim, El-Etre *et al.* (2005) fizeram um estudo do comportamento em diferentes meios através de técnicas de polarização. Extratos aquosos de folhas de henna foram testados como inibidores de corrosão para o aço carbono, níquel e zinco em soluções ácida (HCl 0,1mol L<sup>-1</sup>), básica (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e neutra (NaCl 3,5%). Os resultados mostraram uma boa eficiência de inibição com o aumento da concentração do extrato em todos os meios estudados, tanto para o aço carbono quanto para os demais metais. Os principais componentes dos extratos de henna são os compostos aromáticos hidroxilados como os taninos e lawsone (2-hidroxi-1,4-naftilquinona). Os autores interpretaram a ação dos extratos como a de um inibidor misto, com suas moléculas se adsorvendo tanto nos sítios anódicos quanto nos sítios catódicos da superfície metálica. A figura 3.2 mostra a formação do complexo metal-lawsone.



**Figura 3.2:** Forma do complexo metal- lawsone (na proporção estequiométrica 1:1 (A) e 2:1 (B). Metal: Fe, Ni ou Zn (adaptada de EL-ETRE *et al.*, 2005).

Os extratos de folhas de margosa (*Azadirachta indica*), dos frutos de melão-de-São-Caetano (*Momordica charantia*) e das cascas de romã (*Punica granatum*) foram testados como inibidores da corrosão do aço carbono em água de refrigeração em solução aquosa de NaCl a 3%, e sua eficiência foi comparada com o HEDP, o inibidor mais empregado neste meio. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, os autores mostraram o aumento da eficiência de inibição (EI%) com a concentração do inibidor. No entanto estes resultados foram menos efetivos se comparados com aqueles obtidos com HEDP (em torno de 93%) tendo sido encontrada uma EI máxima de 86% para o extrato de folhas de margosa (QURAIISHI *et al.*, 1999). Na intenção de obter melhores resultados FAROOQI *et al.* (1999) também estudaram a eficiência de outros extratos naturais misturados com HEDP. No entanto, um dos

extratos teve apenas um aumento de 6% em relação ao extrato sem HEDP, enquanto o outro não apresentou efeito significativo com a mistura.

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

A pimenta preta, fonte do alcaloide piperina, foi estudada como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . RAJA & SETHURAMAN (2008) fizeram uma extração ácida para retirar os componentes com caráter básico da pimenta preta. Este extrato apresentou uma eficiência de 90% para a concentração máxima de 20 ppm, enquanto que com a concentração de 4 ppm obteve-se uma eficiência de 68%. Esses valores foram os melhores resultados de eficiência encontrados na literatura para uma concentração tão baixa, isso se deve ao tipo de extração realizada no presente trabalho e que não foi realizada nos trabalhos citados. Os autores atribuíram essa eficiência de inibição principalmente à presença dos constituintes alcaloides e a outros constituintes tais como amido, proteína e terpenoides, que podem sinergicamente contribuir na formação de um filme mais protetor sobre a superfície metálica.

TORRES (2007), em sua dissertação de mestrado, estudou extratos aquosos de coentro e borra de café como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de NaCl a 70.000 ppm e em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados de perda de massa em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos na ausência e presença de 400 ppm dos extratos borra de café e coentro obtidos por decocção, mostraram uma eficiência de 97% e 95%, respectivamente, para 24 horas de imersão. No extrato de borra de café houve uma diminuição da eficiência para o tempo de 72 horas de imersão que foi de 80%, mostrando que a estabilidade do extrato pode ser comprometida com o tempo. Os extratos de borra de café e coentro foram obtidos por dois métodos de

extração, decocção e infusão. No seu estudo os extratos obtidos pelo método de decocção apresentaram melhores resultados em quase todos os ensaios realizados para os produtos naturais. Inclusive, pelas medidas de impedância eletroquímica, este extrato mostrou maior estabilidade com o tempo.

Extratos vegetais são vistos como uma fonte incrivelmente rica de compostos químicos naturalmente sintetizados que podem ser extraídos por um procedimento simples com baixo custo (ABDEL-GABER *et al.*, 2006a). Pensando nisso, LI *et al.* (2005) extraíram o alcaloide berberina da planta *Coptis Chinensis* para testar sua eficiência como inibidor de corrosão do aço-carbono utilizando ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  como meio corrosivo. Nos ensaios de perda de massa a berberina apresentou uma eficiência de aproximadamente 98% para a concentração máxima estudada de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . As curvas de polarização indicaram que tanto o processo anódico quanto o catódico podem ser inibidos com concentrações de berberina maiores que  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As medidas de impedância foram caracterizadas por um simples arco capacitivo e a resistência de polarização aumentou com o aumento da concentração.

Os extratos de folhas (F), sementes (S) e a combinação de folhas e sementes (FS) da planta quebra-pedra (*Phyllanthus amarus*) foram testados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio ácido utilizando as técnicas de perda de massa e gasometria, esta última técnica mede a quantidade de hidrogênio desprendido com o tempo. Os meios corrosivos utilizados foram ácido clorídrico e sulfúrico com concentrações iguais a 2 e 5  $\text{mol L}^{-1}$ . Comparando a eficiência máxima dos extratos analisados observou-se a seguinte ordem:  $F > FS > S$ , para todos os sistemas nos ensaios de perda de massa. A eficiência obtida para o extrato de folhas foi de 88,6% para o ácido sulfúrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e de 94,1% para o ácido clorídrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  para uma concentração de 4,0 g/L de extrato. Estudos utilizando a gasometria mostraram que a eficiência melhorou com o aumento da temperatura para todos os extratos e para os meios com a concentração de  $5 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesta técnica a eficiência dos extratos seguiu a mesma ordem citada anteriormente e também os extratos mostraram-se mais eficientes na presença do ácido clorídrico do que na do ácido sulfúrico (OKAFOR, 2008).

Existem muitos estudos utilizando produtos naturais como inibidores de corrosão, a maior parte deles refere-se à corrosão do aço-carbono, pois este material é muito usado na engenharia devido a seu baixo custo, boa propriedade mecânica e sua disponibilidade (LI *et al.*, 2005). Além dos trabalhos já citados, estudos sobre a corrosão de outros materiais podem ser mencionados, como por exemplo, a corrosão do alumínio

utilizando a baunilha como inibidor em meio ácido (EL-ETRE, 2001) e utilizando extratos de talos de figueira-da-índia também em meio ácido (EL-ETRE, 2003); a corrosão do estanho utilizando mel natural e suco de rabanete preto como inibidores em meio aquoso de NaCl a 3% (RADOJCIC *et al.*, 2008) e para a corrosão do aço SX 316 utilizando o extratos de sementes de Bisnaga em meio ácido (EL-ETRE, 2006).

A maior parte dos estudos com inibidores naturais referem-se à corrosão do aço-carbono em meio ácido. Além dos trabalhos citados anteriormente, os seguintes trabalhos recentes podem ser destacados: folhas e sementes de fenacho (*Trigonella Foenum-graecum*) (NOOR, 2008), cálice das flores de rosela (*Hibiscus Sabdariffa*) (OGUZIE, 2008), folhas de pimenta da Guiné (*Piper guinensis*) (EBENSO *et al.*, 2008), cascas de banana (*Musa acuminata*) (EDDY *et al.*, 2008) sementes de fava-de-santo-inácio (*Strychnos nux-vomica*) (RAJA & SETHURAMAN, 2009), folhas de *Lasianthera africana* (EDDY *et al.*, 2009), folhas de limão (*Citrus aurantiifolia*) (SARATHA *et al.*, 2009), goma da palmeira ráfia (*Raphia hookeri*) (UMOREN *et al.*, 2009), folhas de gandarusa (*Justicia gendarussa*) (SATAPATHY *et al.*, 2009), folhas de henna (*Lawsonia inermis*) (OSTOVARI *et al.*, 2009), tremoços (*Lupinus albus L.*) (ABDEL-GABER *et al.*, 2009), folhas de curry (*Murraya koenigii*) (SHAEMILA *et al.*, 2010, QURAIISHIB *et al.*, 2010), folhas de jasmim-de-inverno (*Jasminum nudiflorum Lindl.*) (LI *et al.*, 2010), cascas de frutas (laranja, maracujá, manga e caju) (ROCHA *et al.*, 2010), davana (*Artemisia pallens*) (KALAISELVI *et al.*, 2010), *damsissa* (*Ambrosia maritime L.*) (ABDEL-GABER *et al.*, 2006b).

Nota-se claramente pelos parágrafos anteriores que os estudos com inibidores naturais encontrados na literatura referem-se praticamente à corrosão em meio ácido. Existem poucos trabalhos de corrosão em meio neutro utilizando inibidores naturais e, refinando mais a pesquisa para corrosão do aço-carbono, o resultado é ainda menor. Além dos trabalhos já apresentados nessa revisão com esse perfil acrescentam-se apenas os seguintes com inibidores naturais: rizoma de açafrão ou cúrcuma (*Curcuma longa L.*) (RAJENDRAN *et al.*, 2005), folhas de mamona (*Ricinus communis*) (SATHIYANATHAN *et al.*, 2005) e folhas de rabanete (*Raphanus sativus*) e cominho preto (*Nigella sativa*) (BADIEA *et al.*, 2009).

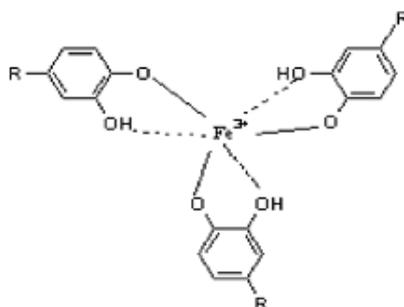
BADIEA *et al.* (2009) estudaram o mecanismo de corrosão do aço-carbono em água industrial na presença de extratos de folhas de rabanete e de cominho preto, através de técnicas de impedância eletroquímica, polarização e perda de massa em diferentes temperaturas (30-80°C) e velocidades de rotação (1500 e 2100 rpm). A

composição química da água industrial utilizada foi de 65156 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 950 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , 450 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ , 18654 ppm  $\text{Na}^+$ , 650 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $61\text{HCO}_3^-$ , com pH de aproximadamente 6,9. Os resultados mostraram que tanto o extrato de folhas de rabanete quanto o extrato de cominho servem como inibidores para esse sistema com uma eficiência de 72% e 75%, respectivamente, nos ensaios de perda de massa a uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e velocidade de 2100 rpm.

Os inibidores naturais apresentam bons resultados em relação à corrosão de outros materiais em meio salino como relatam ROSLIZA & WAN NIK (2010) que utilizaram a fécula de mandioca para inibir a corrosão da liga AA6061 em água do mar da região da Malásia com uma eficiência de 91 % nos ensaios gravimétricos. A corrosão de outra liga de Al-Mg em uma solução de NaCl a 3% na presença de extratos aquosos de folhas de alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*) foi avaliada através de impedância e polarizações anódicas e catódicas (KLISKIC *et al.*, 2000).

Outro trabalho interessante utilizou taninos que são polifenóis como inibidores, estes foram isolados da planta Takaout (*Tamarix articulata*) para serem utilizados como inibidores da corrosão do cobre em meio de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (MABROUR *et al.*, 2004). A eficiência de inibição avaliada através das curvas de polarização anódica e medidas de impedância mostraram uma eficiência de aproximadamente 93% para uma concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$ .

Devido aos grupos hidroxilas vizinhos no anel aromático, os taninos formam quelatos com íons Fe e outros cátions metálicos. Complexos ferrosos são incolores, muito solúveis e extremamente sensíveis a oxidação. Na presença de oxigênio, eles são convertidos em complexos férricos (tanatos), de cor azul escura e são altamente insolúveis. A estrutura do Fe(III)- quelato é representado na figura 3.3.



**Figura 3.3:** Estrutura do Fe(III)- quelato (MABROUR *et al.*, 2004)

### 3.7. Material Vegetal

No Brasil, milhões de toneladas de alimentos são desperdiçados anualmente. Cascas, sementes, folhas e talos são descartados pelos consumidores, mesmo podendo ser fontes ricas em nutrientes (RINALDI et al., 2010). Frutas, vegetais, cereais e especiarias são produtos que têm despertado o interesse de pesquisadores já que apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante, dentre os quais se destacam os carotenoides, os tocoferóis, o ácido ascórbico e compostos fenólicos (JORGE & MALACRIDA, 2008).

Os ácidos fenólicos são os principais grupos de polifenóis, tendo como exemplos: o ácido clorogênico, presente no café; os estilbenos, como o resveratrol presente nas uvas e vinho; as cumarinas, como as furanocumarinas do aipo; as ligninas, como as lignanas da linhaça; e os flavonoides. Este último grupo é o maior e mais estudado, possuindo mais de 5.000 compostos identificados, e tem como principais fontes frutas e hortaliças, chás, cacau, soja, dentre outros. No entanto, alguns compostos específicos estão em maiores concentrações em determinados alimentos, como a quercetina na cebola, miricetina no brócolis, as antocianinas em frutas de coloração vermelha-arroxeadas, tais como cereja, morango e uvas, e as flavanonas em frutas cítricas, como laranja e tangerina. Os polifenóis possuem elevada capacidade antioxidante (FALLER & FIALHO, 2009).

#### 3.7.1. Casca da laranja “Pêra”

A laranja “Pêra” (*Citrus sinensis* L. Osbeck), pertence à família das Rutaceae, subtribo Citrinae. Três gêneros têm importância econômica: *Citrus*, *Fortunella* e *Poncirus*. Caracteriza-se como árvore de porte médio, galhos mais ou menos eretos, folhas acuminadas, Sua produção atinge em média 250 kg de frutos por planta. Os frutos apresentam forma ovalada, com três a quatro sementes e peso médio de 145 g, a casca é de cor alaranjada, de espessura fina a média, quase lisa e com vesículas de óleo em nível, tem polpa de cor laranja viva e textura firme, com suco abundante correspondente a 52% de peso do fruto.

A laranja “Pêra” apresenta em média de 50 a 55% de suco, albedo de 40 a 50%, 5 a 10% de polpa e em média de 3 a 4 sementes. Sua composição química é bastante complexa, apresentando em sua composição os principais componentes: água de 86 a 92%, açúcares de 5 a 8%, pectina de 1 a 2%, componentes nitrogenados de 0,7 a 0,8%,

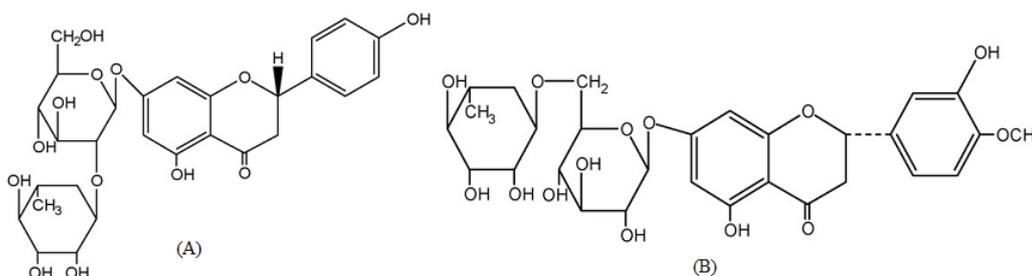
lipídeos de 0,2 a 0,5%, óleo essencial de 0,2 a 0,5%, minerais de 0,5 a 0,9% e outros componentes como enzimas, pigmentos, constituintes voláteis, flavonoides, vitaminas.

O Brasil é o maior produtor mundial de frutas cítricas, sendo a laranja, a tangerina e a lima ácida as mais produzidas. Cerca de 2 milhões de toneladas de laranjas são destinadas ao mercado de frutas in natura, anualmente, no Brasil. Dentre as laranjas as variedades “Pêras” e “Valência” são as mais cultivadas e destinam-se tanto para a indústria de suco concentrado como para o mercado de frutas in natura. A laranja “Pêra” (Figura 3.4) destaca-se pelo sabor suave e pelo fato de ser produzida durante praticamente o ano todo (GROPPO, 2007).



**Figura 3.4:** Laranja “Pêra”.

Os principais flavonoides encontrados nas cascas de laranja são a naringina, hesperidina (Figura 3.5) e a neohesperidina (WANG *et al.*, 2008).



**Figura 3.5:** Estrutura química da Naringina (A) e Hesperidina (B) (adaptada de DING *et al.*, 2007).

### 3.7.2. Semente de mamão papaia

O mamoeiro (*Carica papaya*), pertencente à classe Dicotiledônea, ordem Vidales e família Caricaceae. É uma planta herbácea, tipicamente tropical e que está difundida em regiões que apresentam pluviosidade elevada, solos férteis e bem drenados. Esta espécie é uma das poucas plantas frutíferas capazes de produzir durante todo o ano.

O mamoeiro é uma importante fonte de papaína, enzima proteolítica de ação semelhante à da pepsina e tripsina, utilizada nas indústrias têxteis, farmacêutica, de alimentos e de cosméticos, encontrada no látex da planta. Além da papaína, também é possível extrair das folhas, frutos e sementes do mamoeiro, um alcaloide denominado carpaína, empregado como ativador do músculo cardíaco. Nesta espécie, a ocorrência do BITC (benzil-isotiocianato) foi observada nas sementes, na polpa e na casca dos frutos. Já o precursor glucosinolato de benzila já foi detectado em todos os tecidos da planta, sendo o único glucosinolato encontrado nesta espécie.

O fruto do mamoeiro é do tipo baga, ovoide, esférico-piriforme, de polpa amarela, alaranjada ou avermelhada, com uma cavidade central grande, contendo numerosas sementes de 5 a 7 mm de comprimento. De forma geral, durante o desenvolvimento do fruto, há um decréscimo nas quantidades de glucosinolato de benzila e BITC na casca, na polpa e nas sementes. A industrialização do fruto maduro compreende principalmente a conservação da polpa, matéria-prima para a produção de néctar, sendo as sementes desprezadas (VIANA, 2009). As sementes possuem um formato elipsoide, com protuberâncias e coloração externo marrom escuro (SANTOS *et al.*, 2009).

SILVA *et al.* (2007) estudaram a composição centesimal da polpa, casca e sementes do mamão papaia em dois estágios de maturação. No caso das sementes, a composição centesimal média foi: 19,22% de proteína; 22,45% de carboidrato; 22,45% de extrato etéreo; 14,29% de umidade; 7,10% de cinzas e 14,58% de fibras; no primeiro estágio de maturação. No quinto estágio, os valores percentuais de carboidratos (17,97%), proteína (17,90%), extrato etéreo (17,97%), umidade (13,2%) e cinzas (6,97%) diminuem. Já o valor percentual de fibras (29,89%) aumenta.



**Figura 3.6- Mamão papaia.**

O Brasil é o maior produtor mundial de mamão, responde por um quarto da produção global, sendo que os principais estados produtores são a Bahia e o Espírito Santo, e é o terceiro maior exportador dessa fruta. O mamão é a sétima fruta mais

exportada pelo Brasil, entretanto essa quantidade é considerada como pouco expressiva, representando, em 2007, somente 2% da produção nacional e 4,6% do total de frutos frescos exportados pelo país (SILVA *et al.*, 2007).

O mamão é consumido *in natura* por grande parte da população. Entretanto, as cascas e sementes são descartadas pelas indústrias após o processamento e pela população após o consumo doméstico (RINALDI *et al.*, 2010). As sementes, que correspondem em média a 14% do peso do fruto poderiam ter uma finalidade mais útil ao homem e ao meio ambiente, podendo, inclusive, serem transformadas em produtos de valor econômico significativo (JORGE & MALACRIDA, 2008).

PIOVESAN (2012) determinou as concentrações dos compostos fenólicos totais em extratos hidro-etanólicos de sementes de mamão, obtendo como valor médio 6,69 mg eq. ácido gálico. g<sup>-1</sup> de extrato. Porém, a autora relata que muitos fatores podem interferir no conteúdo de compostos fenólicos nos extratos, dentre eles as condições de crescimento da planta, do solo, da preparação da planta para extração, do processo de extração e da metodologia utilizada para identificar o conteúdo destes compostos.

### **3.7.3. Bagaço da uva**

A uva é uma das frutas mais cultivadas no mundo e aproximadamente 80% da produção mundial destina-se à fabricação de vinhos e derivados gerando diversos resíduos como sarro, engaço, borra, bagaço, etc. (MELLO, 2012). O bagaço é composto basicamente de cascas e sementes. Dentre os co-produtos sólidos da indústria vinícola, o bagaço constitui-se em um problema ambiental em função da elevada quantidade produzida em curto espaço de tempo – aproximadamente 20% do total processado - associada a algumas características poluentes do mesmo (BUSTAMANTE *et al.*, 2008). O bagaço é utilizado como ração animal e adubos nos vinhedos, porém, o uso frequente desse resíduo para a adubação de solo é desaconselhável devido à lenta biodegradabilidade das sementes de uva, o que não propicia a conversão total da matéria orgânica de uma safra para a outra. Por outro lado, o bagaço não deve ser oferecido puro aos animais em função da quantidade elevada de fibras; precisa ser triturado e servido com produtos complementares, o que torna inviável seu consumo em grande escala (OLIVEIRA, 2011).

Segundo ROCKENBACH *et al.* (2008) a uva é fonte de diversos compostos fenólicos em elevadas concentrações e os subprodutos da vinificação, em sua maioria, podem manter quantidades apreciáveis, principalmente de fenólicos, que pertencem ao

grupo dos flavonoides. Os glicosídeos de flavonóis e as antocianinas estão entre os compostos fenólicos mais determinados e estudados nas uvas. OLIVEIRA (2010) relata que os componentes antioxidantes permanecem no bagaço em diferentes concentrações, depende dependendo do processo de fabricação e da variedade de uva. A figura 3.7 mostra a variedade de uva tinta Pinot noir, originária da Borgonha, que é utilizada na fabricação de espumantes.

A semente contém fibra, óleo, proteínas, compostos fenólicos complexos (taninos), além de açúcares e sais minerais. A casca, por sua vez, é uma fonte de antocianidinas e antocianinas e representa cerca de 50% da massa total do bagaço (LEIDENS, 2011).



**Figura 3.7:** Uva tinta Pinot noir.

A recuperação de compostos antioxidantes oriundos dos rejeitos da indústria de vinho poderia representar um avanço significativo na manutenção do equilíbrio do meio ambiente, visto que nas vinícolas as grandes quantidades de resíduos gerados apresentam sérios problemas de armazenagem, de transformação, ou de eliminação, em termos ecológicos e econômicos. Esta situação explica o interesse crescente em explorar os subprodutos da vinificação (ROCKENBACH *et al.*,2008).

#### **3.7.4. Preparo do material vegetal**

Um extrato de planta pode ser definido como um composto ou mistura de compostos obtidos de plantas frescas ou secas, ou parte das plantas (flores, folhas, sementes, raízes e cascas), por diferentes métodos de extração. Caracteristicamente, os compostos ativos são obtidos juntamente com outros materiais presentes na massa vegetal (JACQUES, 2005).

A qualidade do extrato de plantas é muito influenciada pela metodologia de extração utilizada (JUSTO, 2008). A extração é um dos processos mais utilizados para o isolamento de produtos ativos presentes em uma planta medicinal. Dentre os métodos

de extração sólido-líquido mais comumente empregados, destacam-se os tradicionais: maceração, percolação e a extração com Soxhlet; e os não convencionais: ultra-som, extração com fluido supercrítico e extração com líquido pressurizado (MELECCHI, 2005).

É importante destacar que a qualidade do extrato de plantas é muito influenciada pela metodologia de extração utilizada. Por isso, algumas etapas preliminares devem ser realizadas para facilitar o processo de extração e conservar os compostos antioxidantes, que são sensíveis à ação da luz, oxigênio e calor. Os vegetais normalmente são desidratados, liofilizados ou congelados, e ainda peneirados ou moídos antes do processo de extração. Assim, os substratos atingem maior superfície de contato com o solvente de extração. Entretanto, sob o ponto de vista químico, não há como selecionar a metodologia mais eficiente para a extração desses compostos devido à influência de diversos fatores. Dentre esses, podem ser citados a natureza do vegetal, o solvente empregado na extração, o tamanho das partículas, o tempo e a temperatura de extração (ANDREO & JORGE, 2006).

Para uma única extração (a frio ou a quente) usa-se geralmente um solvente polar (metanol ou etanol); para mais de uma extração utilizam-se três tipos de solventes: apolar (hexano ou éter de petróleo), de polaridade moderada (clorofórmio ou diclorometano) e polar (metanol ou etanol). No entanto, devido aos protocolos internacionais que condenaram o uso de solventes clorados, proibindo a sua produção, estes solventes já não devem ser mais utilizados para a preparação de extratos, sendo, portanto, mais indicado a extração utilizando metanol ou etanol (TORRES, 2007).

A água extrai com eficiência os compostos fenólicos com atividade antioxidante devido à sua polaridade. Etanol e água são os solventes mais empregados para a extração de antioxidantes. Com relação ao tempo de extração, este deve variar em torno de 1 minuto a 24 horas, pois longos períodos de extração aumentam a possibilidade de oxidação dos fenólicos (ANDREO & JORGE, 2006).

### 3.8. Métodos Eletroquímicos: Espectroscopia de Impedância eletroquímica e Curvas de Polarização

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Este pode ser medido em relação a um eletrodo de referência. Esta medida também é designada como medida de potencial em circuito aberto estacionário (WOLYNEC, 2003).

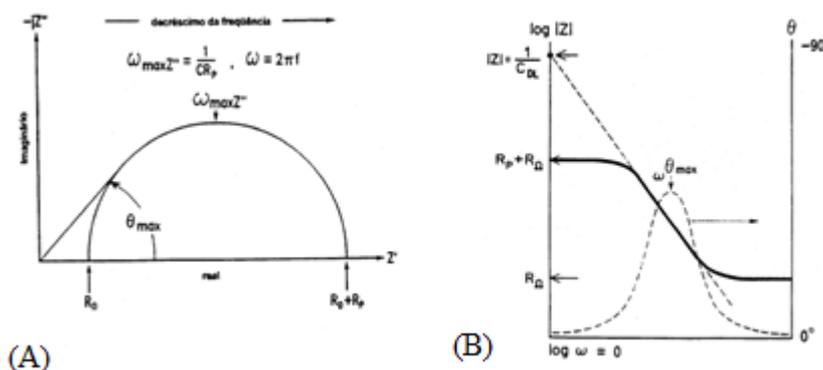
Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) ou um potencial de eletrodo misto ( $E_c$ ) característico da interface do material, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que se corrói. O que os ensaios eletroquímicos buscam é a determinação da intensidade dessa oxidação irreversível (GENTIL, 2011, WOLYNEC, 2003, POURBAIX, 1987).

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta da corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos e/ou catódicos (SOUZA, 2007).

A técnica de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva e não estacionária que tem como objetivo a caracterização dos processos que ocorrem na interface metal/eletrólito. Este método baseia-se numa perturbação de pequena amplitude no sistema, para que se mantenha a linearidade da referida técnica ( $\sim 10\text{mV}$ ) (WOLYNEC, 2003). A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência a polarização.

Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são os Nyquist e de Bode, como os apresentados na figura 3.8 (A-B). O Diagrama de Nyquist (A) relaciona a componente imaginária ( $Z''$ ) versus a componente real ( $Z'$ ), medidas em diferentes frequências ( $\omega$ ). O Diagrama de Bode (B) apresenta o logaritmo do módulo da impedância versus o logaritmo da frequência ( $\log |Z|$  X  $\log \omega$ ), e a diferença de fase versus o logaritmo da frequência

( $\phi \times \log \omega$ ). O interessante deste diagrama é a possibilidade de se acompanhar a frequência a cada ponto. Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo envolvido, porém a variável frequência não é apresentada explicitamente. Os diagramas de Bode, por sua vez, usualmente utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que pode ser particularmente interessante quando estão tendo presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes (BUENO, 2008, CARDOSO, 2005).



**Figura 3.8:** Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) (adaptado de CARDOSO, 2005).

Para mecanismos simples, pode-se considerar que a formação de arcos capacitivos significa a presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada a liberação de íons com a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico. A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência a polarização (CARDOSO, 2005).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Obtenção e caracterização dos extratos.

O bagaço de vinho branco oriundo da Vinícola Aurora de Bento Gonçalves/RS foi previamente reidratado em água destilada, razão sólido:líquido de 2:1, por uma hora a 30°C. A extração dos compostos bioativos de interesse foi conduzida 120 minutos sob agitação mecânica de 48 rpm e temperatura controlada de 50°C em tacho encamisado, empregando-se uma solução aquosa contendo 30% de etanol com o pH

ajustado para 3,8 com ácido cítrico na proporção de 9:1. A separação das frações foi realizada em centrífuga de cestos com rotação de 37,5g utilizando como meio filtrante uma malha de nylon de 150 µm. Este extrato foi concentrado em sistema piloto de nanofiltração até atingir um fator de concentração volumétrica de 8. O extrato utilizado é proveniente da vinificação em branco da uva tinta Pinot noir, neste processo o bagaço não segue junto com o mosto para a fermentação. Dessa forma, o bagaço estaria mais íntegro, pois este processo é menos agressivo para a matéria prima. Os extratos foram avaliados quanto ao teor de fenólicos totais através da metodologia proposta por SINGLETON & ROSSI (1965) modificada por GEORGÉ *et al.* (2005) a qual emprega o reagente de Folin-Ciocalteu e curva de calibração de ácido gálico. Os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico em 100g de amostra. Para a avaliação da capacidade antioxidante envolvendo a transferência de elétrons, empregou-se o método espectrofotométrico descrito por RE *et al.* (1999) de redução do radical ABTS, utilizando o Trolox® como padrão. Os resultados foram expressos em µmol de equivalente de Trolox por g de amostra.

A laranja e o mamão foram obtidos no comércio varejo de São João de Meriti, Baixada Fluminense-RJ. A laranja foi lavada em água corrente, descascada e a casca foi secada ao ar e triturada utilizando um liquidificador. As sementes do mamão foram secas ao ar e antes de efetuar as extrações, as sementes de mamão foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo. Os extratos foram obtidos de dois modos: por infusão em água e/ou por extração hidroalcoólica. Para realizar a infusão, uma massa de aproximadamente 5g de cada componente estudado dos vegetais foi adicionada em um becher contendo 100 mL de água destilada quente recém-fervida e deixou-se em repouso por 30 minutos, fora de aquecimento, agitando-se esporadicamente. Após a extração, foi feita uma filtração a vácuo e a liofilização. Esta última foi empregada para remover a água, visando obter um extrato sólido. Realizou-se ensaios com padrões das principais substâncias presentes na casca da laranja, os flavonoides hesperidina e naringina e o alcaloide sinefrina, adquiridos pela Sigma. O extrato infuso da casca da laranja foi analisado por Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para determinar a presença dessas substâncias e para tal utilizou-se a metodologia proposta por KHAN *et al.* (2010). Usou-se HPLC- RP com detecção de rearranjo de fotodiodo. O comprimento de onda usado para identificação foi 260-550 nm. Coluna de simetria C-18 (4,6 X 150mm, 5 µm). Esta foi mantida a temperatura ambiente e com uma taxa de

eluição de 0,6 mL/ min. A fase móvel consistiu de dois solventes: 0,5 % ácido acético e 100 % acetonitrila.

A figura 4.1 mostra os equipamentos utilizados na filtração à vácuo e a figura 4.2 apresenta um liofilizador.



**Figura 4.1- Filtração a vácuo.**



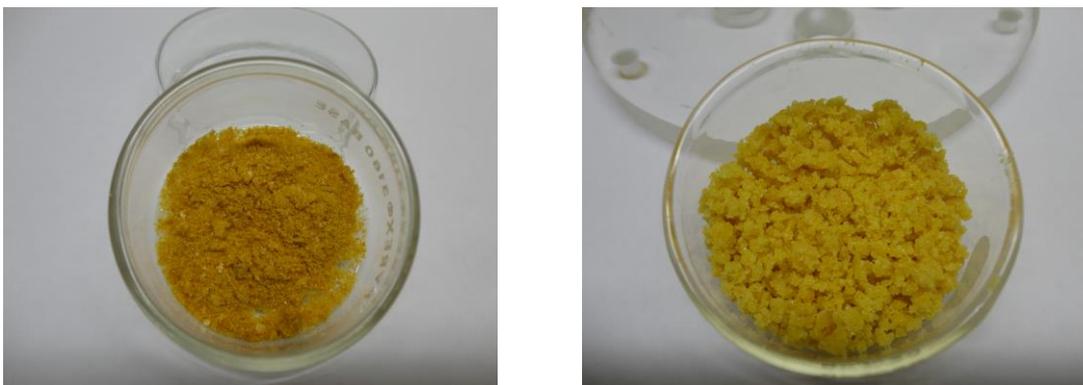
**Figura 4.2- Liofilizador.**

Para realizar a extração hidroalcoólica pesou-se novamente 5g de cada componente estudado dos vegetais, que foram adicionados em um becher contendo 100mL de solução aquosa com 70% (v/v) de etanol a 45°C. Deixou-se em agitação lenta por 30 minutos, mantendo-se a temperatura de 45°C. Após a extração, foi realizada a filtração a vácuo e a rotaevaporação, visando remover o etanol para que, assim, fosse possível liofilizar o extrato ao final. A rotaevaporação foi feita com banho de aquecimento de aproximadamente 45°C e mantida até a total remoção do álcool. A Figura 4.3 mostra um rotaevaporador.

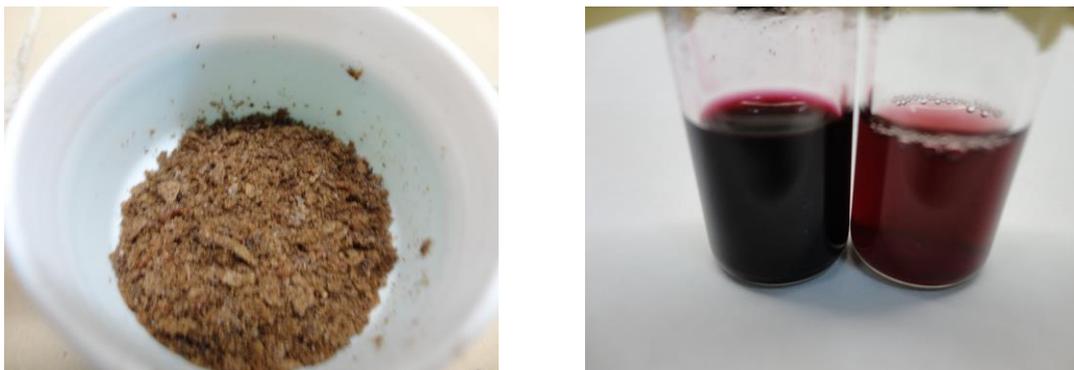


**Figura 4.3- Rotaevaporador.**

Os extratos das cascas da laranja e das sementes do mamão obtidos após a liofilização foram guardados em dessecador até o momento da análise. Os extratos de bagaço de uva foram armazenados em geladeira (figuras 4.4 e 4.5).



**Figura 4.4:** Fotos do extrato aquoso liofilizado da casca da laranja (esquerda) e extrato hidroalcoólico liofilizado da casca da laranja (direita).



**Figura 4.5:** Fotos do extrato aquoso liofilizado da semente de mamão (esquerda) e extrato hidroalcoólico do bagaço de uva bruto e concentrado (direita).

Os extratos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em um aparelho Nicolet Magna-IR 760. Os espectros foram obtidos na região entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  empregando a técnica de pastilha de KBr.

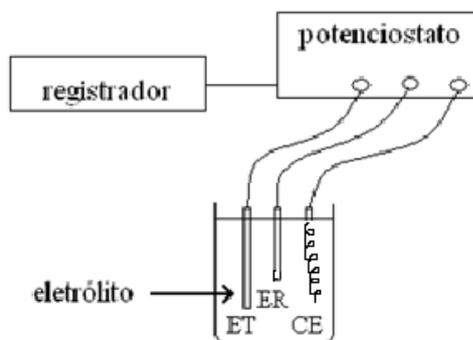
#### **4.2. Meio Corrosivo.**

Foram empregados no presente trabalho reagentes de pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas a partir de água destilada. O meio estudado neste trabalho foi uma solução aquosa naturalmente aerada de ácido clorídrico P. A. (Merck)  $1\text{ mol L}^{-1}$ . E também uma solução com elevada concentração de cloreto (1050 ppm) e cálcio (450 ppm) já estudada anteriormente com inibidores convencionais (SOUZA, 2009), a qual adicionou-se bicarbonato (160 ppm) e o pH foi ajustado para 7,5. Simulando uma água característica do sistema de refrigeração com elevado ciclo de concentração, na ausência e presença dos extratos naturais.

#### **4.3. Ensaios Eletroquímicos.**

A liga utilizada nos corpos-de-prova foi o aço-carbono AISI 1020. A área superficial dos corpos-de-prova foi de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ , e foram lixados em uma politriz da Panambra, modelo Struers DP-10, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 320, 400, 500 e 600 mesh. Após este processo, os corpos-de-prova foram lavados com água para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol P.A., visando desengordurar a superfície metálica. Ao final, foram secos em jato de ar quente. E para minimizar a formação de frestas, aplicou-se um esmalte na interface metal/resina de embutimento.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos: o aço carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo, como mostra a figura 4.6.



**Figura 4.6:** Arranjo esquemático para levantamento de impedância e curvas de polarização. ET=eletrodo de trabalho; ER=eletrodo de referência; CE=contra-eletrodo (adaptada de WOLYNEC, 2003).

Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica em um potenciostato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 302 da Metrohm (figura 4.7), controlado pelo programa FRA (Frequency Response Analyzer System) que permite aquisição e tratamento dos dados, com intervalo de frequência de 10 kHz – 10 mHz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude 10mV. As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potenciostática. As curvas de polarização anódica e catódica foram traçadas com velocidade de varredura igual a 20 mV min<sup>-1</sup> utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTA302 controlado pelo programa GPES (General Purpose Electrochemical System), que, além de controlar o experimento, permite a aquisição e tratamento dos dados. Os ensaios em meio ácido foram realizados após 30 minutos de imersão, quando ocorreu a estabilização do potencial de corrosão, e no meio neutro em 24 horas. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata.



**Figura 4.7:** AUTOLAB – PGSTA302

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir da resistência de polarização ( $R_p$ ) da seguinte forma:

$$EI\% = \left( \frac{R_p \text{ com inibidor} - R_p \text{ sem inibidor}}{R_p \text{ com inibidor}} \right) \times 100$$

#### **4.4. Medidas de Perda de Massa.**

Os corpos-de-prova para os ensaios de perda de massa foram confeccionados na forma de retângulos de aproximadamente  $16 \text{ cm}^2$ . Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios em meio ácido foram lixados até a lixa de granulometria 600 mesh e em seguida foram lavados com água destilada e acetona, e secos com jato de ar quente. A massa inicial foi determinada logo após ser feita a medida da área, em balança analítica, com precisão de quatro casas decimais. A massa final foi obtida após ter submetido os corpos-de-prova por diversos tempos na solução corrosiva: 4 e 24 horas. Ao final de cada ensaio, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, etanol e acetona, e secos com jatos de ar quente e novamente pesados. Para cada condição de tempo de imersão, foram utilizados dois corpos-de-prova. Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios em solução neutra foram preparados por jateamento com areia. Após pesagem, foram inseridos nas células contendo a solução de interesse. Os corpos-de-prova permaneceram imersos durante 24, 72 e 120 horas, onde, após este tempo foram retirados da solução, decaçados em solução de Clark (preparada com 1 litro de HCl concentrado, 20 gramas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e 50 gramas de  $\text{SnCl}_2$ ) por 20 segundos, secos em jatos de ar quente e então pesados novamente. Foram utilizados quatro corpos-de-prova, sendo que a taxa de corrosão foi calculada pela média aritmética de três corpos-de-

prova, e um foi guardado para servir de controle para a perda de massa proveniente da decapagem.

As medidas de perda de massa foram obtidas segundo a norma ASTM G31-72 (1999) que padroniza a metodologia para a utilização desta técnica em laboratório. A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetros por ano (mm/ano), mediante a seguinte equação:

$$W_{\text{corr}} = (K \cdot M) / A t \rho$$

Onde K representa uma constante ( $8,76 \times 10^4$ ), M a perda de massa em g, A a área exposta em  $\text{cm}^2$ , t o tempo de exposição em horas, e  $\rho$  a massa específica do material em  $\text{g/cm}^3$ , para o aço-carbono a massa específica é igual a  $7,86 \text{ g/cm}^3$ .

Os cálculos das eficiências de inibição (EI%) a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa foram obtidos da seguinte forma:

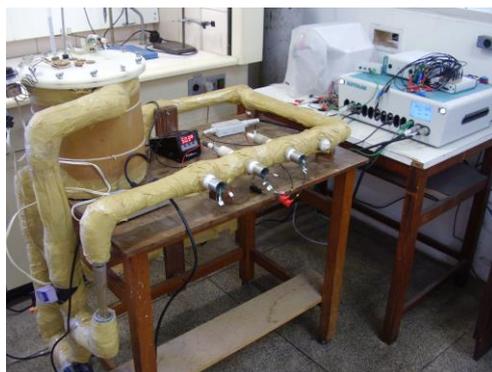
$$EI \% = \left( \frac{W_{\text{semextrato}} - W_{\text{comextrato}}}{W_{\text{semextrato}}} \right) \times 100$$

#### 4.5. Análise de superfície.

Os corpos-de-prova utilizados na análise morfológica foram tratados superficialmente com lixas d'água com granas de 400, 500 e 600 mesh. Em seguida, foram lavados com água destilada, álcool e secos com jato de ar quente. E estes foram imersos por 4 horas em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de 2% do extrato concentrado de bagaço de uva. Após esse período, os corpos-de-prova foram retirados e lavados com água destilada e álcool. Para não prejudicar a análise morfológica estes foram colocados no ultrassom para retirar impurezas na superfície e secos em jato de ar frio. Esta análise também foi realizada em meio neutro com 72 horas de imersão, seguindo a mesma metodologia citada anteriormente. Para tal, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Leo 940A (ZEISS), com voltagem de aceleração de 20 kV.

#### 4.6. Sistema de circuito fechado (LOOP).

Na realização dos ensaios com fluxo foi utilizado um sistema de circuito fechado (Loop), como ilustra a figura 4.8, para monitorar a corrosão através de técnicas eletroquímicas e medidas de perda de massa, assim como vazão e temperatura. A solução teste foi a mesma utilizada nos ensaios estáticos, que simula uma água sintética proveniente de sistema de resfriamento com elevado ciclo de concentração.



**Figura 4.8:** Sistema de circuito fechado (LOOP) utilizado nos ensaios com fluxo.

O sistema é composto por um reservatório (cuba) de polipropileno, com tampa, tubos e conexões de mesmo material, o qual é mais resistente a temperaturas mais altas do que o PVC. A capacidade volumétrica total do sistema é de 18 litros. A vazão de operação do Loop foi mantida constante em 24 L/min para todos os ensaios, resultando em aproximadamente 0,8 m/s a velocidade do fluido na superfície dos corpos-de-prova. Os ensaios tiveram uma duração de 72 horas com temperatura de 60 °C.

Foram utilizados quatro suportes contendo três corpos-de-prova cada para as medições eletroquímicas em 1, 24, 48 e 72 horas de imersão. Os tarugos de aço-carbono com diâmetro de 5 mm foram embutidos em teflon a alta pressão. O teflon, por sua vez, estava envolto em tubo de aço-inoxidável com rosca externa que funcionava como contra-eletródo nos ensaios eletroquímicos. Os CP foram lixados até a lixa de granulometria 220, lavados com água destilada e álcool anidro, e secos com jato de ar quente. Em seguida, foram conectados na linha do circuito fechado de resfriamento. O eletródo de calomelano saturado foi posicionado no circuito em frente ao eletródo de trabalho. Para evitar a contaminação do eletródo este foi mantido em solução de KCl em tubo de vidro embutido que fazia contato com a solução de trabalho através de um tubo capilar de 2 mm de diâmetro preenchido com amianto.

Os corpos-de-prova para os ensaios de perda de massa foram confeccionados na forma de retângulos de aproximadamente 75 x 12,5 x 2 mm e furo de 6 mm de diâmetro para fixação num suporte de PVC. Uma vez fixados no suporte, eles foram introduzidos na “árvore de corrosão” do circuito fechado. A preparação da superfície destes CP foi através de jateamento com areia. Um total de cinco CP foram utilizados, sendo quatro introduzidos no sistema e um guardado para servir de controle para a perda de massa proveniente da decapagem que foi realizada no final do ensaio com a solução de Clark.

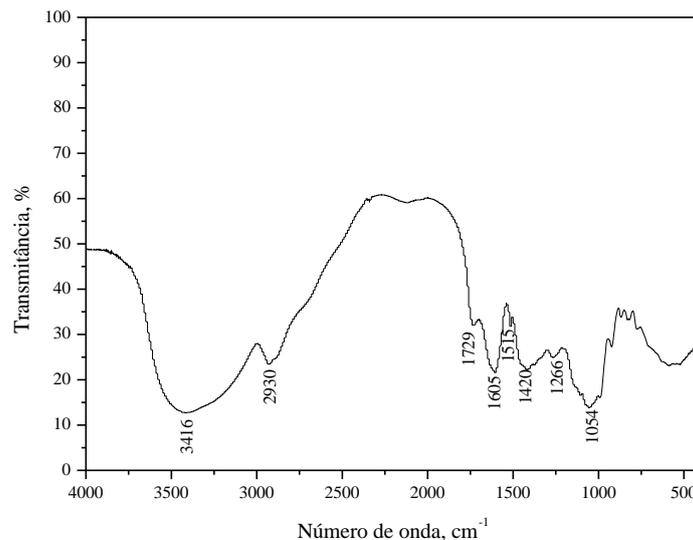
## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

### **5.1. Resultados experimentais do extrato infuso da casca da laranja.**

Extratos de cascas de frutas foram estudados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> (ROCHA, 2009). A ideia era agregar valor aos resíduos oriundos da indústria de suco, dentre estes os escolhidos foram casca de laranja, manga, maracujá e caju. Todos os extratos mostraram-se efetivos como inibidores naturais para o sistema citado e o melhor resultado foi obtido com o extrato de casca de laranja, com uma eficiência de 95%. Assim, o extrato de casca de laranja foi escolhido para ser testado num sistema com elevada concentração de cloreto e com dureza, simulando a água relativa ao sistema de resfriamento com elevado ciclo de concentração.

#### **a) Caracterização do extrato infuso da casca da laranja por FTIR.**

A fim de caracterizar os extratos utilizados nos experimentos, foram realizadas medidas utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). FTIR é uma técnica muito utilizada para determinar o tipo de ligação de inibidores orgânicos que serão adsorvidos na superfície do metal (LI *et al.*, 2012).



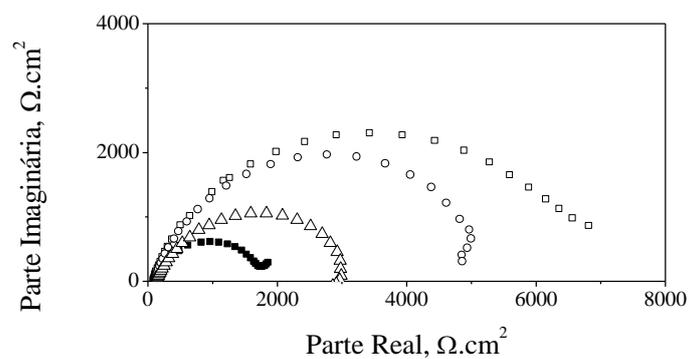
**Figura 5.1:** Espectro de FTIR do extrato infuso da casca da laranja.

A figura 5.1 mostra o espectro de FTIR do extrato da casca da laranja. Observa-se uma forte banda próxima a  $3416\text{ cm}^{-1}$  que pode ser associada a vibrações de ligações O-H, como as existentes em grupos fenólicos (GARAI *et al.*, 2012). A banda em  $2930\text{ cm}^{-1}$  é relativa à vibração da ligação C-H e a fraca banda que ocorre em  $1729\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligações C=O (LI *et al.*, 2010). A forte banda que ocorre em  $1605\text{ cm}^{-1}$ , e as que ocorrem em  $1515$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010). O pico em  $1266\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração do anel de um grupo epóxi e o que ocorre próximo a  $1104\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a ligações C-O (LI *et al.*, 2012). A banda próxima a  $1054\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformações C-H no anel aromático, enquanto as bandas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010, FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007).

**b) Resultados das medidas eletroquímicas em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ . Ensaios estáticos.**

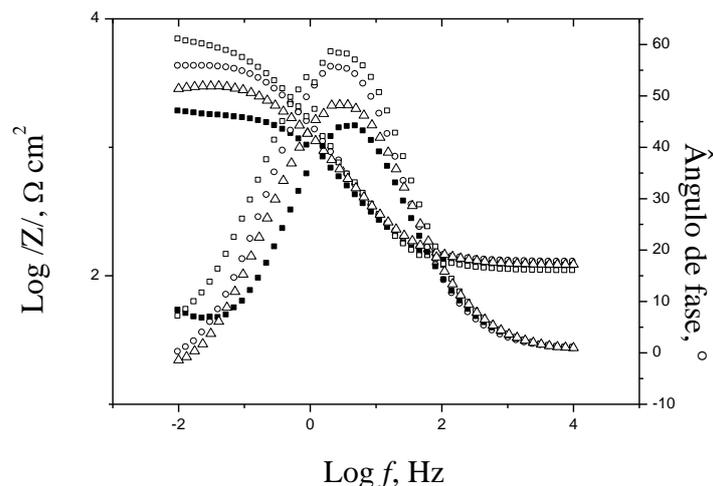
A figura 5.2 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. O meio neutro isento de inibidor apresenta um arco capacitivo em altas frequências e em baixas frequências um comportamento difusional. Observa-se que a presença desse extrato

aumenta a resistência de polarização nas concentrações estudadas, sendo este efeito crescente até a concentração de 1000 ppm. Este aumento indica que as substâncias presentes no extrato estão sendo adsorvidas na superfície metálica ou/e estão interagindo de maneira positiva com a camada de óxido formada neste meio, formando uma camada protetora. No entanto, ao aumentar a concentração para 2000 ppm ocorre uma significativa diminuição da resistência de polarização, este comportamento foi noticiado por outros autores (ABDEL-GABER *et al.*, 2006a, QURAIISHI *et al.*, 1999, TORRES, 2009), que obtiveram uma concentração ótima de eficiência para inibidores naturais. Nesta concentração, provavelmente, a camada protetora formada torna-se mais espessa e não homogênea, e, portanto, deve ocorrer a penetração de íons cloreto, favorecendo o processo corrosivo.



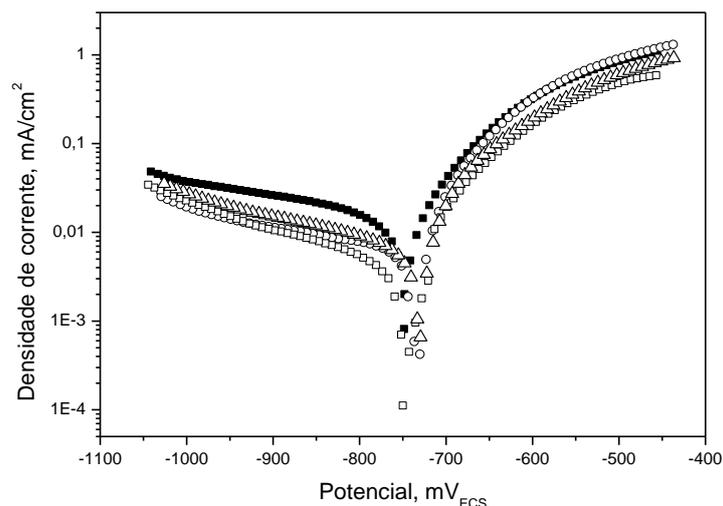
**Figura 5.2:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato infuso da casca da laranja: 400 ppm (○), 1000 ppm (□), 2000 ppm (Δ).

A figura 5.3 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtidos para o aço-carbono em solução neutra na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo, assim como foi visto no diagrama de Nyquist um único arco capacitivo. As curvas de fase de *Bode* mostram um único pico cada, com valores entre 2 e 5 Hz.



**Figura 5.3:** Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença de extrato infuso da casca da laranja: 400 ppm (○), 1000 ppm (□), 2000 ppm (Δ).

A figura 5.4 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. Observa-se que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica com a adição do extrato no meio corrosivo, provavelmente, devido à adsorção de determinadas substâncias presentes no extrato. No ramo catódico ocorre uma diminuição de densidade de corrente mais significativa que no ramo anódico. As densidades de correntes catódicas foram maiores para a concentração de 2000 ppm em relação às outras concentrações, mostrando a mesma tendência observada pela técnica de impedância eletroquímica.



**Figura 5.4:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença de extrato infuso da casca da laranja: 400 ppm (○), 1000 ppm (□), 2000 ppm (Δ).

A tabela 5.1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados de  $E_{\text{corr}}$  obtidos na presença do extrato estão próximos ao potencial de corrosão do ensaio em branco. Portanto, não houve modificação significativa do potencial de corrosão com a adição do extrato no meio estudado. Isto indica que as substâncias do extrato foram adsorvidas tanto nos sítios catódicos como nos anódicos da superfície metálica, comportando-se como um inibidor misto neste sistema. Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na mesma tabela. Observa-se que a eficiência de inibição foi mais significativa para a concentração de 1000 ppm do extrato em questão, com uma eficiência igual a 76%. E que com a adição do extrato a capacitância da dupla camada elétrica permaneceu na mesma ordem de grandeza do ensaio sem inibidor.

**Tabela 5.1:** Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja.

Meio	Concentração do inibidor (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	E.I (%)
Branco		-747	1633	0,686	142	-
Extrato de casca de laranja	400	-732	4753	0,222	151	66
	1000	-750	6728	0,168	141	76
	2000	-731	2738	0,295	197	40

Ao comparar os resultados apresentados para o meio neutro com o do meio ácido ( $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ), constatou-se que o extrato de casca de laranja teve melhor desempenho neste último. A maior concentração estudada foi de 400 ppm, que atingiu uma eficiência de inibição de 95% (ROCHA *et al*, 2010). E em meio neutro esta mesma concentração promoveu uma eficiência de apenas 66%. TORRES (2007) estudou extratos naturais de coentro e borra de café como inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio aquoso aerado de cloreto de sódio a 70.000 ppm e de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . E seus melhores resultados de eficiência de inibição, também obtidos a partir da resistência de polarização, foram nos ensaios em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com EI acima de 90%. EL-ETRE (2005) estudou o efeito inibidor do extrato natural de henna na corrosão do aço-carbono em meio ácido ( $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), neutro ( $\text{NaCl } 3,5\%$ ) e alcalino ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), e também concluiu que o extrato foi mais eficiente em meio ácido.

**c) Resultados de ensaios de perda de massa em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ . Ensaios estáticos.**

Na tabela 5.2 são apresentados os valores de taxa de corrosão determinados a partir dos ensaios de perda de massa obtidos na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja e suas respectivas eficiências. Os melhores resultados de perda de massa foram encontrados para o tempo de 72 h de imersão, com uma eficiência de 39 e 60 % para a concentração de 400 e 1000 ppm, respectivamente. Com o aumento do tempo de

imersão para 120 horas ocorre a diminuição da eficiência e esta permanece praticamente a mesma para as concentrações estudadas. Estes resultados de perda de massa confirmam os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas, que mostram que a concentração de inibidor mais efetiva para esse sistema foi de 1000 ppm.

**Tabela 5.2:** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato infuso da casca da laranja depois de 24, 72 e 120 horas de imersão a 25 °C.

Tempo de imersão (horas)	Meio	$W_{\text{corr}}$ (mm/ano)	Eficiência de inibição (%)
<b>24</b>	Branco	0,1486	-
	400 ppm de extrato	0,1115	25
	1000 ppm de extrato	0,08359	44
<b>72</b>	Branco	0,1006	-
	400 ppm de extrato	0,06037	39
	1000 ppm de extrato	0,04025	60
<b>120</b>	Branco	0,09752	-
	400 ppm de extrato	0,06501	33
	1000 ppm de extrato	0,06408	34

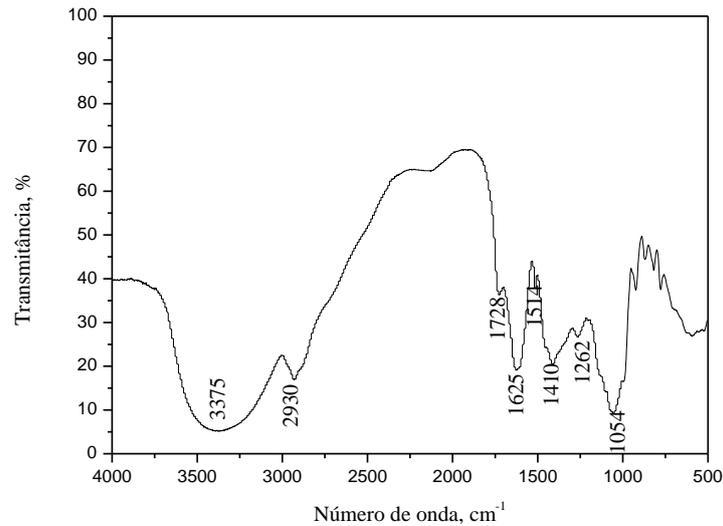
Observou-se visualmente que houve a formação de uma camada de óxidos de cor alaranjada sobre a superfície do aço-carbono imerso na solução de estudo na ausência de inibidor, oriunda do processo de corrosão do meio, que gera produtos de corrosão como óxidos e hidróxidos de ferro. E com inibidor a superfície foi parcial e levemente coberta por uma camada de coloração preta nos ensaios gravimétricos. Nos ensaios eletroquímicos, com eletrodo lixado, a superfície do aço-carbono na ausência de inibidor apresentou a mesma camada, com inibidor a superfície vista apresentava ainda as linhas de lixamento, havendo, porém, pequena região com produto de corrosão. Portanto, a presença do extrato modifica a composição da camada formada sobre o aço-carbono, e esta mesmo não sendo homogênea tem característica protetora.

## 5.2. Resultados experimentais do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.

Segundo Peixoto Sobrinho (2010) diversos fatores podem influenciar o teor dos princípios ativos no extrato final. Um fator importante refere-se à escolha do solvente para extração, sendo mais utilizados para compostos fenólicos solventes orgânicos, como etanol, metanol e acetona, ou a mistura destes com água, visando a otimização e o aumento do rendimento. A água foi utilizada neste trabalho como primeiro solvente extrator por causa da disponibilidade e custo e a infusão por ser um processo simples e rápido de obtenção de extratos. Visando aumentar o teor de flavonoides no extrato de casca de laranja, utilizou-se uma extração hidroalcoólica com etanol, que é um composto de baixa toxicidade e barato.

### a) Caracterização do extrato hidroalcoólico da casca da laranja por FTIR.

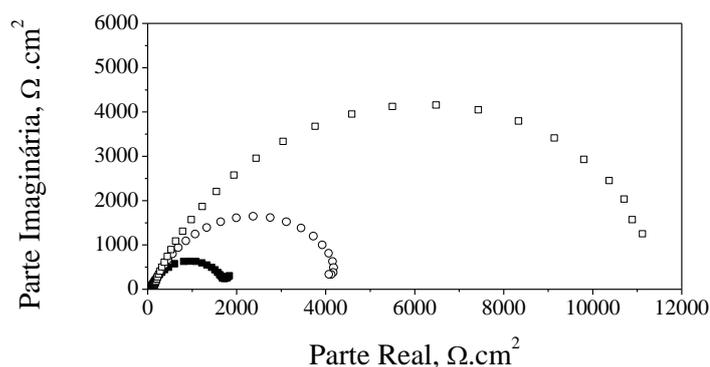
A figura 5.5 apresenta o espectro de FTIR do extrato hidroalcoólico da casca de laranja. A forte banda próxima a  $3375\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a vibrações de ligações O-H, como as existentes em grupos fenólicos, conforme dito anteriormente (GOMES, 1999). A banda em  $2930\text{ cm}^{-1}$  é relativa à vibração da ligação C-H e a fraca banda que ocorre em  $1728\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligações C=O (LI *et al.*, 2010). A forte banda que ocorre em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , bem como as que ocorrem em  $1514$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010). O pico em  $1262\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração do anel de um grupo epóxi (LI *et al.*, 2012). A banda próxima a  $1054\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformações C-H no anel aromático, enquanto as bandas abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010, FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007). Ao compararmos os espectros de FT-IR do extrato aquoso (figura 5.1) e do extrato hidroalcoólico percebemos que estes possuem composições semelhantes, mas que diferem em concentração.



**Figura 5.5:** Espectro de FTIR do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.

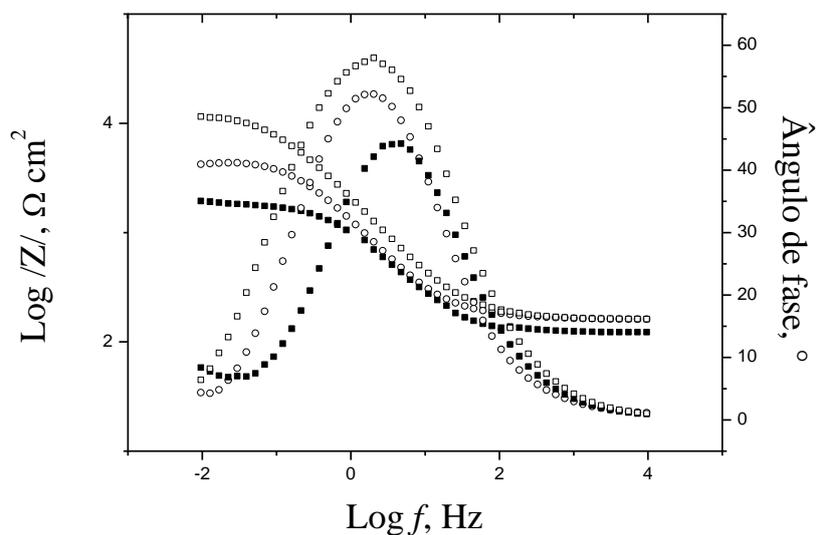
**b) Resultados das medidas eletroquímicas em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ . Ensaio estático.**

A figura 5.6 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Conforme indica a figura, a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização nas concentrações estudadas, sendo este efeito crescente com a concentração. As substâncias presentes no extrato, provavelmente, estão sendo adsorvidas na superfície do aço-carbono, assim como foi visto com o extrato aquoso infuso, protegendo mais o metal do meio circundante.



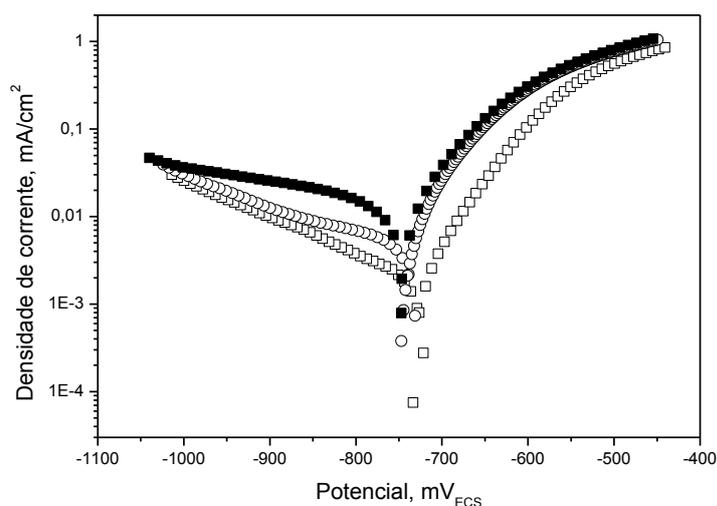
**Figura 5.6:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja: 400 (○), 1000 (□) ppm.

A figura 5.7 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtidos para o aço-carbono em solução neutra na presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo, assim como foi visto no diagrama de Nyquist a existência de apenas um único arco capacitivo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam um único pico cada, com valores entre 2 e 5 Hz.



**Figura 5.7:** Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença de extrato hidroalcoólico da casca da laranja: 400 ppm (○), 1000 ppm (□).

A figura 5.8 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Os resultados mostram que, em geral, há uma diminuição das densidades de corrente tanto anódica quanto catódica com a adição do extrato no meio corrosivo. Esta diminuição foi mais significativa para a concentração de 1000 ppm do extrato estudado, tanto no ramo catódico quanto no anódico.



**Figura 5.8:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença de extrato hidroalcoólico da casca da laranja: 400 (○) e 1000 ppm (□).

A tabela 5.3 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Novamente, verifica-se que os  $E_{\text{corr}}$  obtidos na presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja estão próximos ao potencial de corrosão do ensaio em branco. Portanto, não houve modificação significativa do potencial de corrosão com a adição do extrato no meio estudado, assim como foi visto com o extrato infuso. Portanto, as substâncias presentes também foram adsorvidas tanto nos sítios catódicos quanto nos anódicos do aço-carbono. A adição do extrato praticamente não altera o valor da capacitância da dupla camada, assim como visto com o extrato infuso.

**Tabela 5.3:** Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.

Meio	Concentração do inibidor (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	E.I (%)
Branco		-747	1633	0,686	142	-
Extrato de casca de laranja	400	-739	3950	0,222	182	59
	1000	-728	10997	0,0954	152	85

Através dos ensaios eletroquímicos constatou-se que o extrato hidroalcoólico foi mais efetivo na inibição do processo corrosivo do que o extrato aquoso infuso, isso provavelmente é devido ao aumento da concentração de fenólicos no extrato. Esta conclusão é corroborada pelos ensaios de FT-IR. Para confirmar esses resultados deverão ser realizados ensaios gravimétricos com o extrato hidroalcoólico.

### 5.3. Resultados experimentais dos padrões presentes na casca da laranja.

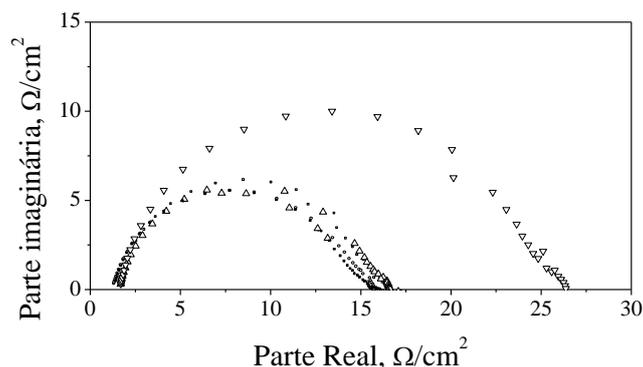
Com o objetivo de investigar quais substâncias poderiam ser responsáveis pela ação inibidora observada nos resultados apresentados anteriormente, foram realizadas análises de composição do extrato por HPLC e ensaios eletroquímicos também na presença de algumas substâncias, tais como: hesperidina, naringina e sinefrina que são normalmente encontradas na composição química da casca da laranja.

#### a) Caracterização do extrato infuso da casca da laranja por HPLC.

A metodologia proposta por KHAN *et al.* foi utilizada para identificar a presença de hesperidina e naringina, que são os principais flavonoides presentes na casca da laranja (WANG *et al.*, 2008). A presença do alcaloide sinefrina também foi investigada pela mesma metodologia. Os padrões de hesperidina e naringina tiveram o tempo de retenção de 17,284 e 16,572 minutos, respectivamente. O padrão de sinefrina não foi detectado. A análise da amostra de infuso de casca de laranja mostrou apenas um pico com tempo de retenção de 17,231 minutos, que provavelmente indica a presença de hesperidina na amostra. Os cromatogramas obtidos encontram-se anexados.

**b) Resultados das medidas eletroquímicas em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>.**

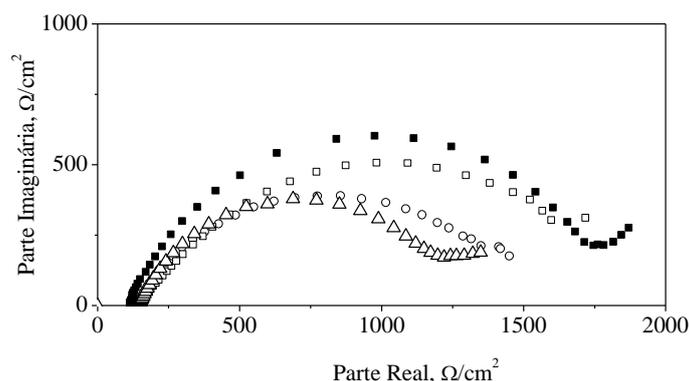
A figura 5.9 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos padrões hesperidina, naringina e sinefrina, substâncias presentes na casca da laranja. Observa-se que a presença dos padrões não altera o valor da resistência de polarização nas concentrações estudadas para a hesperidina (5 ppm), naringina (5 ppm) e sinefrina (30 ppm) em relação ao branco. Devido a baixa solubilidade do produto natural hesperidina (MAJUNDAR & SRIRANGAM, 2009, GROHMANN *et al*, 2000) os ensaios foram conduzidos em baixas concentrações. Alguns estudos revelam que mesmo em baixas concentrações como as utilizadas anteriormente são consideradas satisfatórias para inibidores de corrosão (RAMESH & RAJEWARIS, 2004, MARÍN-CRUZ *et al*, 2006, ASHASSI-SORKHABI *et al*, 2008, MOSAYEBI *et al*, 2002). Ao adicionar uma concentração mais próxima das utilizadas com extratos naturais em meio ácido, que foi de 200 ppm de naringina, houve aumento da resistência de polarização, porém este efeito inibidor não foi significativo. Estudos anteriores relataram que nesta mesma concentração o extrato da casca de laranja apresentou uma eficiência de inibição de 80% na corrosão do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> (ROCHA, 2009). Portanto, estas substâncias ou não atuam no processo de inibição ou elas não funcionam de forma isolada, provavelmente há um sinergismo entre as substâncias presentes na casca da laranja. SOUZA (2007) relata que atualmente a utilização de apenas um inibidor de corrosão em sistema de resfriamento não é recomendável, especialmente em sistemas abertos. E que geralmente dois ou mais inibidores são misturados com o intuito de obter as vantagens de cada um, minimizando suas respectivas limitações.



**Figura 5.9:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (■) e presença dos padrões: 5 ppm de hesperidina (○), 5 ppm de naringina (□) e 30 ppm de sinefrina (Δ) e 200 ppm de naringina (∇).

**c) Resultados das medidas eletroquímicas em meio neutro de 1050 ppm de Cl<sup>-</sup>, 450 ppm Ca<sup>+2</sup> e 160 ppm de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.**

A figura 5.10 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença dos padrões hesperidina, naringina e sinefrina, substâncias presentes na casca da laranja. Observa-se que a presença dos padrões diminui a resistência de polarização nas concentrações estudadas para a hesperidina (5 ppm), naringina (5 ppm) e sinefrina (20 ppm) em relação ao branco. Acelerando o processo corrosivo ao invés de inibi-lo nessas concentrações.



**Figura 5.10:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença dos padrões 5 ppm de hesperidina (○), 5 ppm de naringina (□) e 20 ppm de sinefrina (Δ).

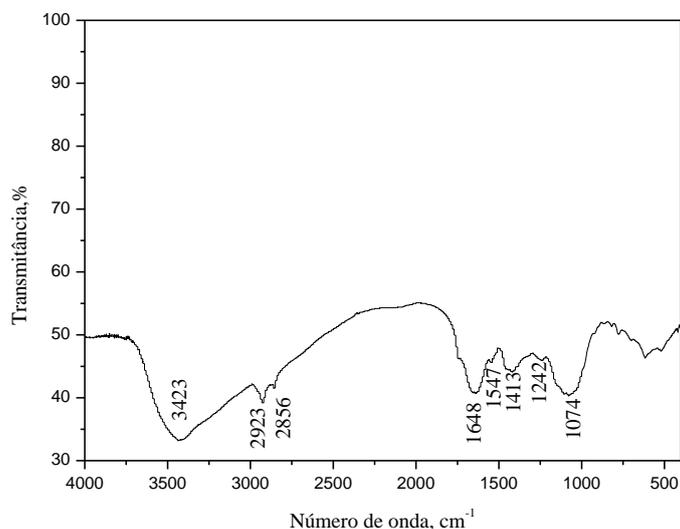
Os resultados mostram que possivelmente estas substâncias não são as únicas responsáveis pelo efeito inibidor do extrato de casca de laranja, e que deve ocorrer um efeito sinérgico entre os componentes do extrato. A casca da laranja possui também em sua composição os ácidos fenólicos, como o ácido ferúlico e o sinápico (BOCCO *et al.*, 1998, GORINSTEIN *et al.*, 2001) que podem estar participando do processo de inibição. Dessa forma, torna-se necessário estudos adicionais com outros padrões e com a mistura deles, com o intuito de analisar o possível sinergismo entre eles.

#### 5.4. Resultados experimentais do extrato infuso da semente do mamão.

##### a) Caracterização do extrato infuso da semente do mamão por FTIR.

A figura 5.11 apresenta o espectro de FTIR do extrato infuso da semente de mamão. Nota-se uma forte banda próxima a  $3423\text{ cm}^{-1}$  que pode ser associada a vibrações de ligações O-H (GARAI *et al.*, 2012). Já as fracas bandas em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e em  $2856\text{ cm}^{-1}$  são relativas às vibrações assimétricas e simétricas das ligações alifáticas C-H, respectivamente (LI *et al.*, 2010). A banda que ocorre em  $1648\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações das ligações C=O (OLIVEIRA *et al.*, 1999). A banda próxima a  $1547\text{ cm}^{-1}$ , bem como a que ocorre em  $1413\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010, GALIANI *et al.*, 2007). O pico em  $1242\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de ligações C-O-C, enquanto a banda próxima a  $1074\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a

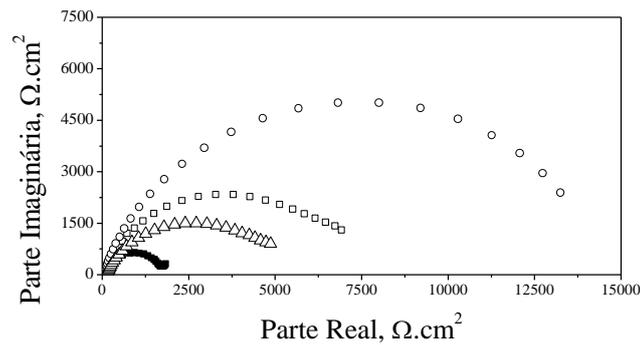
ligações C-O (LI *et al.*, 2010, ARAGÓN *et al.*, 2010). As bandas abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010).



**Figura 5.11:** Espectro de FTIR do extrato infuso da semente do mamão.

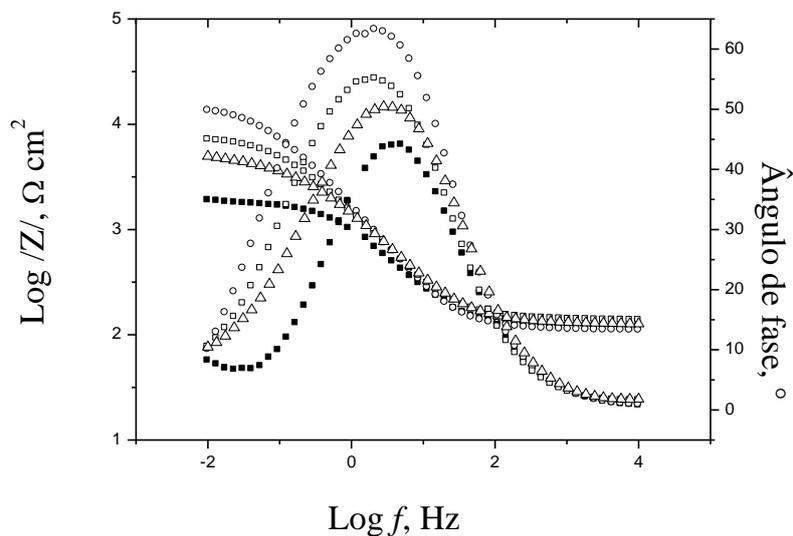
**b) Resultados das medidas eletroquímicas em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ . Ensaio estático.**

A figura 5.12 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença do extrato infuso da semente do mamão. Observa-se que a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização nas concentrações estudadas, sendo este efeito decrescente com a concentração. Este comportamento ocorreu com a maior concentração estudada de infuso da casca da laranja. Com o aumento da concentração, provavelmente, forma-se uma camada menos protetora na superfície do metal.



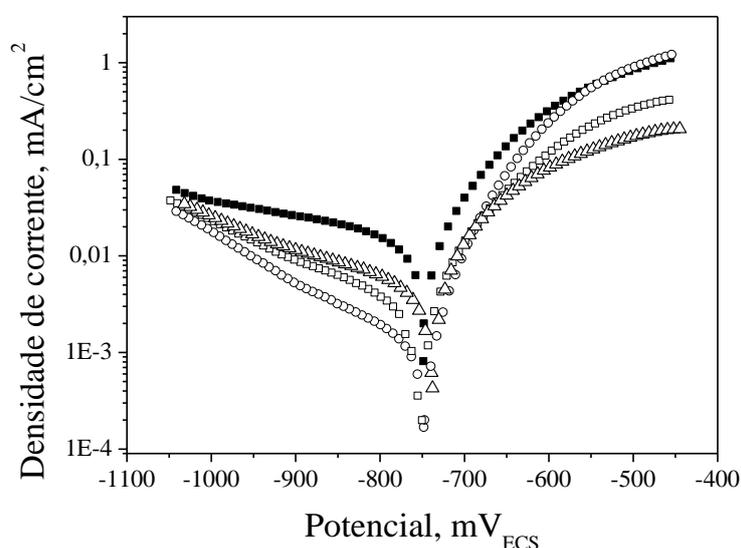
**Figura 5.12:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato da semente do mamão: 200 ppm (○), 400 ppm (□), 1000 ppm (Δ).

A figura 5.13 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtidos para o aço-carbono em solução neutra na presença do extrato infuso da semente do mamão. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo, assim como foi visto no diagrama de Nyquist a existência de apenas um único arco capacitivo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam um único pico cada, com valores entre 2 e 5 Hz, mesma faixa de frequência vista para os extratos anteriores.



**Figura 5.13:** Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença de extrato infuso da semente do mamão: 200 ppm (○), 400 ppm (□) e 1000 ppm (Δ).

A figura 5.14 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato infuso da semente do mamão. Observa-se que a presença do extrato faz inibir a densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica. Os resultados mostram que para o ramo catódico à medida que a concentração do extrato é aumentada ocorre o aumento da densidade de corrente no meio corrosivo. Estes resultados explicam os resultados de  $Z_{AC}$  da figura 5.12. Para o ramo anódico, as densidades de correntes foram praticamente iguais até o potencial de -670 mV, depois houve a inversão do comportamento obtido no ramo catódico, ou seja, a densidade de corrente diminui com o aumento da concentração do extrato.



**Figura 5.14:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutro, na ausência (■) e presença do extrato da semente do mamão: 200 ppm (○), 400 ppm (□), 1000 ppm (Δ).

A tabela 5.4 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato da semente do mamão. Com a adição do extrato não houve alteração significativa do  $E_{CORR}$  para toda faixa de concentração estudada com relação ao potencial do branco, comportando-se como um inibidor misto. Observou-se que com o aumento da concentração do extrato houve a diminuição da eficiência de inibição, sendo mais eficiente a menor concentração estudada, com um valor igual a 88%. E também como foi observado para os outros extratos, este praticamente não alterou o valor da capacitância da dupla camada elétrica.

**Tabela 5.4:** Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato da semente do mamão.

Meio	Concentração do inibidor (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	E.I (%)
Branco	-	-747	1633	0,686	142	-
Extrato da semente do mamão	200	-746	13186	0,0543	222	88
	400	-751	6821	0,168	139	76
	1000	-738	4744	0,168	200	66

**c) Resultados de ensaios de perda de massa em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ . Ensaios estáticos.**

Na tabela 5.5, são apresentados os valores de taxa de corrosão determinados a partir dos ensaios de perda de massa obtidos na ausência e presença do extrato infuso da semente do mamão e suas respectivas eficiências. Os melhores resultados de perda de massa foram encontrados para o tempo de 24 h de imersão, com uma eficiência de 66 e 56 % para as concentrações de 200 e 600 ppm, respectivamente. Com o aumento do tempo de imersão para 72 horas, ocorreu uma significativa diminuição da eficiência para as concentrações estudadas. Estes resultados de perda de massa confirmam os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas, que mostram que com o aumento da concentração de inibidor ocorre a diminuição da eficiência. Embora o extrato de semente tenha obtido uma boa eficiência com uma baixa concentração e em um período curto, esta não se mantém por mais tempo, apresentando assim um tempo de permanência baixo no sistema. A casca de laranja foi o extrato que apresentou maior tempo de resiliência no sistema estudado.

**Tabela 5.5:** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de extrato da semente do mamão depois de 24 e 72 horas de imersão a 25 °C .

Tempo de imersão (horas)	Meio	$W_{corr}$ (mm/ano)	Eficiência de inibição (%)
24	Branco	0,1486	-
	200 ppm de extrato	0,05108	66
	600 ppm de extrato	0,06501	56
72	Branco	0,1006	-
	200 ppm de extrato	0,05727	43
	600 ppm de extrato	0,08359	17

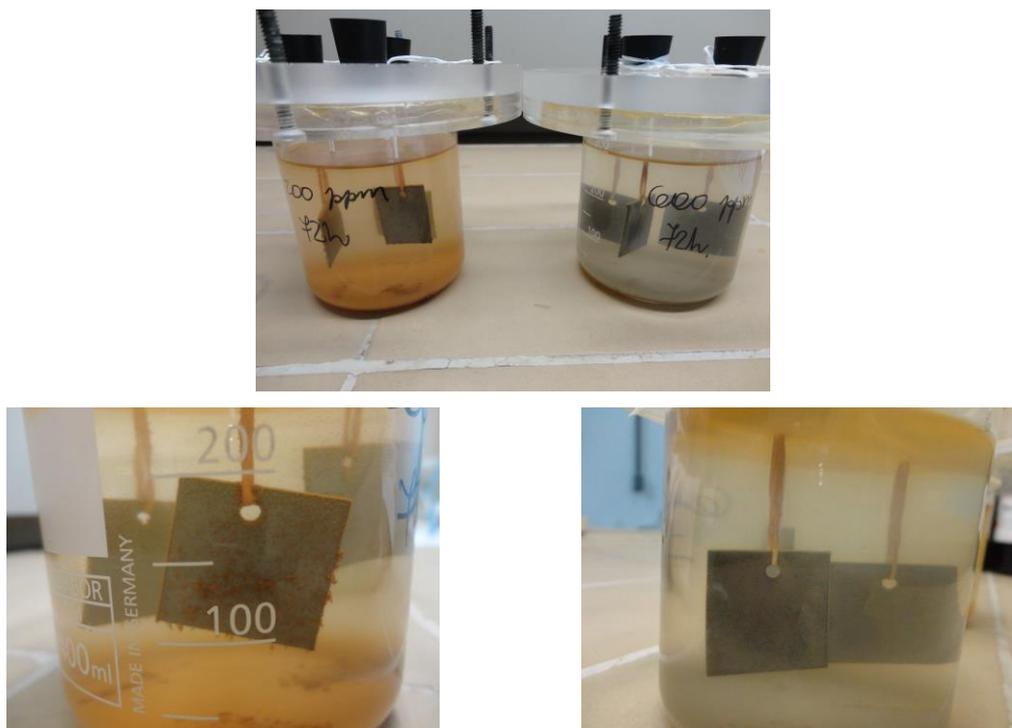
A figura 5.15 mostra a foto do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência de inibidor depois de 120 horas de imersão a 25 °C. A figura mostra a superfície do aço-carbono completamente recoberta por uma camada de produtos de corrosão.



**Figura 5.15:** Foto do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra sem extrato depois de 120 horas de imersão a 25 °C.

A figura 5.16 mostra fotos do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na presença de 200 ppm e 600 ppm de extrato da semente do mamão depois de 72 horas de imersão a 25 °C. Nota-se claramente que o produto de corrosão formado sobre o aço-carbono nas concentrações estudadas apresentam características diferentes. A menor concentração apresentou um produto de corrosão alaranjado mais parecido com aquele obtido no ensaio em branco, enquanto que para a maior concentração o produto formado era preto. Este comportamento também foi observado

nos eletrodos dos ensaios eletroquímicos que foram lixados, e não jateados como os dos ensaios gravimétricos. Supõe-se que com o extrato em baixa concentração ocorra uma interação positiva com a camada de produtos de corrosão característica do meio isento de inibidor, formando um filme mais espesso e homogêneo. E que com o aumento do extrato ocorra inibição desta camada favorecendo a formação de uma camada de composição diferente, menos protetora.



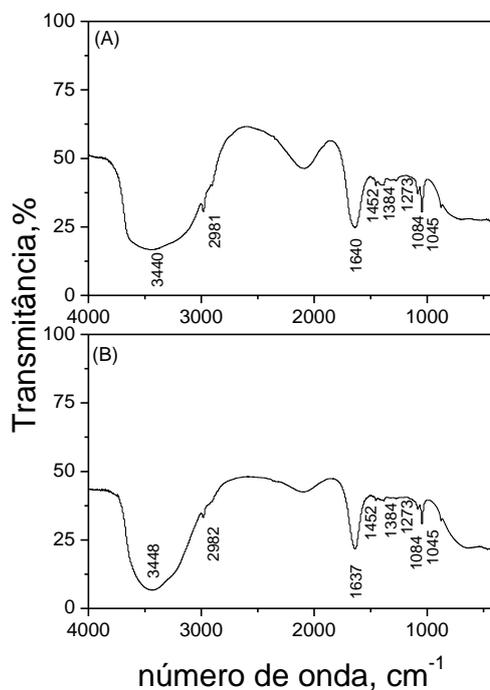
**Figura 5.16:** Fotos do ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na presença de 200 ppm (esquerda) e 600 ppm (direita) de extrato da semente do mamão, depois de 72 horas de imersão a 25 °C.

## 5.5. Resultados experimentais do extrato hidroalcoólico do bagaço da uva.

### a) Caracterização do extrato hidroalcoólico do bagaço da uva por FTIR.

FTIR tem sido usado como uma importante fonte de informação para a avaliação da composição de vinho (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007, COIMBRA, 2002, MOREIRA & SANTOS, 2005, EDELMANN & LENDL, 2002). A Figura 5.17 mostra os espectros de FT-IR do extrato bruto (A) e concentrado (B) do bagaço da uva. A banda forte próxima a  $3440\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada a vibrações de ligações O-H presentes

em compostos fenólicos. A banda a  $2981\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração da ligação C-H. A banda forte a  $1640\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação C=O (OLIVEIRA, 1999). A banda em  $1452\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração da ligação C=C-C do anel aromático (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007, OLIVEIRA, 1999). As faixas compreendidas entre  $1310$  e  $1390\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a deformações angulares das ligações COH dos fenóis. A banda próxima a  $1273\text{ cm}^{-1}$  é relativa a ligação CO presente na estrutura do anel pirano dos flavonoides (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007, EDELMANN & LENDL, 2002). As bandas a  $1045$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a deformações CH do anel aromático (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007). O extrato hidroalcoólico bagaço de uva é uma matriz complexa que pode conter ácidos orgânicos, açúcares, compostos nitrogenados, água e etanol, mas este trabalho focou apenas os flavonoides na análise de FT-IR. Este resultado indica que os extratos de bagaço de uva contêm flavonoides em sua composição, que podem atuar como inibidores de corrosão. Os espectros de FT-IR para A e B são bastante semelhantes, de modo que é possível concluir que os extratos têm a mesma composição, diferindo principalmente na sua concentração.



**Figura 5.17:** Espectro de FTIR do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva.

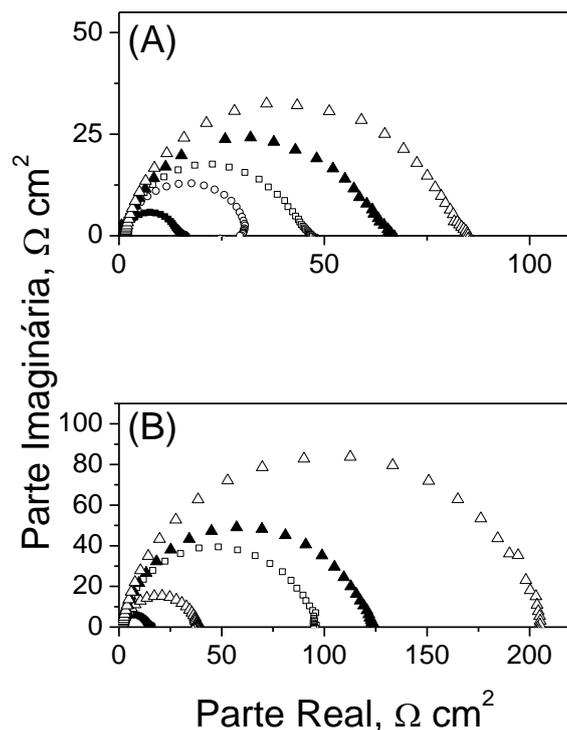
O total de fenólicos e a atividade antioxidante para o extrato bruto e extrato concentrado de bagaço uva são apresentados na tabela 5.6. Esse resultado confirma a presença de compostos fenólicos e que o processo de concentração foi efetivo para os compostos fenólicos da uva. Os flavonoides, por exemplo, são compostos fenólicos que possuem um forte poder antioxidante e formam quelatos com metais (OLIVEIRA, 1999).

**Tabela 5.6.** Totais fenólicos e atividade antioxidante para o extrato bruto e extrato concentrado de bagaço uva.

Extrato de bagaço de bagaço	Total fenólico (mg GAE/g)	Atividade antioxidante ( $\mu\text{mol TE/g}$ )
Bruto	$110 \pm 14,6$	$9,14 \pm 1,12$
Concentrado (8 vezes)	$656 \pm 63,1$	$49,6 \pm 3,55$

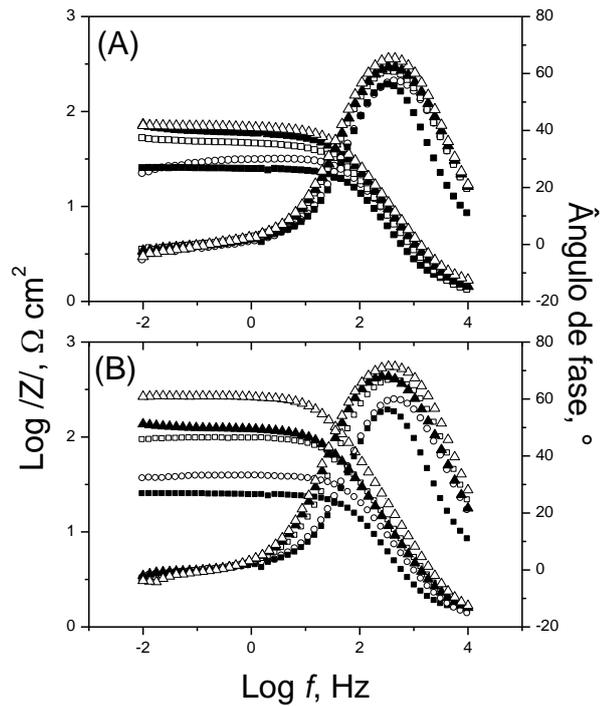
**b) Resultados das medidas eletroquímicas em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .**

A Figura 5.18 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva. Os diagramas apresentam apenas um arco capacitivo, que em presença dos extratos aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, sendo esse efeito crescente com a concentração. É importante destacar que o extrato concentrado de bagaço de uva apresentou efeito inibidor superior ao extrato bruto.



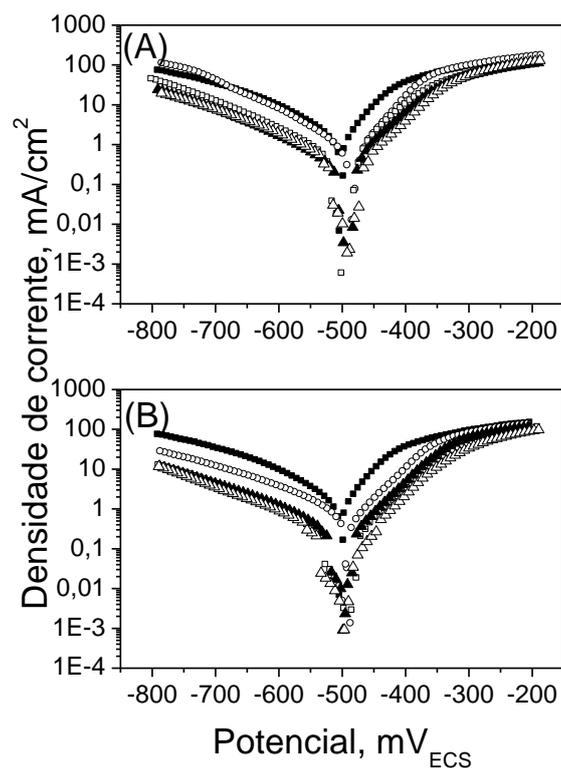
**Figura 5.18:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A Figura 5.19 apresenta os diagramas de *Bode*, de módulo e de ângulo fase, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato bruto (A) e extrato concentrado (B) de bagaço de uva. Os diagramas sugerem a presença de apenas uma constante de tempo, com pico de ângulo de fase em frequências de aproximadamente 340 e 450 Hz, que permanece constante com a adição de extrato. Tal constante de tempo pode ser atribuída a reações de transferência de carga na interface metal/eletrólito em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica (BANCZEK, 2008). O ângulo de fase aumenta com o aumento da concentração de extrato para os dois extratos analisados. O módulo de impedância segue a mesma tendência.



**Figura 5.19:** Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A figura 5.20 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato bruto (A) e do extrato concentrado (B) do bagaço da uva. Observa-se que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica com o aumento da concentração de ambos os extratos no meio corrosivo. Assim como os resultados obtidos por impedância, estes confirmam que o extrato concentrado tem um efeito inibidor maior.



**Figura 5.20.** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A tabela 5.7 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados de  $E_{\text{corr}}$  obtidos na presença dos extratos bruto e concentrado estão próximos ao potencial de corrosão do ensaio em branco. Portanto, não houve modificação significativa do potencial de corrosão com a adição do extrato em meio ácido. Tal resultado indica que o extrato atua como inibidor misto, inibindo as reações catódicas e anódicas no potencial de corrosão e em condições polarizadas. A dupla camada elétrica diminui com o aumento da concentração do extrato o que sugere que as substâncias presentes no extrato estão sendo adsorvidas na superfície metálica. As moléculas de água estão sendo gradualmente substituídas pelas do inibidor por adsorção na interface metal/solução, o que leva a formação de uma película de proteção (LI *et al*, 2012).

**Tabela 5.7.** Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado.

Meio	Concentração do inibidor (%)	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	f <sub>max</sub> (Hz)	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	E.I (%)
Branco	-	-500	14,1	193	58,5	-
Extrato bruto	0,5	-481	29,1	62,5	87,5	52
	1	-490	45,7	47,1	73,9	69
	2	-490	64,9	47,1	52,1	78
	3	-489	83,5	47,1	40,5	83
	Extrato concentrado	0,5	-492	37,2	62,5	68,5
1		-489	94,2	35,6	47,5	85
2		-496	122,7	26,8	48,4	88
3		-491	203,2	20,2	38,8	93

c) **Resultados de ensaios de perda de massa em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>.**

A tabela 5.8 mostra os resultados dos ensaios de perda de massa obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> após 4 e 24 horas de imersão à temperatura ambiente, na ausência e presença de 2% do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva. Os valores encontrados mostraram que os corpos-de-prova de aço-carbono podem ter uma ótima proteção com a utilização desses inibidores

naturais ao longo do tempo, aumentando, assim, a vida útil do material. Analisando o tempo de imersão de 24 horas, vemos uma eficiência de 94 e 97% para o extrato bruto e concentrado, respectivamente.

**Tabela 5.8.** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 4 e 24 horas de imersão a  $25^\circ\text{C}$ .

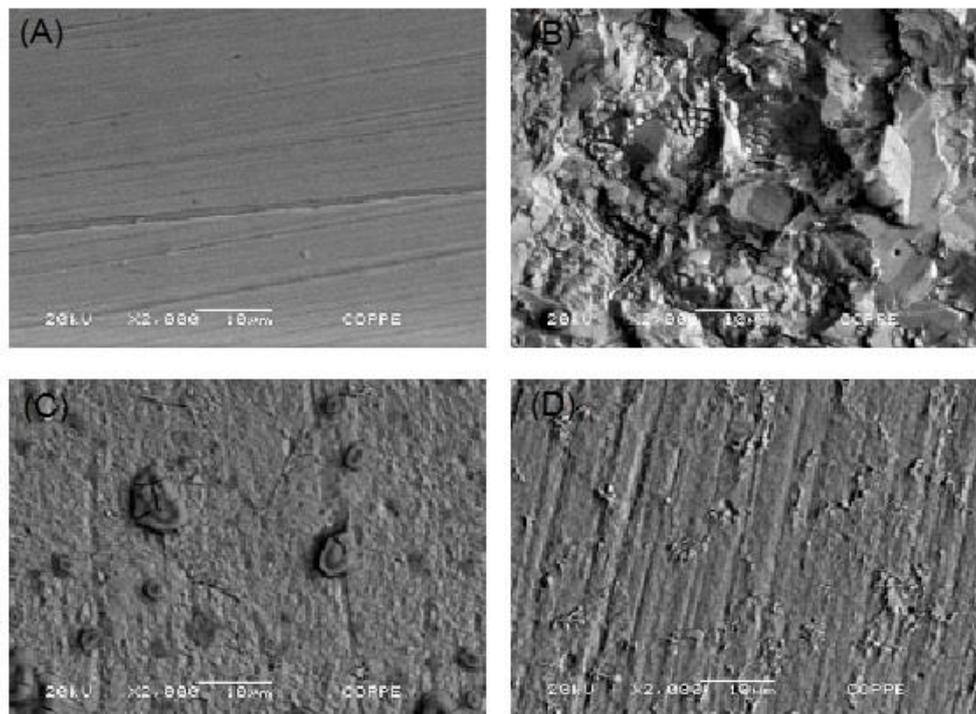
Tempo de imersão (horas)	Meio	$W_{\text{corr}}$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$ )	Eficiência de inibição (%)
4	Branco	1,98	-
	Extrato de bagaço de uva bruto	0,33	84
	Extrato de bagaço de uva concentrado	0,09	95
24	Branco	1,74	-
	Extrato de bagaço de uva bruto	0,11	94
	Extrato de bagaço de uva concentrado	0,05	97

A tabela 5.9 apresenta os resultados dos ensaios de perda de massa obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  após 4 horas de imersão a  $25$ ,  $40$  e  $60^\circ\text{C}$ , na ausência e presença de 2% do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva. Verificou-se que as taxas de corrosão do aço neste meio na ausência e presença de inibidor aumentaram à medida que a temperatura foi aumentada. Na presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva à medida que a temperatura aumenta, o número de moléculas adsorvidas diminui, conduzindo a uma diminuição da eficiência de inibição.

**Tabela 5.9:** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 4 horas de imersão a 25, 40 e 60 °C .

Meio	25 °C		40 °C		60 °C	
	W (mg/cm <sup>2</sup> h)	EI (%)	W (mg/cm <sup>2</sup> h)	EI (%)	W (mg/cm <sup>2</sup> h)	EI (%)
Branco	1,98	-	6,90	-	17,8	-
Extrato de bagaço de uva bruto	0,33	84	2,61	62	16,5	7
Extrato de bagaço de uva concentrado	0,09	95	0,35	95	5,46	69

A figura 5.21 mostra imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono obtidas com a (A) superfície polida, (B) superfície após 4 horas de imersão em 1 mol L<sup>-1</sup> HCl, (C) superfície após 4 horas de imersão em 1 mol L<sup>-1</sup> HCl com 2% de extrato bruto e com (D) concentrado de bagaço de uva a 25°C. A figura B mostra uma morfologia rugosa característica da corrosão uniforme do sistema estudado, como relatado anteriormente por LI *et al* (2005). Em contraste, a superfície mais lisa em presença dos extratos é apresentada nas figuras C e D, sendo que nesta última pode-se ver as marcas da lixa. Estes resultados corroboram as análises eletroquímicas e gravimétricas que constataram que o extrato de bagaço de uva inibe a corrosão do aço-carbono no meio em questão.

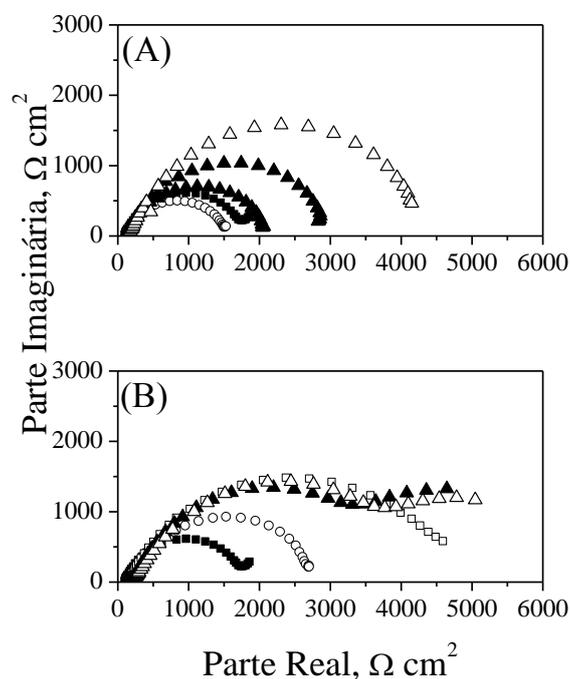


**Figure 5.21.** Imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono: (A) superfície polida, (B) superfície após imersão em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, (C) superfície após imersão em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com 2% de extrato bruto e com (D) concentrado de bagaço de uva.

**d) Resultados das medidas eletroquímicas em meio neutro de 1050 ppm de Cl<sup>-</sup>, 450 ppm Ca<sup>+2</sup> e 160 ppm de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ensaio estáticos**

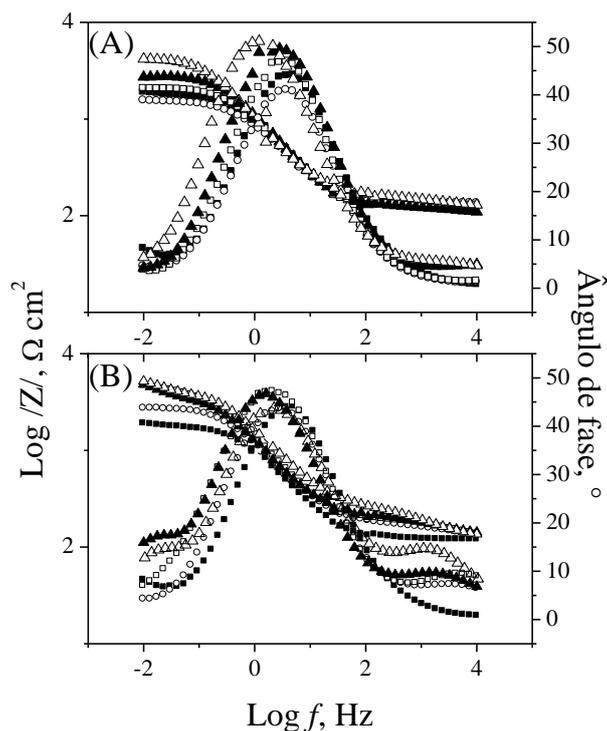
A Figura 5.22 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva. Observa-se que a presença do extrato bruto aumenta a resistência de polarização nas concentrações estudadas, exceto para a concentração de 0,5%, que promoveu a diminuição da resistência de polarização em relação ao branco. E a presença do extrato concentrado aumenta a resistência de polarização até a concentração de 1%. O diagrama de impedância eletroquímica obtido na presença de 2 e 3% de extrato concentrado apresenta um arco capacitivo em mais altas frequências seguido de um comportamento capacitivo que pode estar associado a um processo difusional e/ou ser um arco de relaxação de alguma espécie intermediária estabilizada por alguma substância presente nestes extratos. A origem do processo controlado pelo transporte de massa pode ser anódico e/ou catódico. Sabe-se que o processo catódico da corrosão do aço-carbono em solução naturalmente aerada de cloreto de sódio é a redução do O<sub>2</sub>

dissolvido na solução, que é controlado pelo transporte de massa devido à sua baixa concentração na solução.



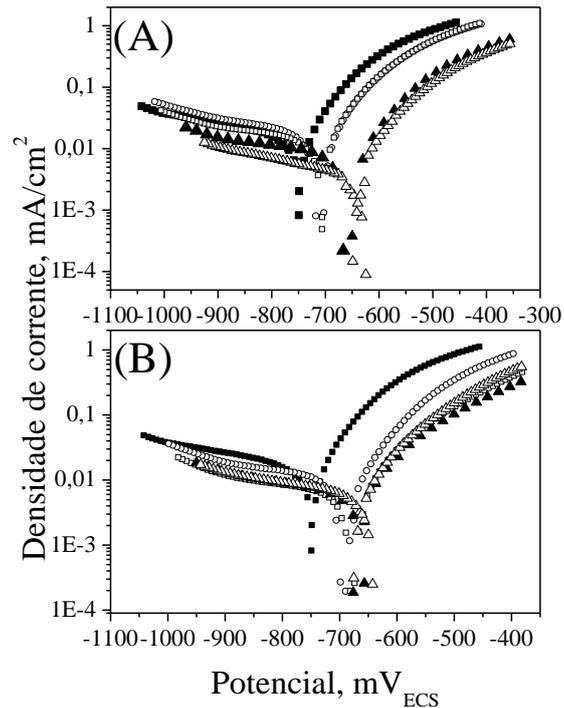
**Figura 5.22:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A Figura 5.23 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtidos para o aço-carbono em solução neutra na ausência e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva. As curvas de fase de *Bode* para o extrato bruto apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 2 e 5 Hz, assim verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo. Enquanto que, as curvas de fase de Bode obtidas para 2 e 3% do extrato concentrado apresentaram, além do pico principal observado nas outras concentrações, há um pequeno arco capacitivo em mais baixas frequências que pode ser característico do processo difusional já explicado anteriormente.



**Figura 5.23:** Diagramas de Bode obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A figura 5.24 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato bruto (A) e do extrato concentrado (B) do bagaço da uva. Observa-se que a presença do extrato bruto e concentrado faz inibir significativamente as curvas de polarização anódica em toda faixa de potencial estudada e que, quanto maior a concentração do extrato, menor é a densidade de corrente anódica para uma dada condição de potencial. Com relação às curvas de polarização catódica, o extrato bruto promove a inibição da densidade de corrente a partir de 2% e o extrato concentrado a partir de 1%.



**Figura 5.24.** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (■) e presença do extrato bruto (A) e concentrado (B) de bagaço de uva: 0,5% (○), 1% (□), 2% (▲), 3% (Δ).

A tabela 5.10 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva. O potencial de corrosão obtido na ausência do extrato foi de aproximadamente  $-747 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , e com a adição dos extratos observa-se um aumento significativo no valor de potencial, de aproximadamente 100 mV corroborando os resultados da figura 5.24. Conforme pode ser visto nesta tabela, para ambos os extratos, o aumento da concentração de extrato promove o aumento no valor de potencial de corrosão, sugerindo sua ação como um inibidor mais anódico.

**Tabela 5.10.** Parâmetros eletroquímicos obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado.

Meio	Concentração do inibidor (%)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	E.I (%)
Branco		-747	1633	0,687	142	-
Extrato bruto	0,5	-708	1409	0,687	164	-16
	1	-704	1933	0,518	159	16
	2	-658	2712	0,295	199	40
	3	-637	4022	0,168	235	59
Extrato concentrado	0,5	-692	2584	0,391	158	37
	1	-676	4470	0,222	160	64
	2	-668	4202	0,222	171	61
	3	-659	4581	0,295	118	64

e) **Resultados dos ensaios de perda de massa realizados em meio neutro de 1050 ppm de  $\text{Cl}^-$ , 450 ppm  $\text{Ca}^{+2}$  e 160 ppm de  $\text{HCO}_3^-$ .**

A tabela 5.11 mostra os resultados dos ensaios de perda de massa obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro após 24, 72 e 120 horas de imersão à temperatura ambiente, na ausência e presença de 2% do extrato bruto e concentrado de bagaço de uva. O melhor resultado de perda de massa foi encontrado para o tempo de 72 h de imersão, com uma eficiência de 75% para o extrato concentrado. Com o aumento do tempo de imersão para 120 horas ocorre a diminuição da eficiência para 66% e este valor ainda pode ser considerado como um bom resultado para o sistema em questão.

**Tabela 5.11.** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva bruto e concentrado depois de 24, 72 e 120 horas de imersão a 25°C.

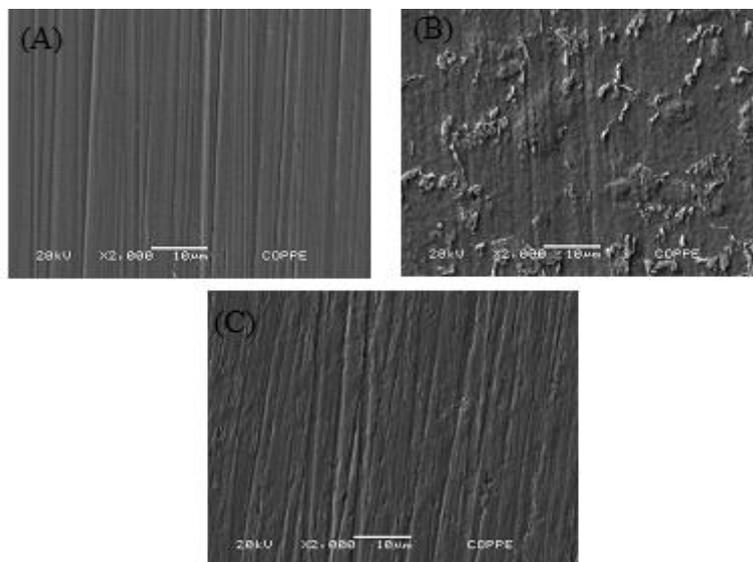
Tempo de imersão (horas)	Meio	$W_{corr}$ (mm/ano)	Eficiência de inibição (%)
<b>24</b>	Branco	0,1486	-
	Extrato bruto	0,1068	28
	Extrato concentrado	0,06037	58
<b>72</b>	Branco	0,1006	-
	Extrato bruto	0,08049	20
	Extrato concentrado	0,02632	75
<b>120</b>	Branco	0,09752	-
	Extrato bruto	-	-
	Extrato concentrado	0,03344	66

A figura 5.25 mostra a foto dos CPs de o aço-carbono 1020 polido e após o ensaio de perda de massa em solução neutra por 72 horas de imersão, na ausência e presença de inibidor a 25 °C. A figura mostra a superfície do aço-carbono mais atacada no ensaio sem inibidor. Embora o CP na presença de inibidor apresente uma superfície mais lisa, esta não foi totalmente protegida como visto na imagem. O extrato concentrado de bagaço de uva atua reduzindo a taxa de corrosão no sistema estudado, porém não está promovendo a formação de um filme homogêneo na superfície do aço-carbono.



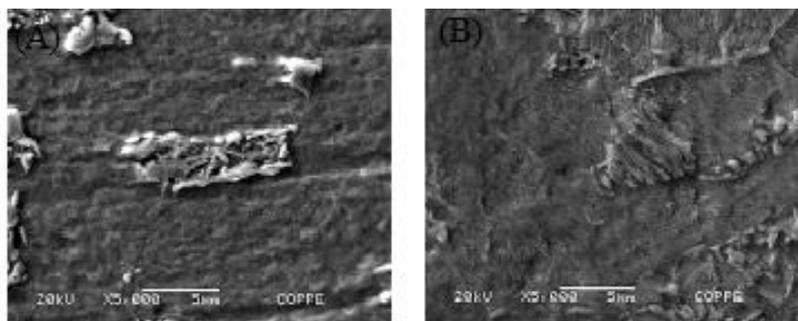
**Figura 5.25:** Imagens Fotográficas dos CPs utilizados no MEV, CP polido (superior esquerdo), CP Branco (superior e inferior direito) e CP imerso em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva (inferior esquerdo).

A figura 5.26 mostra imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono obtidas com a (A) superfície polida, (B) superfície após imersão em meio neutro por 72 horas, (C) superfície após imersão em meio neutro com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva por 72 horas. A figura B mostra uma superfície altamente atacada pelo meio corrosivo em questão. Em contraste, a superfície mais lisa em presença do extrato corrosivo em questão. Em contraste, a superfície mais lisa em presença do extrato concentrado é apresentada na Figura C, sendo que nesta última foi visto as marcas da lixa.



**Figure 5.26.** Imagens de MEV (x2.000) do aço-carbono: (A) superfície polida, (B) superfície após imersão em solução neutra por 72 horas, (C) superfície após imersão em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva, ponta do CP.

A figura 5.27 mostra imagens de MEV (x5.000) do aço-carbono obtidas com a (A) superfície após imersão em meio neutro por 72 horas, (B) superfície após imersão em meio neutro com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva por 72 horas. As figuras A-B mostram uma superfície altamente atacada pelo meio corrosivo. A figura B comprova a falha no filme formado na superfície do aço-carbono.



**Figura 5.27:** Imagens de MEV (x5.000) do aço-carbono: (A) superfície após imersão em solução neutra por 72 horas, (B) superfície após imersão em solução neutra com 2% de extrato concentrado de bagaço de uva centro do CP.

A tabela 5.12 apresenta os resultados dos ensaios de perda de massa obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro após 24 horas de imersão a 60 °C, na ausência e presença de 2% do extrato concentrado de bagaço de uva. Verificou-se que as taxas de corrosão do aço neste meio na ausência e presença de inibidor aumentaram à medida que a temperatura foi aumentada, no entanto, a eficiência de inibição obtida foi a mesma (tabela 5.11).

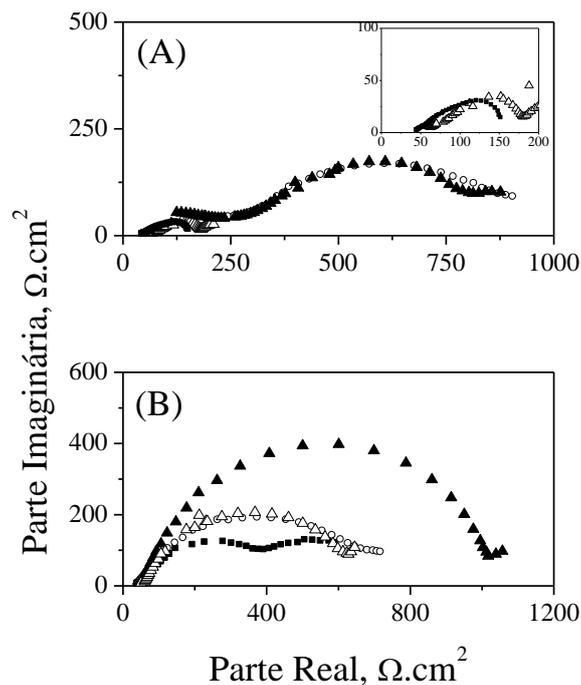
**Tabela 5.12:** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva concentrado depois de 24 horas de imersão a 60°C em sistema estático.

Meio	$W_{corr}$ (mm/ano)	Eficiência de inibição (%)
Branco	0,3390	-
Extrato concentrado	0,1440	58

**f) Resultados dos ensaios realizados em Loop em meio neutro de 1050 ppm de Cl<sup>-</sup>, 450 ppm Ca<sup>+2</sup> e 160 ppm de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ensaios eletroquímicos.**

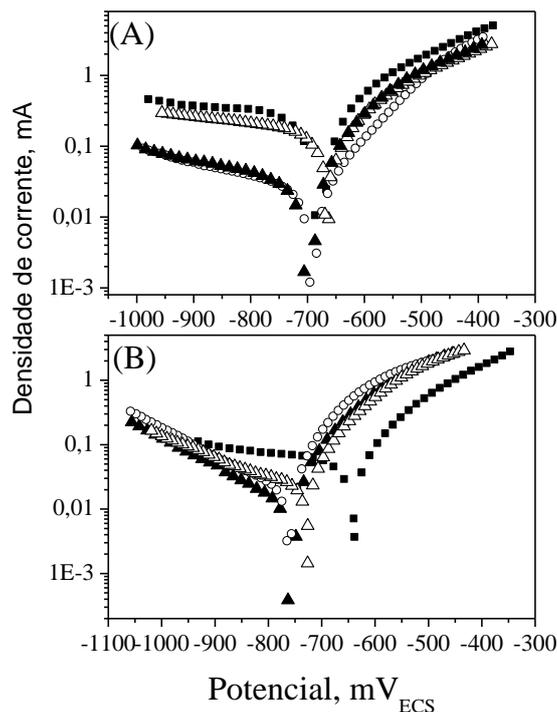
Para avaliação de efeitos de fluxo, utilizou-se um loop (sistema fechado de circulação do meio corrosivo) atmosférico, instrumentado para medidas eletroquímicas, desenvolvido no LabCorr. O loop permitiu trabalhar em condições similares às de bancada, incorporando, porém, os efeitos de escoamento do eletrólito em regime laminar. Foram realizados ensaios concomitantes de parâmetros eletroquímicos e ensaios gravimétricos para avaliação de eficiência de inibidores de corrosão.

Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva em diferentes tempos de imersão estão representados na figura 5.28 (A-B). Nota-se que para os tempos de imersão de 24 e 48 horas na figura (A) os diagramas praticamente se sobrepõem e com o aumento do tempo ocorreu uma diminuição da resistência de polarização, retornando a valores próximos do inicial de 1 hora. O alto valor da resistência de polarização encontrado para 24 e 48 horas pode estar associado à formação de uma barreira de produtos de corrosão entre o metal e o eletrólito. Com o aumento do tempo de imersão os íons cloreto conseguem permear essa camada e atacar a superfície metálica, diminuindo o valor de Rp. A figura (B) mostra que a maior resistência de polarização foi obtida para o tempo de 48 horas de imersão na presença de inibidor, também ocorreu uma diminuição de Rp para o maior tempo de imersão. Na 1ª hora de imersão ainda foi possível observar um segundo arco capacitivo com característica difusional, que desaparece com tempos maiores de imersão.



**Figura 5.28:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (A) e presença (B) de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva: 1 (■), 24 (○), 48 (▲), 72 horas (△).

A figura 5.29 (A-B) mostra as curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato em diferentes de tempos de imersão. Observa-se que o potencial de corrosão decresce com o aumento do tempo de imersão para os dois sistemas, apresentando uma variação maior no sistema com inibidor. Para o sistema (A) há uma acentuada diminuição da densidade de corrente a partir de 24 horas de imersão, entretanto, com 72 horas de imersão ocorre o aumento do potencial de corrosão e da densidade de corrente, o que confirma os resultados de impedância eletroquímica, onde foi observado uma diminuição de  $R_p$  para este intervalo de tempo.



**Figura 5.29:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência (A) e presença (B) de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva: 1 (■), 24 (○), 48 (▲), 72 horas (△).

Em relação às curvas obtidas na presença do extrato, é possível observar um grande deslocamento de potencial para valores mais negativos. Além disso, houve diminuição da densidade de corrente catódica com o tempo, mostrando um menor acesso de  $O_2$  na superfície metálica, provavelmente pela formação de um filme. É interessante notar que os resultados obtidos nas curvas de polarização e nos diagramas de  $Z_{AC}$  são completamente distintos entre os sistemas na ausência e presença do extrato. Provavelmente a camada formada sobre o metal nestas duas condições apresenta característica diferente, bem como o mecanismo de corrosão do metal.

**g) Resultados dos ensaios realizados em Loop em meio neutro de 1050 ppm de Cl<sup>-</sup>, 450 ppm Ca<sup>+2</sup> e 160 ppm de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ensaio gravimétrico**

Os ensaios em meio isento de inibidor de corrosão confirmaram a forte agressividade dos íons cloretos em concentrações elevadas, mesmo com excesso de dureza, visto que os íons cálcio possuem propriedades inibidoras (XIMENES, 2002). Segundo GENTIL (2011) a velocidade de circulação também é importante na

corrosividade da água, pois o seu acréscimo em geral aumenta a taxa de dissolução metálica, devido à remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes aos elementos do circuito de resfriamento e que geralmente retardam o processo corrosivo. Assim, os valores de perda de massa obtidos no sistema no sistema estático à temperatura ambiente e com fluxo à temperatura elevada foram de 0,1006 e 0,6082 mm/ano, respectivamente, apresentando uma taxa de corrosão seis vezes maior no sistema com fluxo e temperatura elevada.

A tabela 5.13 mostra os dados do ensaio de perda de massa realizado em Loop para o sistema com e sem inibidor depois de 72 horas de imersão a 60 °C. A taxa de corrosão obtida para o sistema com 2% de inibidor foi de 0,3754 mm/ano, mostrando-se pouco eficiente (EI=38%) e não alcançando a taxa limite para proteção do aço-carbono neste sistema que é de 0,13 mm/ano (GENTIL, 2011).

**Tabela 5.13:** Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em meio neutro, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva concentrado depois de 72 horas de imersão a 60 °C com fluxo.

<b>Sistema</b>	<b>Taxa de corrosão, (mm/ano)</b>	<b>EI</b>
<b>Branco</b>	0,6082	-
<b>Inibidor</b>	0,3754	38%

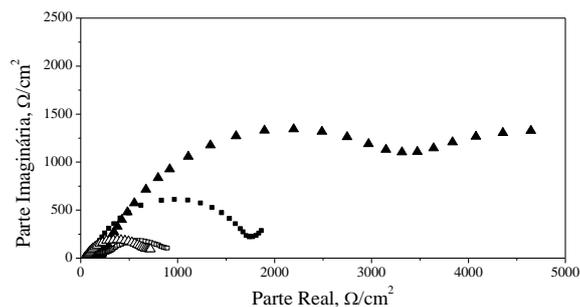
A seguir na figura 5.29 são apresentados os CPs utilizados nos ensaios de perda de massa e eletroquímico após a remoção do ensaio de 72 horas a 60 °C, na ausência e presença de inibidor. Observa-se que no meio ausente de inibidor há a formação de uma camada de produtos de corrosão de cor alaranjada, provavelmente hematita, e embaixo dessa camada existe a formação de um óxido preto que deve ser magnetita. Agora no sistema com inibidor ocorre a formação de produto preto, que podem ser tanto produtos de corrosão como substâncias oriundas do extrato, ou provavelmente as duas coisas. Torna-se importante analisar a composição desses resíduos para caracterizar melhor o comportamento deste sistema.

Sistema	CP perda de massa	CP eletroquímico
Branco		
inibidor		

**Figura 5.30:** CPs de perda massa e eletroquímico após o ensaio de 72 horas a 60°C.

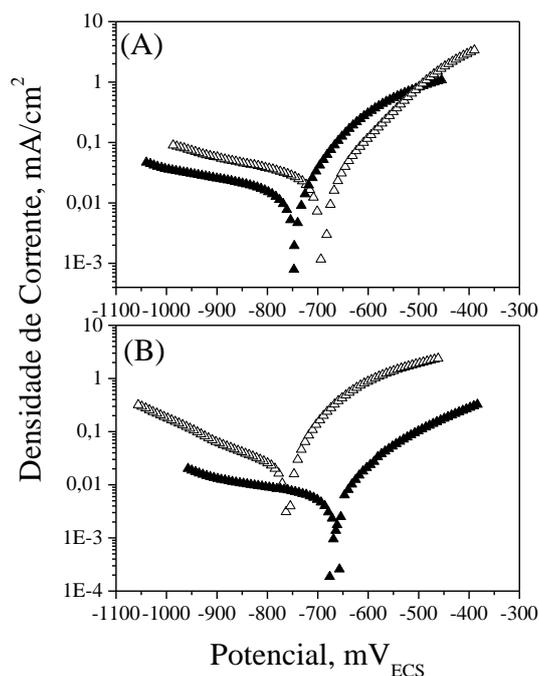
#### **h. Influência do fluxo no processo de inibição do extrato de bagaço de uva**

A figura 5.31 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva, em um sistema estático e outro com fluxo. Observa-se que no sistema com fluxo a resistência de polarização diminui significativamente, tanto para o branco como para o ensaio com inibidor. Nos diagramas obtidos com a solução estagnada na ausência e presença do extrato é possível observar um comportamento capacitivo na faixa de mais baixas frequências separado do 1º arco capacitivo que foi associado a uma etapa de transporte de massa. Com fluxo o diagrama visto nos sistemas sem e com extrato mostra apenas um arco capacitivo que pode ou não ter acoplado a etapa de transporte de massa. Isso porque o fluxo facilita o transporte de massa, tornando esta etapa mais rápida. Os resultados com fluxo mostram que a camada formada tanto na ausência quanto na presença tem suas características alteradas tais como espessura, porosidade, aderência, entre outras.



**Figura 5.31:** Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência com (□) e sem fluxo (■), e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva com (Δ) e sem fluxo (▲).

A figura 5.32 mostra as curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva, em um sistema estático e outro com fluxo. A figura (A) mostra que o fluxo favoreceu o transporte de massa somente na reação catódica promovendo, assim, o aumento do  $E_{\text{corr}}$  em relação ao sistema estático. E na figura (B) fluxo favoreceu o transporte de massa tanto na reação catódica como na anódica, sendo mais significativo nesta última, levando a uma diminuição do  $E_{\text{corr}}$ . Portanto, o fluxo do meio promoveu a diminuição da eficiência do extrato de bagaço de uva, confirmando os resultados de impedância (figura 5.31) e de perda de massa (tabela 5.12 e 5.13).



**Figura 5.32:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, (A) na ausência e (B) presença de 2% de extrato concentrado de bagaço de uva: sem ( $\blacktriangle$ ) e com fluxo ( $\triangle$ ).

Na ausência do inibidor, provavelmente a reação catódica seja mais dependente do transporte de massa que a reação anódica. Em contrapartida, na presença de inibidor este comportamento se inverte, isto é, a reação anódica é mais dependente do transporte de massa.

## 6. CONCLUSÕES.

Os extratos analisados mostraram ser possíveis inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio aquoso aerado de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e em neutro com dureza. Os melhores resultados de eficiência de inibição, a partir da resistência de polarização, foram obtidos nos ensaios em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com EI acima de 90%.

Os espectros de FT-IR mostraram que os extratos estudados apresentam compostos com ligações OH e C=O, que provavelmente são as substâncias responsáveis pelo processo de inibição. Além disso, esses espectros puderam dar informação quanto à concentração de compostos fenólicos, como visto nos extratos de casca de laranja e de bagaço de uva.

Em meio neutro não houve deslocamento do potencial de corrosão com a adição dos extratos de casca de laranja e semente de mamão, e nas curvas de polarização, houve inibição tanto nas curvas de polarização anódicas quanto nas catódicas, mostrando sua ação como a de um inibidor misto. Nos ensaios de impedância os valores de resistência de polarização para o extrato infuso de casca de laranja aumentam com a concentração até 1000 ppm, depois ocorre uma diminuição. Com o aumento da concentração do extrato hidroalcoólico, houve aumento de resistência de polarização, e no extrato de semente o comportamento foi inverso, isto é, ao aumentar a concentração deste houve um decréscimo no valor de resistência.

Com relação aos resultados obtidos com os padrões de substâncias presentes na composição química da casca da laranja, os compostos fenólicos testados não apresentaram potencial ação inibidora isoladamente, assim, provavelmente existe um sinergismo entre os compostos fenólicos presentes nos extratos.

Com relação ao extrato de bagaço de uva, verifica-se que, no meio corrosivo contendo 1050 ppm de cloreto com dureza, os potenciais de corrosão foram deslocados para valores mais positivos, e nas curvas de polarização, houve inibição mais significativa nas curvas de polarização anódica do que nas catódicas, mostrando sua ação como a de um inibidor mais anódico. E em meio aquoso aerado de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  o potencial de corrosão ficou próximo ao do ensaio em branco, e os resultados das curvas de polarização mostraram inibição significativa tanto na polarização anódica quanto na catódica. O extrato concentrado de bagaço de uva foi o melhor extrato nos meios estudados, com uma eficiência máxima no meio ácido de 97%, obtida através do ensaio de perda de massa após 24 horas de imersão, e de 75% no meio neutro após 72 horas de imersão.

O mecanismo proposto considerou a adsorção das moléculas presentes nos extratos que, em pH ácido, levaria a uma inibição tanto da dissolução metálica, quanto da reação catódica de redução dos íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  a hidrogênio molecular. A inibição por adsorção das moléculas orgânicas sobre a superfície metálica explicaria os resultados experimentais apresentados tais como pouco deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  e a forte inibição da polarização anódica e catódica.

Foi visto que os extratos de bagaço de uva modificaram a composição química da camada formada neste meio, tornando-a protetora. E que o mesmo comportamento ocorreu com o extrato aquoso e hidroalcoólico da casca da laranja. Provavelmente os compostos fenólicos presentes nos extratos interagem com a superfície bloqueando-a

tanto nos sítios catódicos quanto nos anódicos, e no caso do extrato de uva mais efetivamente do sítio anódico. Com o extrato de semente de mamão essa modificação só ocorreu com concentrações maiores que 200 ppm , mas a camada formada foi menos protetora.

Os resultados obtidos nos ensaios com temperatura elevada e com fluxo mostraram que estes prejudicam a ação inibidora do extrato de bagaço de uva em meio neutro, cujo valor diminuiu de 75% para 38% nos ensaios e perda de massa após 72 horas de imersão. E também em meio ácido a eficiência diminuiu de 95% para 69% com o aumento da temperatura para 60°C nos ensaios de perda de massa, após 4 horas de imersão.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

É importante ressaltar que, para afirmar com segurança a respeito da natureza química do filme formado em pH neutro e da(s) molécula(s) adsorvida(s) em pH ácido, seria necessário um estudo mais aprofundado utilizando-se, para isso, técnicas de superfície tais como a espectroscopia Raman *in situ* e XPS. E em meio neutro é importante estudar a composição da camada formada para um melhor entendimento da interação dos extratos com esta, através de análises de EDS e DRX.

Além disso, para comprovação da aplicabilidade desses extratos como inibidores de corrosão nos meios citados, novos experimentos devem ser realizados com objetivo de estudar a estabilidade desses extratos com o tempo de armazenagem (estabilidade de prateleira), e de determinar a estabilidade dos filmes formados sobre o aço-carbono com o tempo de imersão. É importante também avaliar a possibilidade de produzir extrato em maior escala com intuito de utilizá-lo em planta piloto, garantindo a qualidade do extrato obtido.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SAADAWY, M., 2009, “The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract”, *Corrosion Science* 51, pp. 1038–1042.
- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SIDAHMED, I.M., *et al.*, 2006a, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media”, *Corrosion Science* 48, pp. 2765–2779.
- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL NABEY, B.A., SIDAHMED, I.M., *et al.*, 2006b, “Effect of Temperature on Inhibitive Action of Damsissa Extract on the Corrosion of Steel in Acidic Media”, *CORROSION* 62, No. 4, pp. 293-299.
- ANDREO, D., JORGE, N., 2006, “Antioxidantes Naturais: Técnicas de Extração”, *B. CEPPA*, Curitiba vol.24, pp. 319-336.
- ARAGÓN, J., GONZÁLEZ, R., FUENTES, G., *et al.*, 2010, "Development and Characterization of a Novel Bioresorbable and Bioactive Biomaterial Based on Polyvinyl Acetate, Calcium Carbonate and Coralline Hydroxyapatite", *Materials Research*, v. 14, pp. 25-29.
- ASHASSI-SORKHABI, H., SEIFZADEH, D., HOSSEINI, M.G., 2008, “EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution”, *Corrosion Science* 50, pp 3363–3370.
- BADIEA, A.M., MOHANA, K.N., 2009, “Corrosion Mechanism of Low-Carbon Steel in Industrial Water and Adsorption Thermodynamics in the Presence of Some Plant Extracts”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 18, pp. 1264–1271.
- BAGGIO, J., 2006, *Avaliação dos resíduos (Casca e pó orgânico) de café (Coffea arabica L.) como provável fonte de substâncias bioativas*, Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.

- BANCZEK, E.P., 2008, *Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/nióbio*, Tese de doutorado. IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- BELLO, M., OCHOA, N., BALSAMO, V., *et al.*, 2010, Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach, *Carbohydrate Polymers* 82 , pp. 561–568.
- BUENO, G. V., 2008, *Otimização e formulação de uma mistura de inibidores de corrosão para o aço-carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico*, Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- BUSTAMANTE, M. A., MORAL, R., PAREDES, C., *et al.*, 2008, “Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry.” *Waste Management* 28 (2), pp. 372-380.
- BOCCO, A., CUVELIER, M.E., RICHARD, H., *et al.*, 1998, Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts, *J. Agric. Food Chem.* 46, pp. 2123-2129.
- CARDOSO, S. P., 2005, *Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COIMBRA, M.A., GONÇALVES, F., BARROS, A.S., *et al.*, 2002, “Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric analysis of white wine polysaccharides extracts”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, pp 3405-3411.
- DHAWAN, K., DHAWAN, S., SARMA, A., 2004, “Passiflora: a review update”, *Journal of Ethnopharmacology* 94, pp.1- 23.
- DING, L., LUO, X., TANG, F., *et al.*, 2007, “Simultaneous determination of flavonoid and alkaloid compounds in Citrus herbs high-performance liquid chromatography-

- photodiode array detection-electrospray mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B* 857, pp. 202 – 209.
- EBENSO, E. E., EDDY, N. O., ODIONGENYI, A., 2008, “Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of *Piper guinensis* as a green corrosion inhibitor for mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 2 (11), pp. 107-115.
- EDDY, N. O., ODOEMELAM, S. A., ODIONGENYI, A. O., 2009, “Joint effect of halides and ethanol extract of *Lasianthera africana* on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *Journal Applied Electrochemistry* 39, pp. 849–857.
- EDDY, N.O., ODOEMELAM, S.A, ODIONGENYI, A.O., 2008, “Ethanol Extract of *Musa acuminata* peel as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *Advances in Natural and Applied Sciences* 2(1), pp. 35-42.
- EDELMANN, A., LENDL, B., 2002, “Towards the optical tongue: Flow-through sensing of tannin-protein interaction based on FTIR spectroscopy”, *J. Am.Chem. Soc.* 124, pp 14741-14747.
- EL-ETRE, A. Y., 2008, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Materials Chemistry and Physics*, v.108, pp. 278–282.
- EL-ETRE A. Y., 2007, “Inhibition for acid Corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves”, *Journal of Colloid and Interface Science* 314, pp. 578-583.
- EL-ETRE A. Y., 2006, “Khillah Extract as Inhibitor for acid Corrosion of SX 316 Steel”, *Applied Surface Science* 252, pp. 8521-8525.
- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWWY, Z. E., 2005, “Corrosion Inhibition of Metals Using *Lawsonia* Extract”, *Corrosion Science* 47, pp. 385-395.

- EL-ETRE A. Y., 2003, "Inhibition of aluminum using *Opuntia* extract", *Corrosion Science* 45, pp. 2485-2495.
- EL-ETRE A. Y., 2001, "Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin", *Corrosion Science* 43, pp.1031-1039.
- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., 2000, "Natural Honey as corrosion inhibitor for Metals and Alloys. II. C-steel in High Saline Water", *Corrosion Science*, 42, pp.731-738.
- EL-ETRE, A., Y., 1998, "Natural Honey as Coprosion Inhibitor for Metals and Alloys. I. Copper in Neutral Aqueous Solution", *Corrosion Science*, v. 40, n.11, pp.1845-1850.
- FALLER, A. L. K., FIALHO, E., 2009, "Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil", *Rev. Saúde Pública*, v. 48, pp. 211-218.
- FAROOQ, I. H., SAINI, P.A., QUARAISHI, M.A., 2000, "Recent Trends in Cooling Water Inhibitors", *Corrosion 2000 – Paper N° 00332*.
- FAROOQI, I. H., HUSSAIN, A., QURAISHI, M. A., *et al.*, 1999, "Study of Low Cost Eco-Friendly Compounds as Corrosion Inhibitors for Cooling Systems", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 46, n. 5, pp. 328-331.
- FERNÁNDEZ, K., AGOSTIN, E., 2007, "Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry", *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, pp. 5-7.
- GALIANI, P., MALMONGE, J. A., SANTOS, D. P., *et al.*, 2007, "Compósitos de Borracha Natural com Polianilina", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 94-97.
- GARAI, S., GARAI, S., JAISANKAR, P., *et al.*, 2012, "A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component

- as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution", *Corrosion Science* 60, pp. 193-204.
- GENTIL, 2011, V., 1996, *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- GEORGÉ, S., BRAT, P., ALTER, P., *et al.*, "Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005: 1370-1373.
- GEVAERD, B., 2010, *Estudo da resistência à corrosão e resistência ao intemperismo de tintas em pó*, Monografia, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.
- GOMES, A., 1999, *Inibidores naturais de corrosão extraídos de vegetais tropicais*. Tese de D.Sc., IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- GORINSTEIN, S., BELLOSO, O.M., PARK, Y.S, *et al.*, 2001, Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits, *Food Chemistry* 74, pp. 309–315.
- GROPPO, V.D., 2007, *Laranja "Pêra" (Citrus sinensis L. Osbeck) minimamente processada: efeito de cloreto de cálcio e película de alginato de sódio na fisiologia e conservação*, Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP, Brasil.
- GROHMANN, K., MANTHEY, J.A., CAMERON, R.G., 2000, Acid-catalyzed hydrolysis of hesperidin at elevated temperatures, *Carbohydrate Research* 328, pp. 141–146.
- JACQUES, R. A., 2005, *Caracterização química da erva-mate (Ilex paraguariense): Aplicação de diferentes processos de extração e influência das condições de plantio sobre a composição química*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

- JORGE, N., MALACRIDA, C. R., 2008, "Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) como fonte de antioxidantes naturais", *Alim. Nutr*, v. 19, pp. 337-340.
- JUSTO, O. R., Morais, A. M., Barreto, G. P. M., Mercadante, A. Z., Rosa, P. T. V., 2008, "Avaliação do potencial Antioxidante de extratos Ativos de plantas obtidos por extração com fluido supercrítico". *Química Nova*, Vol. 31, No. 7, 1699-1705.
- KALAISELVI, P., CHELLAMMAL, S., PALANICHAMY, S., *et al.*, 2010, "*Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium". *Materials Chemistry and Physics* 120, pp. 643–648
- KLISKIC, M., RADOSEVIC, J., GUDIC, S., *et al.*, 2000, "Aqueous extract of *Rosmarinus officinalis* L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution", *Journal of Applied Electrochemistry* 30, pp. 823-830.
- KHAN, M.K., ABERT-VIAN, M., FABIANO-TIXIER, A.S., *et al.*, 2010, "Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.)", *Food Chemistry* 119, pp 851-858.
- LEIDENS, N., 2011, *Extração, purificação e fracionamentos das antocianinas do bagaço de uva*, Trabalho de conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.
- LI, X., DENG, S., FU, H., 2010, "Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution", *Journal Applied Electrochemistry*, v. 40, pp. 1641-1649.
- LI, L., ZHANG, X., LEI, J., *et al.*, 2012, "Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel", *Corrosion Science* 63, pp. 82-90.
- LI, Y., ZHAO, Q., BAORONG, H., 2005, "Berberine as a Natural source inhibitor for Mild Steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Applied Surface Science* 252, pp. 1245-1253.

- MABROUR, J., AKSSIRA, M., AZZI, M., *et al*, S., 2004, “Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions”, *Corrosion Science* 46, pp. 1833–1847.
- MAINIER, F. B., SILVA, R. R. C. M., 2004, “As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente”, *Engevista*, v. 6, n. 3, pp. 106-112.
- MAJUMDAR, S., SRIRANGAM, R., 2009, “Solubility, Stability, Physicochemical Characteristics and *In Vitro* Ocular Tissue Permeability of Hesperidin: a Natural Bioflavonoid”, *Pharm Res.* 26(5), pp. 1217–1225.
- MARÍN-CRUZ, J., CABRERA-SIERRA, R., PECH-CANUL, M.A. *et al*, 2006, “EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media”, *Electrochimica Acta* 51, pp 1847–1854.
- MELLO, L. M. R. “Vitivinicultura brasileira: Panorama 2011.” *Embrapa Uva e Vinho*. março de 2012. <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot115.pdf> (acesso em 23 de julho de 2012).
- MELECCHI, M. I. S., 2005, *Caracterização química de extratos de Hibiscus tiliaceus L: Estudo comparativo de métodos de extração*, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.
- MOREIRA, J.L., SANTOS, L., 2005, “Analysis of organic acids in wines by Fourier-transform infrared spectroscopy”, *Anal. Bional. Chem.* 382, pp 421-425.
- MOSAYEBI, B., KAZEMEINI, M., BADAKHSHAN, A., SAFEKORDI, A., 2002, “Modelling of the effect of operational parameters and concentration of some corrosion inhibitors on the corrosion of carbono steel”, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 49 (6), pp. 426–432.
- NOOR, E. A., 2008, “Comparative study on the corrosion inhibition of mild steel by aqueous extracts of fenugreek seeds and leaves in acidic solutions”, *Journal Engineering and Applied Sciences* 3 (1) 23-30.

- OGUZIE, E. E., 2008, “Corrosion Inhibitive Effect and Adsorption Behaviour of *Hibiscus Sabdariffa* Extract on Mild Steel in Acidic Media”. *Portugaliae Electrochimica Acta* 26, pp. 303-314.
- OKAFOR, P. C., IKPI, M. E., UWAH, I. E., *et al.*, 2008, “Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion on mild steel in acidic media”, *Corrosion Science* 50, pp.2310-2317.
- OKAFOR, P. C., EBENSO, E. E., 2007, "Inhibitive action of *Carica papaya* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics”, *Pigment & Resin Technology*, v. 36, pp. 134-140.
- OLIVEIRA, D.A., 2010, *Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (VITIS VINIFERA) das variedades MERLOT E SYRAH*, Dissertação de M.Sc, Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.
- OLIVEIRA, M.C.C., CARVALHO, M.G., FERREIRA, D.T., *et al.*, 1999, “Flavonoides das Flores de *Stiffitia chrisantha* Mikan”, *Química Nova* 22(2), pp 182-184.
- OSTOVARI, A., HOSEINIEH, S.M., PEIKARI, M., *et al.*, 2009, “Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid)” *Corrosion Science* 51, pp. 1935–1949.
- PANNONI, F., D., 2004, *Princípio da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio*. Volume 2, 2 ed., Perfis Gerdau açominas.
- PEIXOTO SOBRINHO, T.J.S., GOMES, T.L.B., CARDOSO, K.C.M., *et al.*, 2010, Otimização de metodologia analítica para o doseamento de flavonoides de *Bauhinia cheilantha* (Bongard) Steudel, *Química Nova*, Vol. 33, No. 2, 288-291.

- PEREIRA, S. S. A. A., PÊGAS, M. M., FERNÁNDEZ, T. L., *et al.*, 2012, "Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 65, pp. 360-366.
- PIOVESAN, N., 2012, *Extratos naturais de sementes de mamão papaya (Carica papaya L.) e marcela (Achyrocline satureioides) e avaliação da capacidade antioxidante e antimicrobiana em linguiça de frango*. Dissertação de M.Sc., PPGCTA/UFSM, Santa Maria, RS, Brasil.
- POURBAIX, M., 1987, *Lições de corrosão eletroquímica.*, 3 ed., Bruxelas, CEBELCOR.
- QURAI SHIB, M.A., SINGHA, A., SINGHA, V. K., *et al.*, 2010, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves". *Materials Chemistry and Physics* 122, pp. 114–122.
- QURAI SHI, M.A., FAROOQI, I.H., SAINI, P.A., 1999, Investigation of Some Green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems, *Corrosion* 55, No. 5, PP 493-497.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2009, "Strychnos nux-vomica an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M sulfuric acid medium". *Materials and Corrosion* 60, No. 1, pp. 22-28.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2008, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Materials Letters* 62, pp. 2977-2979.
- RADOJCIC, I., BERKOVIC, K., KOVAC, S., *et al.*, 2008, "Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors", *Corrosion Science* 50, pp. 1498–1504.
- RAJENDRAN, S., SHANMUGAPRIYA, S., RAJALAKSHMI, T., *et al.*, 2005, "Corrosion Inhibition by an Aqueous Extract of Rhizome Powder", *Corrosion* 61, No. 7, pp. 685-692.

- RAMESH, S., RAJESWARI, S., 2004, “Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives”, *Electrochimica Acta* 49, pp 811–820.
- RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., et al., 1999, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Rad. Biol. Med.* 26, pp.1231-1237.
- RIEDER, E. S., BRUSAMARELLO, V., BIANCHI, A. L., et al., 2009, “Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS”, *Matéria (Rio J.)*, v.14, pp. 1000-1014.
- RINALDI, M. M., LIMA, T. A., ASCHERI, D. P. R., 2010, "Caracterização física de frutos de mamão e química de cascas e sementes", *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 263.
- ROCHA, J.C., 2010, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corrosion Science* 52 (2010) 2341–2348.
- ROCHA, J.C., 2009, *Aplicação de produtos naturais como inibidores de corrosão em meio ácido*, Dissertação de M.Sc., PEMM/Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROCHA, T. R., 2008, *Reavaliação da eficiência do óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão em uma célula eletroquímica instrumentada*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.
- ROCKENBACH, I.I., SILVA, G.L., RODRIGUES, E., et al., 2008, “Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota”, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(Supl.), pp. 238-24.

- ROSLIZA, R., WAN NIK, W.B., 2010, "Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater", *Current Applied Physics* 10, pp. 221–229.
- SALEH, R. M., ISMAIL, A. A., EL HOSARY, A. A., 1982 "corrosion inhibition by naturally occurring substances. vii. the effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids," *British Corrosion Journal*, vol. 17, no. 3, pp. 131–135.
- SHAEMILA, A., PREMA, A. A., SAHAYARAJ, P. A., 2010, "Influence of *Murraya koenigii* (Curry leaves) extract on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution", *Rasayan Journal of Chemistry*. 3, No.1, pp. 74-81.
- SANTOS, S. A., SILVA, R. F., PEREIRA, M. G., *et al.*, 2009, "Estudos morfo-anatômicos de sementes de dois genótipos de mamão (*Carica papaya* L)", *Revista Brasileira de Sementes*, v. 31, pp. 116-122.
- SILVA, G. G., DINIZ, R. G., SILVA, M. E., 2007, "Avaliação química do mamão papaia (*Carica papaya* L.) em diferentes estágios de maturação", *Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia*, v. 3, pp. 1-7.
- SARATHA, R., PRIYA, S.V., THILAGAVATHY, P., 2009, "Investigation of *Citrus aurantiifolia* Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl". *E-Journal of Chemistry* 6(3), pp. 785-795.
- SATAPATHY, A.K., GUNASEKARAN, G., SAHOO, S.C., *et al.*, 2009, "Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution". *Corrosion Science* 51, pp. 2848–2856.
- SATHIYANATHAN, R.A.L., MARUTHAMUTU, S., SELVANAYAGAM, M., *et al.*, 2005, "Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus communis* leaves", *Indian Journal of Chemical Technology* 12, pp. 356-360.

- SINGLETON, V. L., ROSSI, J.A., "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic-acid reagents." *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965. pp. 144-168.
- SOARES, M., WELTER, L., GONZAGA, L., LIMA, L *et al*, 2008, "Avaliação da atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv. Gala", *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(3), pp. 727-732.
- SOUZA, F.S., SPINELLI, A., 2009, "Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel", *Corrosion Science* 51, pp. 642–649.
- SOUZA, E.A., 2007, *Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com elevado ciclo de concentração*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TORRES, V. V., AMADO, R. S., SÁ, C. F., *et al.*, 2011, "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 53, pp. 2385–2392.
- TORRES, V. V., 2007, *Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- UMOREN, S. A., OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O., 2009, "Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid", *Journal of the Materials Science* 44, pp. 274–279.
- VALEK, L. M., 2007, "Copper corrosion inhibitor by *Azadirachta indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid", *Materials Letters*, v. 61, pp. 148-151.
- VIANA, G. M., 2009, *Avaliação do isotiocianato de benzila natural como Inseticida e precursor sintético de tiouréias e derivados*. Dissertação de M.Sc., NPPN/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

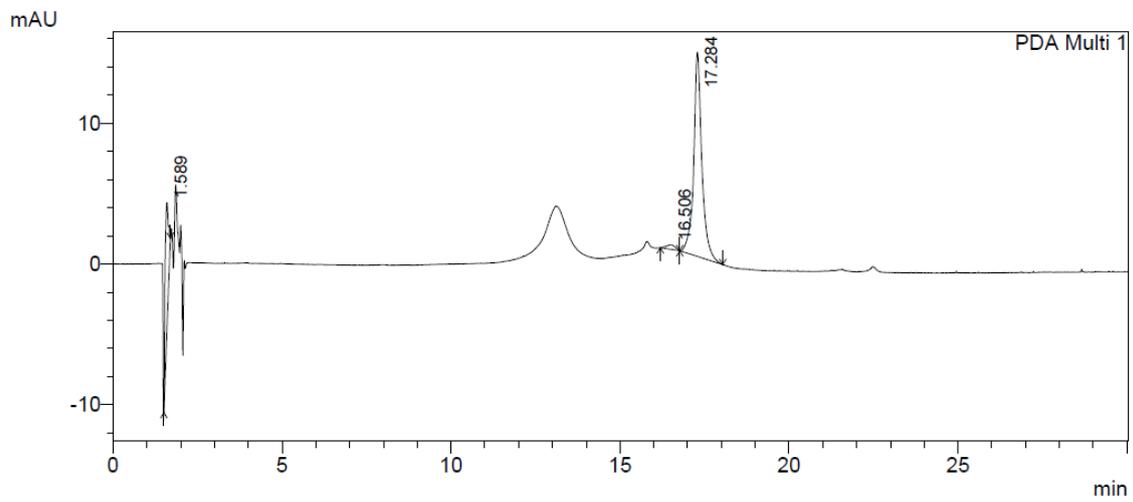
WANG, Y.C., CHUANG, Y.C., HSU, H.W., 2008, “The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan”, *Food chemistry* 106, pp. 277 – 284.

WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EdUSP.

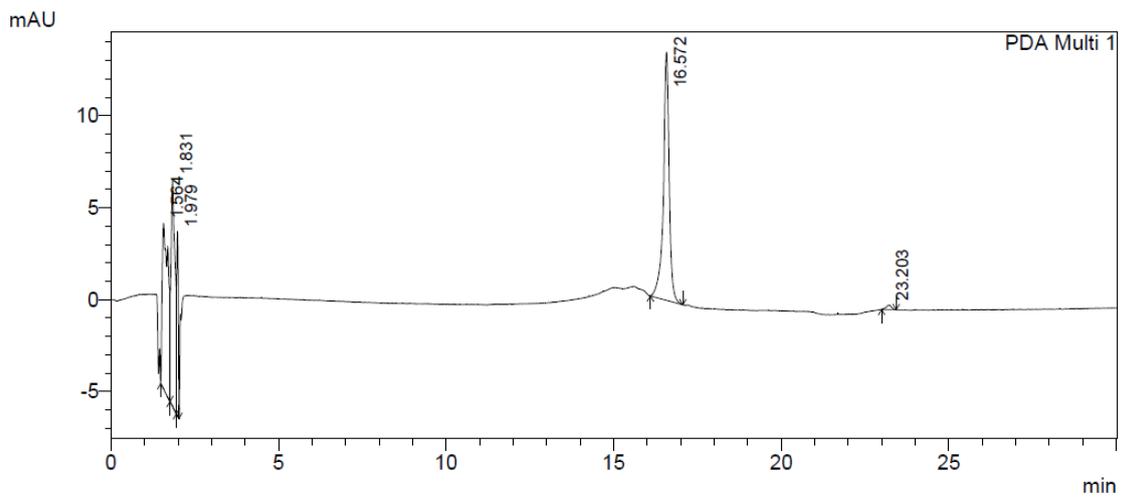
XIMENES, L. M. O., 2002, *Efeito da dureza da água sobre a ação do inibidor de corrosão HEDP na presença de Zn*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ZUCCHI, F. AND OMAR, I.H., 1985, “Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solution”, *Surf. Tech.* 24(4), pp 391-399.

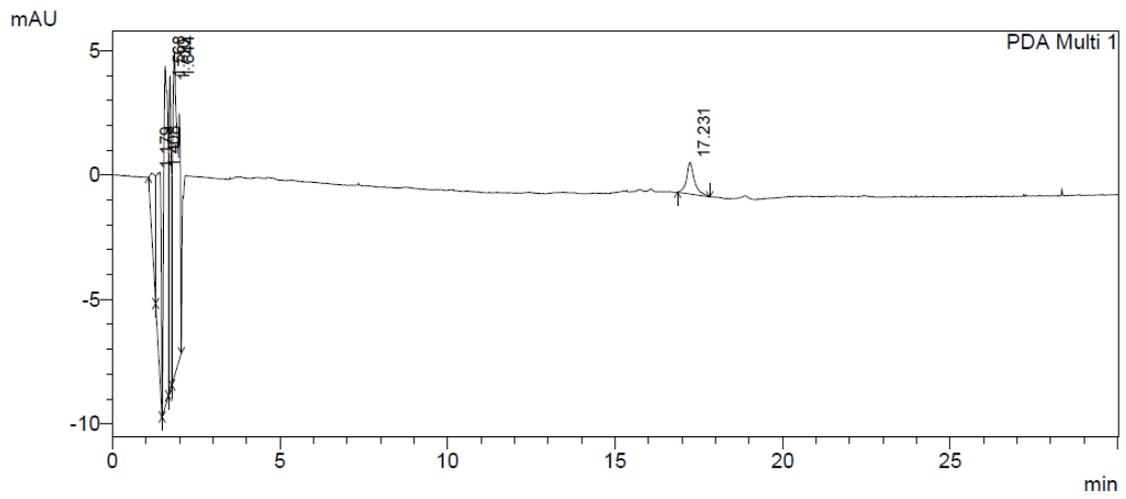
## 9. ANEXO 1: RESULTADOS DE HPLC



Cromatograma do padrão hesperidina.



Cromatograma do padrão naringina.



Cromatograma do extrato aquoso liofilizado da casca de laranja