



COPPE/UFRJ

APLICAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO

Janaina Cardozo da Rocha

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha

Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

Fevereiro e 2009

APLICAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO

Janaina Cardozo da Rocha

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

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

Prof. Eliane D'Elia, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof. Carlos Alberto da Silva Riehl, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2009

Rocha, Janaina Cardozo da

Aplicação de produtos naturais como inibidores de corrosão em meio ácido/ Janaina Cardozo da Rocha. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2009.

XVII, 101 p.: il.; 29,7.

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

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 93-100.

1. Inibidores de corrosão. 2. Produtos naturais. 3. Açúcar-carbono. 4. Meio ácido. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

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

Ao meu grande amor pela compreensão e incentivo.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por iluminar os meus caminhos.

A minha família que está sempre próxima em todos os momentos da minha vida.

Ao meu namorado, Marcelo, por todo amor e amizade.

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.

Aos professores Lúcio Sathler e Roberto Miranda pelos ensinamentos e sugestões.

Aos técnicos Alecir e Flávio pelo suporte na realização dos ensaios.

Aos amigos Adriana, Flávia, Leandro, Josiane, Tácia e Jaqueline pelo companheirismo e amizade.

Aos companheiros do laboratório Eduardo, Laísa, Jaqueline, Elisa e Fabíola.

As amigas, Tatiana Pery, Tatiana Moutinho, Sandra e Márcia por compreenderem a ausência.

A banca examinadora pelas contribuições à melhoria deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

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

APLICAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO

Janaina Cardozo da Rocha

Fevereiro/2009

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esse trabalho investigou a eficiência inibidora de extratos de cascas de frutas na dissolução do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . Os extratos aquosos analisados foram de cascas de caju, maracujá, laranja e manga em diferentes concentrações. O comportamento eletroquímico do aço-carbono foi investigado por meio de medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização anódica e catódica na temperatura ambiente (aproximadamente 25° C) para cada solução. Medidas de perda de massa foram realizadas em 1, 4 e 24 horas de imersão. Os extratos de cascas de frutas mostraram que podem ser bons inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 no meio estudado. O melhor resultado de eficiência de inibição desses extratos, a partir da resistência de polarização, foi obtido para o extrato de casca de laranja, com uma eficiência igual a 95% para uma concentração de 400 ppm. A eficiência dos extratos de casca de manga, caju e maracujá foram 83%, 75% e 88%, respectivamente, para a mesma concentração citada anteriormente. A presença desses extratos aumentou significativamente o valor da resistência de polarização, sendo esse efeito crescente com a concentração. A adsorção dos componentes dos extratos de casca de frutas sobre a superfície do aço-carbono obedeceu a Isoterma de Adsorção de Langmuir.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

APPLICATION OF NATURAL PRODUCTS AS A CORROSION INHIBITOR IN ACID
MEDIUM

Janaina Cardozo da Rocha

February/2009

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Department: Metallurgical and material Engineering

This study investigated the efficiency of inhibitory extracts of fruit peel in the dissolution of carbon-steel 1020 in 1 mol L⁻¹ hydrochloric acid. The aqueous extracts analyzed were peels of cashew, passion fruit, orange and mango in different concentrations. The electrochemical behavior of carbon-steel was investigated using electrochemical impedance, anodic and cathodic polarization curves at room temperature (approximately 25° C) for each solution. Weight loss measurements were performed at 1, 4 and 24 hours of immersion. The extracts of fruit peel showed to be good corrosion natural inhibitors for carbon steel 1020 in the study. The best result of the inhibition efficiency of these extracts from the resistance of polarization was obtained for the extract of orange peel, with an efficiency equal to 95% at a concentration of 400 ppm. The efficiency of extracts of peel of mango, cashew and passion fruit were 83%, 75% and 88% respectively for the same concentration mentioned above. The presence of these extracts significantly increased the value of polarization resistance, and this effect increased with concentration. The adsorption of components of the extracts of peel of fruit on the surface of the carbon-steel obeyed the Langmuir isotherm of adsorption.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS GERAIS	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Corrosão	4
3.2 Formas de corrosão	5
3.3 Meios corrosivos	7
3.4 Corrosão em meio ácido	7
3.5 Proteção contra corrosão	8
3.6 Inibidores de corrosão	9
3.7 Classificação dos inibidores de corrosão	11
3.8 Inibidores naturais, verdes ou ecológicos	13
3.9 Cascas de frutas	21
3.9.1 Casca de laranja	22
3.9.2 Casca de maracujá	24
3.9.3 Casca de manga	26
3.9.4 Casca de caju	28
3.10 Preparação do material vegetal	30

3.11 Métodos eletroquímicos: Espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Obtenção dos extratos de casca de frutas	36
4.2 Meios corrosivos	37
4.3 Ensaio eletroquímico	37
4.4 Medidas de perda de massa	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Resultados experimentais obtidos dos extratos de cascas de frutas.	41
a) Dados experimentais obtidos com os extratos de casca de manga.	42
b) Dados experimentais obtidos com os extratos de casca de laranja.	42
c) Dados experimentais obtidos com os extratos de casca de caju.	43
d) Dados experimentais obtidos com os extratos de casca de maracujá.	44
5.2 Resultados obtidos das medidas eletroquímicas com extratos de cascas de frutas.	44
a) Extratos de casca de manga em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	44
b) Extratos de casca de laranja em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	48
c) Extratos de casca de caju em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	52
d) Extratos de casca de maracujá em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	56
e) Extratos de casca de manga gp em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	60

f) Extratos de casca de laranja gp em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	64
5.3 Relação entre a concentração com a eficiência de inibição de todos os extratos das cascas de frutas.	68
5.4 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA	70
5.5 FOTOS DA PERDA DE MASSA	75
a) Casca de manga	76
b) Casca de laranja	77
c) Casca de caju	78
d) Casca de maracujá	79
e) Casca de manga gp	80
f) Casca de laranja gp	81
5.6 MECANISMO PROPOSTO	81
6. CONCLUSÃO	91
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	93
8. APÊNDICE	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Estrutura química de alguns flavonóides	21
Figura 3.2:	Laranja “Pêra”	23
Figura 3.3:	Estrutura química da Naringina e Hesperidina	24
Figura 3.4:	Maracujá	24
Figura 3.5:	Estrutura química da cadeia de pectina	26
Figura 3.6:	Manga	27
Figura 3.7:	Caju	28
Figura 3.8:	Diagrama de Nyquist	35
Figura 4.1:	Aparelhagem de extração por Soxhlet.	37
Figura 4.2:	AUTOLAB – PGSTA302	39
Figura 5.1:	Fotos dos extratos liofilizados das cascas de manga, laranja, caju e maracujá.	41
Figura 5.2:	Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açúcar-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga em diferentes concentrações.	46
Figura 5.3:	Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o açúcar-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga em diferentes concentrações.	48
Figura 5.4:	Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açúcar-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de laranja em diferentes concentrações.	50
Figura 5.5:	Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o açúcar-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na	52

ausência e presença do extrato da casca de laranja em diferentes concentrações

- Figura 5.6:** Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de caju em diferentes concentrações. 54
- Figura 5.7:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de caju em diferentes concentrações. 56
- Figura 5.8:** Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de maracujá em diferentes concentrações. 58
- Figura 5.9:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de maracujá em diferentes concentrações. 60
- Figura 5.10:** Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga gp em diferentes concentrações. 62
- Figura 5.11:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga gp em diferentes concentrações. 64
- Figura 5.12:** Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o açocarbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp em diferentes concentrações. 66

- Figura 5.13:** Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp em diferentes concentrações. 68
- Figura 5.14:** Eficiência de inibição versus concentração dos extratos das cascas de frutas. 68
- Figura 5.15:** Ensaio de perda de massa, corpos-de-prova de aço-carbono 1020 imerso por 24 horas em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e na presença do extrato da casca de laranja gp. 72
- Figura 5.16:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato da casca de manga e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 76
- Figura 5.17:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato da casca de laranja e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 77
- Figura 5.18:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato da casca de caju e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 78
- Figura 5.19:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato de casca de maracujá e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 79
- Figura 5.20:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato da casca de manga gp e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 80
- Figura 5.21:** Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na presença do extrato da casca de laranja gp e na ausência, obtidos em diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X). 81
- Figura 5.22:** Isotermas de Langmuir para os extratos das cascas de laranja, laranja gp, manga, manga gp, caju e maracujá em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . 84

- Figura 5.23:** Isoterma de Adsorção do extrato de manga representado como mangiferina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. 86
- Figura 5.24:** Isoterma de Adsorção do extrato de caju representado como ácido ascórbico sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. 87
- Figura 5.25:** Isoterma de Adsorção do extrato de laranja representado como quercetina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. 88
- Figura 5.26:** Isoterma de Adsorção do extrato de maracujá representado como prunasina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Eficiência de Inibição obtida a partir de ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de manga e abacate e folhas de repolho branco, em diferentes tempos de imersão.	17
Tabela 3.2:	Composição química e físico-química do pedúnculo do caju	30
Tabela 5.1:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de manga, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	45
Tabela 5.2:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de manga, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	47
Tabela 5.3:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de laranja, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	49
Tabela 5.4:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de laranja, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	51
Tabela 5.5:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de caju, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	53
Tabela 5.6:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de caju, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	55
Tabela 5.7:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de maracujá, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	57

Tabela 5.8:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de maracujá, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	59
Tabela 5.9:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de manga gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	61
Tabela 5.10:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de manga gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	63
Tabela 5.11:	Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de laranja gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ .	65
Tabela 5.12:	Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de laranja gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.	67
Tabela 5.13:	Eficiência de Inibição obtida a partir de ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de frutas, em diferentes tempos de imersão.	70
Tabela 5.14:	Ensaio de perda de massa para os extratos das cascas de frutas obtidos em diferentes tempos de imersão, onde a taxa de corrosão foi calculada em g/cm ² .	71
Tabela 5.15:	Ensaio de perda de massa para os extratos de cascas de frutas obtidos em diferentes tempos de imersão, onde a taxa de corrosão foi calculada em mpy	73
Tabela 5.16:	Valores calculados de ΔG°_{ads} para os diferentes extratos.	89

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ampère
AAMTDA	2-acetamino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol
BTAH	1,2,3-benzotriazol
C	Concentração
Ec	Potencial de eletrodo misto
Ecorr	Potencial de corrosão
ecs	Eletrodo de calomelano saturado
Ee	Potencial de equilíbrio
EI%	Eficiência de inibição
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FRA	Frequency Response Anlyzer System
GPES	General Purpose Electrochemical System
gp	Gradiente de polaridade
HEDP	ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico
mpy	Milésimos de polegada por ano
ppm	Parte por milhão
R	Fator de correlação
Rp	Resistência de polarização
V	Volt
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Z _{AC}	Impedância eletroquímica
ΔE	Variação de potencial
ΔG ⁰ _{ads}	Energia livre padrão da reação de adsorção
ΔI	Variação de corrente
Δm	Variação de massa
φ	ângulo de fase
ω	Frequência
Ω	ohm
θ	grau de recobrimento

1 INTRODUÇÃO

O aço-carbono tem sido o material mais empregado na maioria dos segmentos de bens de produção básicos da sociedade. E, nestas últimas décadas, tem havido progressos consideráveis, tanto na fabricação de novas ligas ferrosas quanto no desenvolvimento de novos materiais. Mas, pelo seu baixo custo e pela amplitude do uso do aço-carbono, é de se esperar que o campo de exposição à deterioração também ocorra de maneira ampla [1].

Segundo Gentil [2], o processo corrosivo tem acarretado no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, nas explosões de caldeiras, nos rompimentos de adutoras de água, nos derramamentos de petróleo, provocados por furos em tanques e oleodutos. Nas instalações de refino de petróleo e nas petroquímicas, onde cerca de 50% das falhas de materiais estão creditadas à corrosão.

O fato é que os prejuízos causados pelos danos de corrosão, do ponto de vista econômico, atingem custos extremamente altos, tanto diretos como indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas, provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos [1].

Muito tem sido feito na tentativa de se diminuir os efeitos da corrosão sobre os materiais, e, dentre as técnicas existentes, cabe ressaltar o uso de inibidores de corrosão. Estes são substâncias específicas capazes de reduzir os efeitos corrosivos quando presentes em concentrações e meios próprios [3]. Os estudos da ação inibidora dos compostos orgânicos revelaram que especialmente compostos com N, S e O demonstraram eficiente

efeito inibidor. Embora muitos desses compostos sintéticos tenham mostrado boa atividade anticorrosiva, a maior parte deles é altamente tóxica tanto para os seres humanos como para o meio ambiente. Estes efeitos tóxicos levaram à utilização de produtos naturais como agentes anticorrosivos, que são ecológicos e inofensivos [4].

Devido às exigências ambientais impostas atualmente para que inibidores de corrosão sejam mais ecológicos, existe um crescente interesse no uso de produtos naturais tais como extratos de folhas e sementes [5]. Os extratos de plantas são baratos e podem ser obtidos por um simples processo de extração [6], como exemplo citamos a extração por infusão e decocção.

No Brasil, o processamento de produtos agrícolas para a extração de sucos, óleos e molhos para o consumo humano gera uma grande quantidade de subprodutos oriundos do tratamento industrial, tais como sementes, polpas e cascas [7].

A crescente demanda por alimentos processados é acompanhada pelo surgimento de agroindústrias dos mais diversos portes, buscando oferecer o que o consumidor procura: nutrição, segurança, facilidade e preço. Dentro dessa necessidade de produção, surge o problema da geração de resíduos, agravando a situação da poluição ambiental. E é por isso que a tecnologia limpa, que tem por objetivo minimizar a geração de resíduos de forma preventiva, intervém para aprimorar a produção de alimentos com a diminuição de poluentes.

O mercado brasileiro de suco de fruta industrializado foi o que mais cresceu na categoria de bebidas não alcoólicas no país, apresentando um aumento de 30 % ao ano. Dessa forma, devido ao crescimento desse ramo industrial, muitos pesquisadores têm

atuado em estudos que tem por objetivo a melhoria da qualidade dos produtos, a fim de contribuir para a consolidação do suco industrializado no mercado interno e externo. No entanto, apesar do grande número de pesquisas realizadas em relação ao suco da fruta e a melhoria de sua qualidade na industrialização, poucos são os trabalhos que ressaltam a importância do reaproveitamento dos resíduos descartados pela indústria.

As cascas e sementes provenientes do processo de esmagamento da fruta para obtenção do suco, são utilizadas por produtores rurais na suplementação animal, porém, sem muita informação técnica a respeito. Como a quantidade de resíduos é muito grande, seus subprodutos podem agregar valor, havendo, portanto, um interesse econômico, científico e tecnológico[8].

Juntando a necessidade de se aproveitar resíduos gerados pela indústria de sucos com a busca por alternativas ao uso de compostos tóxicos como inibidores de corrosão, o trabalho em questão visa estudar a ação inibidora de extratos de cascas de frutas na corrosão do aço-carbono 1020, material amplamente utilizado nas indústrias.

Desta forma, estudos mais detalhados tornam-se necessários para a caracterização de inibidores que sejam pouco agressivos à natureza, com baixo custo e boa eficiência, havendo ainda a possibilidade de aproveitar o resíduo industrial, o que torna o processo bastante interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito inibidor dos extratos de cascas de manga, laranja, caju, maracujá na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Para isso, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de curvas de polarização anódica e catódica e impedância eletroquímica; bem como ensaios de perda de massa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar diferentes métodos de extração (infusão direta e por gradiente de polaridade) visando à metodologia mais eficiente.

Estudar diferentes concentrações desses extratos, podendo variar numa faixa de 100 a 800 ppm, no intuito de avaliar a concentração para seu uso como inibidor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada 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, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [2].

A corrosão é um processo espontâneo que reduz o desempenho e vida útil dos materiais. Estima-se que no Brasil os prejuízos decorrentes da corrosão ultrapassem a casa dos bilhões de dólares. Técnicas de remediação e monitoramento são empregadas visando minimizar as causas dos processos corrosivos. Estas causas são de origem diversa e são tratadas de forma específica para os diferentes sistemas. Falhas de componentes da planta, em geral, representam custos envolvidos com sua reposição e paralisação do sistema [9].

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 [2].

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, menos comum, mas não menos importante.

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 de eletricidade. Uma diferença de potencial elétrico existente entre diferentes metais ou ligas acaba por fornecer o potencial termodinâmico 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. Frestas acontecem, por exemplo, em parafusos, pontos de solda descontínua e rebites, mas também podem ser criadas por depósitos de sujeira, produtos de corrosão, riscos em pintura, etc.

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 (p.ex.: utilização de quantidade insuficiente de inibidor de corrosão). 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 freqüente, que afeta os aços carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre [10].

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 [2].

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, que podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%)
- Oxidação e corrosão em altas temperaturas (8%)
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%)
- Corrosão por metais líquidos (0,2%)

Entre parênteses está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se de longe, que a corrosão em meios aquosos é a mais comum. A própria corrosão atmosférica, que é um dos meios de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal [10].

3.4 CORROSÃO DO AÇO EM MEIO ÁCIDO

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 [2].

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, que além da ação desejada de dissolução dos óxidos de ferro (ferrugem e calamina), corroem o metal com desprendimento de hidrogênio, o que acarreta numerosos inconvenientes. [11]. Para atenuar esse aspecto negativo são utilizados tensoativos (umectantes) e inibidores de corrosão [2]. 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 [11].

3.5 PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Materiais ferrosos são os materiais metálicos mais usados em estruturas expostas à atmosfera, sendo o aço-carbono responsável por 85% da produção anual de aço e o material mais usado em engenharia. Devido ao seu imenso uso, o aço carbono é responsável pela maior parte dos custos da corrosão, seja em medidas de proteção ou pela substituição do

material já corroído. Muitas medidas de proteção à corrosão são baseadas no uso de inibidores orgânicos, que atuam por adsorção na superfície metálica [12].

Para prevenir o processo corrosivo, deve-se considerar o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais. Para o material metálico tem-se a variação da composição química, impurezas, processos de obtenção, tratamento térmico, estado da superfície, forma, tratamento mecânico, junção de materiais (solda, rebites), contato com outros metais. No meio corrosivo, têm-se as variáveis: composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de gás oxigênio, pressão e suspensão. As condições operacionais apresentam como variáveis: esforço mecânico, movimento entre material metálico e o meio, condições de imersão (total ou parcial), meios de proteção contra corrosão, operação contínua [13].

Os métodos adotados para o controle da maioria dos processos corrosivos podem ser organizados em três grupos [3]: mudança no meio para torná-lo menos corrosivo, uso de materiais mais resistentes e uso de barreiras ou inibidores.

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 retardam o processo de corrosão e mantém a taxa de corrosão em valores mínimos e, assim, previnem perdas econômicas devido a corrosão metálica. Os compostos químicos usados para esse propósito pode 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 de passivação sobre a superfície. E as moléculas de um composto orgânico devem ter algumas características que dão habilidade de atuar como inibidora de corrosão. Dentre estas, a molécula deve ter uma grande estrutura, ligações duplas, um centro ou grupo ativo. Estas características dão a molécula habilidade de cobrir uma grande área da superfície metálica com um filme firmemente ligado [14].

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 [15]. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio.

Existem registros que documentam, no início do século XX, o uso de misturas de melaços, amidos e óleos vegetais na proteção de peças de aço-carbono após a decapagem ácida. Na década de 40, o cromato de sódio se destaca e se consagra na proteção anticorrosiva dos sistemas de água de refrigeração, principalmente nas águas de alta salinidade.

No início do século (décadas 10 e 20), os produtos utilizados como inibidores de corrosão eram inócuos. Entretanto, a necessidade de maior eficiência de proteção anticorrosiva levou à síntese de produtos mais complexos e conseqüentemente mais tóxicos [16].

Compostos inorgânicos tais como cromato, dicromato, nitrito e nitrato são amplamente usados como inibidores de corrosão em diversos meios. Por outro lado, a biotoxicidade desses produtos, especialmente cromato, é bem documentada com suas características não ecológicas, que limita sua aplicação [17]. Compostos como cromato, fosfonatos, polifosfatos, zinco e molibdatos tem sido usados com sucesso em formulações de inibidores para sistema de água de refrigeração, mas seu uso tem sido limitado por causa do aumento da poluição [18].

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 [16].

3.7 CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores podem ser classificados conforme seu comportamento em inibidores anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção.

Os inibidores anódicos têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta

resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos.

Os inibidores catódicos atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos.

Em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo citamos os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas [15].

Em algumas ocasiões, costuma-se combinar o uso de inibidores anódicos com os catódicos. Esta combinação é denominada de inibidores mistos. Geralmente, dois ou mais inibidores são misturados com o intuito de obter as vantagens de cada um, minimizando suas respectivas limitações [19]. Assim sendo, os inibidores anódicos e catódicos são combinados para dar maior proteção para os materiais acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica [15]. Podendo haver também combinações de inibidores catódicos para dar polarização adicional ao catodo e controlar eficientemente a corrosão e, em situações menos comuns, combinações de inibidores anódicos para dar passivação extra [19].

Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser

solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo temos as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos [15].

Extratos aquosos das plantas são de natureza orgânica e contêm proteínas, carboidratos, tiaminas, ácido ascórbico, riboflavinas, etc. Estes constituintes das plantas são formados de nitrogênio e oxigênio, sendo a sua adsorção possível através dos centros ativos destes átomos. Além disso, estes complexos podem causar a obstrução dos microanodos e microcatodos que são gerados na superfície sob condições corrosivas, e então, podem retardar a dissolução do metal [18].

3.8 INIBIDORES NATURAIS, VERDES OU ECOLÓGICOS

A atividade dos inibidores de corrosão em muitos desses extratos de plantas pode ser devida à presença de constituintes heterocíclicos como alcalóides, flavonóides, etc., 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 [4].

A literatura vem mostrando que certos extratos de plantas acarretam na redução da reação de dissolução dos metais, diminuindo a sua corrosão. Segundo Farooqi [20], os taninos (substâncias encontradas nas plantas) e seus derivados têm sido usados há algum tempo para proteger o aço. Aplicando a idéia de inibidor de corrosão natural aos inibidores de corrosão orgânicos, um maior desenvolvimento nesta área vem eliminando o uso dos compostos mais tóxicos ao meio ambiente, como cromatos e dicromatos, e substituindo-os

por produtos menos nocivos ao ambiente. Segundo Darling [21], a incorporação de inibidores verdes também tem resultado na redução do uso dos compostos/sais de aminas tóxicas.

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

El-Etre e colaboradores [22] 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, como a água de formação proveniente de jazidas de petróleo, onde se encontram significativas concentrações dos íons Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} . Em trabalho anterior, os mesmos autores, mostraram que o mel natural também pode ser utilizado como inibidor para o cobre em meio corrosivo de cloreto de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [23].

Devido à crescente busca por inibidores mais ecológicos, os laboratórios de corrosão estão direcionando seus estudos para essa linha de pesquisa. Dessa forma, El-Etre vem desenvolvendo seus estudos na Universidade de Benha, Egito, desde 1998. Os inibidores naturais estudados foram: mel natural (relatado anteriormente), baunilha (*Vanillin*) [24], extrato de talos de figueira-da-índia (*Opuntia*) [25], extrato de folhas de henna (*Lawsonia*) [26], extrato de semente de Bisnaga (*Ammi Visnaga*) [27], extrato de raiz

de zallouh (*férula hermonis*) [6] e extratos de folhas de oliveira (*Olea europaea L.*) [14] em diferentes meios e materiais.

El-Etre em seu trabalho mais recente, datado de 2008, analisou extratos aquosos de raiz de zallouh [6] na inibição da corrosão do aço-carbono em meio de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹. A eficiência de inibição foi medida usando ensaios de perda de massa e medidas de impedância eletroquímica. A partir dos resultados de impedância eletroquímica, foi visto um aumento da eficiência com a concentração desses extratos, atingindo um máximo de 93% para uma concentração de 900 ppm. A adsorção dos componentes do extrato sobre a superfície do aço segue a Isoterma de Langmuir, e o valor encontrado para a energia livre de adsorção foi de -31 kJ/mol, considerando a substância benzoato de ferutanol como a responsável pelo processo de adsorção. O sinal negativo indica que a adsorção desta espécie presente no extrato de zallouh sobre a superfície do aço é um processo espontâneo.

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 e colaboradores [26] fizeram um estudo do comportamento em diferentes meios através de técnicas de corrosão. Extratos aquosos de folhas de henna foram testados como inibidores de corrosão para o aço carbono, níquel e zinco em soluções ácida (0,1 mol L⁻¹ de HCl), básica (0,1 mol L⁻¹ de NaOH) e neutra (3,5% de NaCl). 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, podemos ver esses valores abaixo:

Aço-carbono

ácido (96%) > neutro (91%) > básico (70%)

Níquel ácido (89%) > neutro (83%) > básico (74%)

Zinco ácido (93%) > neutro (74%) > básico (73%)

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.

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 em água de refrigeração em solução aquosa de NaCl a 3%, e sua eficiência foi comparada com o 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico (HEDP), o inibidor mais empregado em águas de refrigeração. 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 [18]. Na intenção de obter melhores resultados Quraishi e colaboradores [29] 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 [13] 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.

Conforme pode ser visto na tabela 3.1, 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.

Tabela 3.1: Eficiência de Inibição obtida a partir de ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de manga e abacate e folhas de repolho branco, em diferentes tempos de imersão.

Extratos aquosos	15 minutos	75 minutos
Casca de Manga	91,09%	81,30%
Casca de Abacate	86,14%	80,07%
Folhas de Repolho branco	80,20%	71,30%

A pimenta preta, fonte do alcalóide piperina, foi estudada como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . Raja e colaboradores [30] 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 realizado nos trabalhos citados. Os autores atribuíram essa eficiência de inibição principalmente à presença dos constituintes alcalóides e a outros constituintes tais como amido, proteína e terpenóides, que podem sinergicamente contribuir na formação de um filme mais protetor sobre a superfície metálica.

Torres, em sua dissertação de mestrado [31], 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 mol L⁻¹. Os resultados de perda de massa em meio de ácido clorídrico 1 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 [32]. Pensando nisso, Li e colaboradores [33] extraíram o alcalóide berberina da planta *Coptis Chinensis* para testar sua eficiência como inibidor de corrosão do aço-carbono utilizando ácido sulfúrico 1 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. . A adsorção da berberina sobre a superfície do aço seguiu a Isoterma de Flory-Huggins, e o valor encontrado para a energia livre de adsorção foi de -56 kJ/mol . Este valor encontrado para a energia livre de adsorção indica que a berberina se adsorve quimicamente e que este processo é espontâneo.

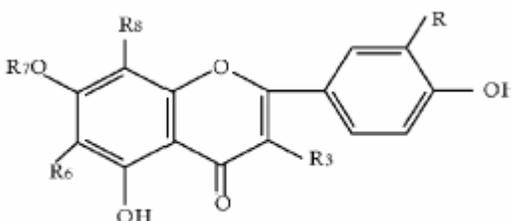
Os extratos de folhas (F), sementes (S) e a combinação de folhas e sementes (FS) da planta *Phyllanthus amarus* foram testados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio ácido utilizando as técnicas de perda de massa e gasometria, esta última técnica mede a quantidade de hidrogênio desprendido com o tempo. Os meios corrosivos utilizados foram ácido clorídrico e sulfúrico com concentrações iguais a 2 e 5 mol L^{-1} . Comparando a eficiência máxima dos extratos analisados podemos observar 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 mol L^{-1} e de 94,1% para o ácido clorídrico 2 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 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 [34].

Existem muitos estudos utilizando produtos naturais como inibidores de corrosão, a maior parte deles referem-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 [33]. Além dos trabalhos citados podemos relatar estudos sobre a corrosão de outros materiais, como a corrosão do alumínio utilizando a baunilha como inibidor em meio ácido [24] e utilizando extratos de talos de figueira-da-índia também em meio ácido[27]; a corrosão do estanho utilizando mel natural e suco de rabanete preto como inibidores em meio aquoso de NaCl 3%[35] e para a corrosão do aço SX 316 utilizando o extratos de sementes de Bisnaga em meio ácido[27].

O cobre é considerado um dos metais mais importantes frequentemente usado em diferentes aplicações industriais [22]. Dessa forma, Valek e colaboradores [5] estudaram a corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando extratos de folhas de margosa como inibidor de corrosão. Esse efeito foi estudado utilizando técnicas de perda de massa e curvas de polarização, e os resultados foram comparados com a de inibidores já comprovados na literatura: 2-acetamino-5-mercaptop-1,3,4-tiadiazol (AAMTDA) e 1,2,3-benzotriazol (BTAH). O BTAH é amplamente aplicado e com muita eficiência, mas é um inibidor ecologicamente questionável. Estudos com o AAMTDA demonstraram que ele tem um efeito inibidor melhor que o BTAH sobre o cobre em meio de cloreto. Os ensaios de polarização mostraram uma eficiência de 86,4% para o extrato de margosa e 85,5% para BTAH e de 92,7% para o AAMTDA. Assim, extratos de folhas de margosa podem ser propostos como bom inibidor e um candidato aceitável ecologicamente para a corrosão do cobre em meio ácido.

3.9 CASCAS DE FRUTAS

Durante o processamento de suco de frutas, a casca é o principal subproduto. Se não processada, a casca torna-se um resíduo e uma fonte possível de poluição ambiental. De fato, fitoquímicos que contribuem para a saúde (por exemplo: flavonóides, carotenóides e pectina) são abundantes em cascas cítricas. A alta quantidade de flavonóides ocorre na casca [36]. A estrutura química de alguns flavonóides pode ser vista na figura 3.1.



	Flavonoid	R ₈	R ₇	R ₆	R ₃	R
(1)	Apigenin	H	H	H	H	H
(2)	Luteolin	H	H	H	H	OH
(3)	Quercetin	H	H	H	OH	OH
(4)	Kaempferol	H	H	H	OH	H
(5)	Vitexin	C-glucosyl	H	H	H	H
(6)	Iso-vitexin	H	H	C-glucosyl	H	H
(7)	Orientin	C-glucosyl	H	H	H	OH
(8)	Iso-orientin	H	H	C-glucosyl	H	OH

Figura 3.1: Estrutura química de alguns flavonóides [37].

O Brasil é um dos três maiores produtores mundiais de frutas, com uma produção que supera os 34 milhões de toneladas. Porém, os prejuízos decorrentes dos desperdícios de frutas e hortaliças, encontram-se ao redor de 30 a 40% da produção [38].

A destinação imprópria para os resíduos do processamento de certas frutas, como, por exemplo, o maracujá, cultivado em larga escala em quase todo o Brasil, a quantidade de resíduos (cascas mais sementes) produzidos por toneladas de suco processado é bastante expressiva e, portanto é muito importante que um número cada vez maior de soluções para o aproveitamento dos mesmos sejam propostos, o que somente será possível incentivando-se o desenvolvimento de pesquisas, que ainda são em números insignificante para o setor. Essa grande quantidade de resíduo, segundo alguns autores, constitui-se 65-70% do peso total dos frutos com algumas variações conforme a espécie do fruto [39].

3.9.1 CASCA DA LARANJA

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, flavonóides, 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 3.2) destaca-se pelo sabor suave e pelo fato de ser produzida durante praticamente o ano todo [40].



Figura 3.2: Laranja “Pêra”.

Os principais flavonóides encontrados nas cascas de laranja são a naringina, hesperidina (Figura 3.3) e a neohesperidina [41].

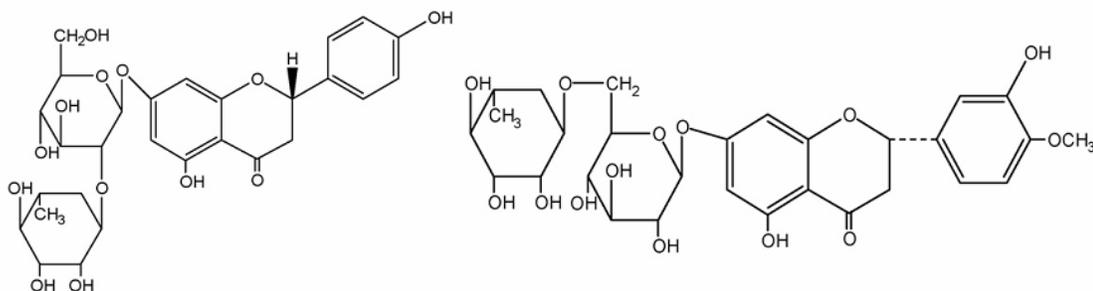


Figura 3.3: Estrutura química da Naringina (esquerda) e Hesperidina (direita) [42].

3.9.2 CASCA DE MARACUJÁ

O maracujazeiro é botanicamente definido como uma planta trepadeira sub-lenhosa que apresenta grande vigor vegetativo. Pertence à ordem dos Passiflorales, a que tem maior valor comercial é a Passiflorácea, destacando-se o gênero *Passiflora*. O maracujá-amarelo (Figura 3.4) apresenta uma série de características superiores ao maracujá-roxo, tais como: maior tamanho de fruto, maior peso, os híbridos apresentam maiores rendimentos, maior teor de caroteno, maior acidez total, maior resistência às pragas e maior produtividade por hectare [39].



Figura 3.4: Maracujá.

Cerca de 150 espécies de *Passiflora* são nativas do Brasil, das quais mais de 60 produzem frutos que podem ser aproveitados direta ou indiretamente como alimento. O maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa) é o mais cultivado no Brasil e destina-se predominantemente à produção de sucos. A produção brasileira de maracujá supera a de manga, goiaba, e papaya, sendo o Brasil o maior exportador mundial de suco de maracujá [43].

Segundo Córdova e colaboradores [44] estudos têm evidenciado as propriedades funcionais da casca do maracujá, especialmente àquelas relacionadas ao teor e o tipo de fibra. Essas características e propriedades funcionais fazem com que a casca de maracujá não seja mais considerada um resíduo industrial, uma vez que pode ser utilizada na elaboração de novos produtos.

A casca do maracujá é rica em aminoácidos, proteínas e carboidratos, contendo ainda 10 a 20 % de pectina. A pectina do maracujá é constituída de 76 a 78 % de ácido galacturônico, um pouco de galactose e arabinose; tem propriedades geleificantes e pode ser comparada à pectina dos citros, sendo utilizada como ingrediente funcional na formulação de geléias e sobremesas [45].

A casca do maracujá é composta pelo flavedo (parte com coloração) e albedo (parte branca), sendo este rico em pectina (figura 3.5), espécie de fibra solúvel que auxilia na redução das taxas de glicose no sangue, fonte de niacina (vitamina B3), ferro, cálcio, e fósforo[44].

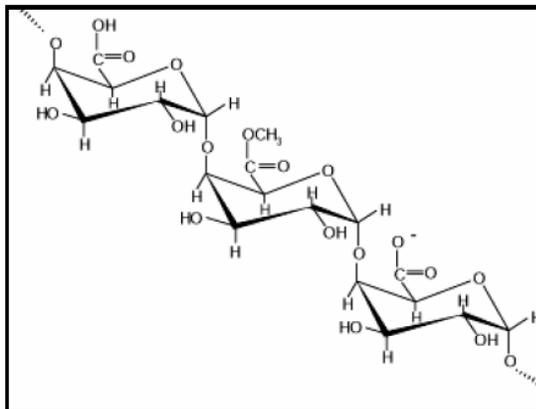


Figura 3.5: Estrutura química da cadeia de pectina [45].

Flavonóides, glicosídeos, alcalóides, compostos fenólicos, e constituintes voláteis têm sido reportados como os maiores fito-constituintes da espécie *Passiflora* (maracujá) [37].

3.9.3 CASCA DE MANGA

A manga é uma espécie originária da Índia, estando atualmente distribuída por praticamente todas as regiões tropicais do mundo, e inclusive sendo cultivada comercialmente em algumas regiões de clima subtropical. O interesse pela cultura deve-se a excelência de seus frutos que, além de seu sabor exótico, são ricos em vitaminas e sais minerais, e em relação a vitamina A, a manga (figura 3.6) se constitui numa das frutas mais ricas [46].



Figura 3.6: Manga.

Durante o processamento da manga (*Mangifera indica*), a casca é o maior subproduto. Como a casca não é utilizada para nenhum propósito comercialmente, ela é descartada como um resíduo e torna-se uma fonte de poluição. A literatura mostra que a casca de manga contém um número de compostos valiosos tal como polifenóis, carotenóides, enzimas e fibras [47].

Segundo Ajila e colaboradores [47] extratos acetônicos de casca de manga contém polifenóis, antocianinas e carotenóides e estes extratos exibiram uma boa atividade antioxidante por inibir efetivamente vários radicais livres tais como radicais DDPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), radicais hidróxidos, radicais peróxidos e podem reduzir o complexo ferricianeto (Fe^{3+}) a ferro por serem doadores de elétrons. A diferença na atividade antioxidante da casca de diferentes variedades em diferentes estágios de maturação pode ser devido à variação da composição dos antioxidantes tais como polifenóis, carotenóides e antocianinas. O potencial antioxidante da casca de manga pode ser devido ao sinergismo de compostos bioativos presentes no extrato.

N. Berardini e colaboradores [48] desenvolveram dois processos para extrair pectina e compostos fenólicos da casca da manga. Segundo eles esses processos podem ser empregados na indústria para produção de pectina, mas para os compostos fenólicos os parâmetros da extração devem ser otimizados, pois houve degradação de uma porcentagem de polifenóis devido à temperatura da fase de secagem. Sugerem também que seja investigada a utilização dessa fração de polifenóis como antioxidante natural e como suplemento alimentar. O maior constituinte encontrado nessa fração foi a mangiferina, encontrou-se também isomangiferina, quercetina e ácido elágico.

3.9.4 CASCA DE CAJU

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L) pertence à família Anacardiaceae, que inclui árvores e arbustos tropicais e subtropicais. O fruto do cajueiro, denominado de caju (figura 3.7), é composto pela castanha, que é o verdadeiro fruto e o pedúnculo, que é o pseudofruto.



Figura 3.7: Caju.

Dos produtos derivados do caju, são de grande importância econômica: a amêndoa do caju, considerada uma das nozes mais apreciadas no mercado externo, o líquido da casca de castanha, fonte de fenol usada para diversos fins industriais e os sucos integrais de caju, com alto teor de vitamina C.

O pedúnculo de caju é, entre as frutas comestíveis cultivadas, uma das que apresenta maior teor de vitamina C (Ácido ascórbico), apresenta de 5 a 10 vezes mais vitamina C que a laranja, sendo superado apenas pela acerola (*Malpighia glabra* L.).

A composição do caju é bastante complexa e, se por um lado, a presença de vitaminas, taninos, sais minerais, ácidos orgânicos e carboidratos tornam o caju um alimento importante nesse aspecto, por outro lado é responsável por sua alta perecibilidade, exigindo cuidados especiais para a estocagem, transporte, limpeza e processamento. Ocorre uma série de transformações físicas e químicas durante o desenvolvimento e maturação do pedúnculo de cajueiro.

A tabela 3.2 apresenta respectivamente as características químicas e físico-químicas do pedúnculo de caju. Os valores sobre a composição química do pseudofruto do cajueiro têm revelado diferentes valores em função de diversos fatores, tais como a variedade, solo, safra, grau de maturidade e condições climáticas [49].

Tabela 3.2: Composição química e físico-química do pedúnculo do caju [49].

Determinações	Valores médios
Açúcares redutores(%)	8,00
Vitamina C (mg/100mL)	261,00
Acidez Total (em Ácido cítrico %)	0,35
Sólidos solúveis (° Brix)	10,70
Tanino (%)	0,35
Cálcio (mg/100g)	14,70
Fósforo (P5O3) (mg/100g)	32,55
Umidade	86,33
pH	3,90

Simões e colaboradores [50] estudaram a composição química de pedúnculos de caju em diferentes estágios de desenvolvimento e constataram que os pedúnculos imaturos apresentaram maior conteúdo de ácidos orgânicos, amido e vitamina C, e os maduros apresentaram maiores valores de pH e açúcares solúveis totais.

3.10 PREPARAÇÃO 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 (extrato) [51].

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 [52].

A qualidade do extrato de plantas é muito influenciada pela metodologia de extração utilizada [53]. 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 [54].

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 [52].

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 [31].

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 [52].

No presente trabalho, destacamos as extrações a quente em sistemas abertos e fechados. Na infusão, a extração se dá pela permanência, durante certo tempo, do material vegetal em água fervente. A decocção consiste em manter o material vegetal em contato, durante certo tempo, com um solvente (normalmente água) em ebulição. A extração sob refluxo consiste em submeter o material vegetal à extração com um solvente em ebulição, em um aparelho dotado de um recipiente, onde será colocado o material e o solvente acoplado a um condensador, de forma que o solvente evaporado durante processo seja recuperado e retorne ao conjunto. A extração em aparelho de Soxhlet é utilizada, sobretudo, para extrair sólidos com solventes voláteis [31]. Neste processo, o solvente extrai o material orgânico retido na amostra, à temperatura próxima à do ambiente; mas o material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição durante todo o procedimento e, em algumas ocasiões, isto pode provocar transformações químicas nos componentes extraídos [54].

3.11 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[55].

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 [2, 55, 11].

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 [19].

A técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) é muito utilizada na avaliação da corrosão em materiais metálicos. É uma técnica não destrutiva e que estuda

os processos que ocorrem na interface metal/meio, como reações eletroquímicas, absorção de produtos, entre outros [56].

Sistemas eletroquímicos também podem ser estudados a partir de métodos baseados em medidas de impedância do eletrodo de trabalho, tendo como princípio a imposição de uma perturbação de um estado estacionário, aplicando-se um sinal senoidal de pequena amplitude (aproximadamente 10 mV) de modo a permitir uma análise linear dos resultados. A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente irá depender da frequência da senoide aplicada e define uma grandeza denominada impedância, que é representada por um número complexo, contendo assim uma componente real e uma componente imaginária. A resposta senoidal em corrente pode diferir do sinal de potencial aplicado em fase e amplitude. A impedância pode ser determinada pela medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE , e a resposta em variação de corrente ΔI . Os ensaios de impedância podem ser realizados na forma potenciostática, em torno do potencial de corrosão estacionário, por exemplo, ou de forma galvanostática, quando a perturbação imposta é em corrente.

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 [15].

Os resultados de medições por EIS podem ser representados de diversas maneiras, o mais usual é o diagrama chamado de “Nyquist”, onde o gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, é medido em diferentes frequências [31]. O Diagrama de

Nyquist (figura 3.8) é obtido plotando-se a parte real da impedância no eixo das abscissas e o inverso da parte imaginária, nas ordenadas. Cada ponto do Diagrama representa um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo $|Z|$ e ângulo de fase φ entre o vetor e o eixo x . Entretanto, nessa representação a frequência de medida deve ser associada a cada ponto no gráfico [57].

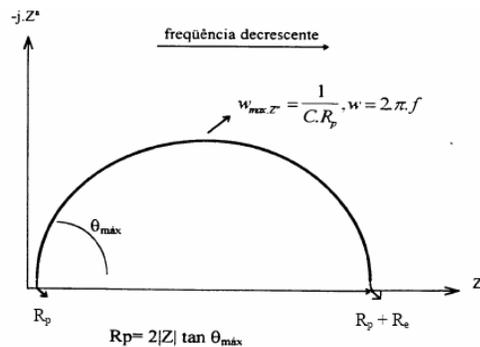


Figura 3.8: Diagrama de Nyquist.

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, isto é, a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico [15].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos extratos de cascas de frutas

A manga e o caju foram obtidas em terrenos de particulares situados em São João de Meriti, Baixada Fluminense-RJ, enquanto a laranja e o maracujá foram obtidas no comércio varejo da mesma localidade. Estas frutas foram lavadas em água corrente, descascadas e as cascas foram secas ao ar e trituradas utilizando um liquidificador.

Os extratos foram obtidos por infusão em água: uma massa de aproximadamente 5g de casca seca e triturada 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, que era agitado esporadicamente. Após a extração, foi feita a filtração, este volume foi liofilizado e o extrato obtido foi guardado em dessecador até o momento da análise.

Um outro método utilizado para obter o extrato de cascas de frutas foi a extração por gradiente de polaridade (gp), esta foi utilizado apenas para os dois melhores resultados. Para a obtenção dos extratos, utilizou-se certa massa, que foi adicionada a um refil confeccionado para extração a quente em um aparelho tipo soxhlet (figura 4.1). Foram realizadas extrações com solventes de polaridade crescente: hexano, acetato de etila e etanol, para finalmente realizar a extração em água destilada por infusão. O volume de solvente (hexano, acetato de etila e etanol) utilizado em cada extração foi de 180 mL. Cada extração, com um determinado solvente, foi realizada até que a solução do copo do soxhlet ficasse incolor, o que representou um tempo variável para cada extrato. Para cada troca de solvente no aparelho soxhlet, a massa residual, obtida da extração anterior, foi seca ao ar livre por 24h antes da próxima extração.



Figura 4.1: Aparelhagem de extração por Soxhlet.

4.2 Meio Corrosivo

Foram empregados nesse 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 mol L^{-1} . Este meio corrosivo é amplamente utilizado na indústria de petróleo, sendo utilizado em banhos de decação ácida.

4.3 Ensaio eletroquímico

A liga utilizada foi o aço carbono 1020 (composição: 0,17-0,24% C; 0,30-0,60% Mn; 0,04% P; 0,05%), largamente empregada nas indústrias, especialmente, na indústria de petróleo. A área superficial dos corpos-de-prova foi de aproximadamente 1 cm^2 , e foram lixados em uma poltriz da Panambra, modelo Struers DP-10, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 400, 500 e 600 mesh. Após este processo, o corpo-de-prova foi

lavado com água para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol no intuito de desengordurar a superfície metálica, e seco em jato de ar quente..

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: o aço carbono 1020 como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. Todas as análises foram feitas à temperatura ambiente.

As análises eletroquímicas foram realizadas após meia hora de imersão do corpo-de-prova na solução teste, quando o potencial já estava estável. Foram realizados ensaios em diferentes concentrações dos extratos, variando de 100 a 800 ppm dependendo do extrato utilizado, e também ensaios na ausência de inibidor.

Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica (Z_{AC}) em um potenciostato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 302 da Eco Chemie (figura 4.2), controlado pelo programa FRA (Frequency Response Analyzer System) que permite aquisição e tratamento dos dados, com intervalo de frequência de 10KHz – 10mHz distribuído logaritmicamente em 50 pontos com amplitude 10mV. As medidas de Z_{AC} foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potencioestática.

As curvas de polarização anódica e catódica foram traçadas com velocidade de varredura igual a $0,333 \text{ mV s}^{-1}$ utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTA302 controlado pelo programa GPES (General Purpose Electrochemical System) , que permite aquisição e tratamento dos dados.



Figura 4.2: 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 cm^2 . Os corpos-de-prova 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: 1, 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. O cálculo de perda de massa foi feito pela média aritmética dos valores de perda de massa de dois corpos-de-prova.

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

$$EI\% = \left(\frac{\Delta m_{sem\ extrato} - \Delta m_{com\ extrato}}{\Delta m_{sem\ extrato}} \right) \times 100$$

As medidas de perda de massa foram obtidas segundo a norma ASTM G31-72 [58] 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 milésimos de polegada por ano (mpy), mediante a seguinte equação:

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / A t \rho$$

onde K representa uma constante ($3,45 \times 10^6$ para mpy), W a perda de massa em g, A a área exposta em cm^2 , t o tempo de exposição em horas, e ρ a massa específica do material em g/cm^3 , para o aço-carbono a densidade é igual a $7,86 \text{ g/cm}^3$.

A inspeção dos corpos-de-prova após os ensaios de perda de massa foi realizada através de uma câmara fotográfica acoplada a um estereoscópio modelo SZ60, marca Olympus.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados experimentais obtidos dos extratos de casca de frutas

A figura 5.1 mostra as fotos dos extratos liofilizados das cascas das frutas utilizadas, onde é possível observar sua cor e textura. O extrato liofilizado da casca de laranja apresentou uma coloração amarela, o extrato liofilizado das cascas de manga e maracujá uma coloração laranja e o extrato liofilizado da casca de caju uma coloração marrom.

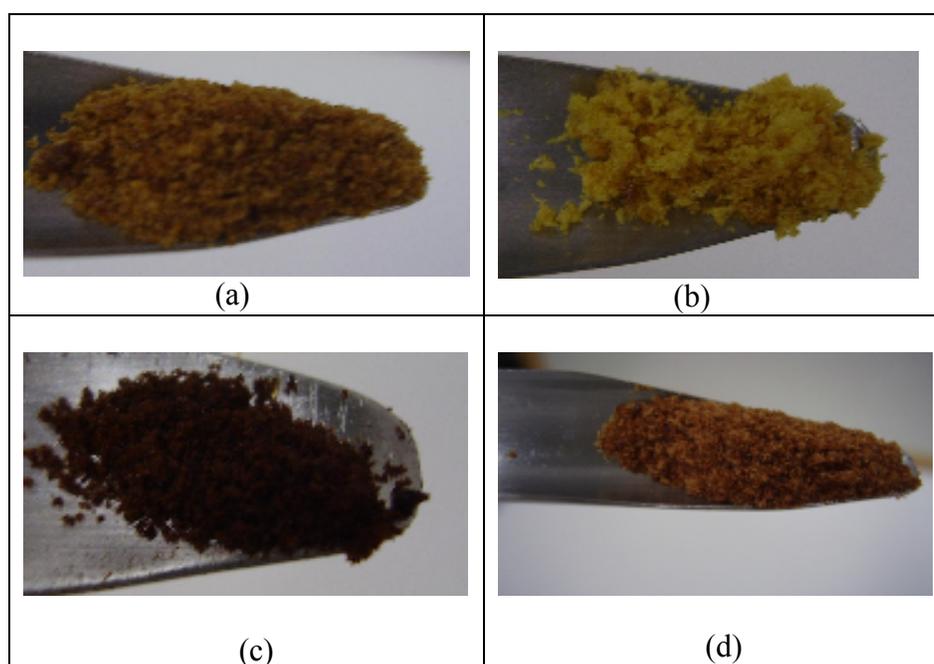


Figura 5.1: Fotos dos extratos liofilizados das cascas de manga (a), laranja(b), caju (c) e maracujá (d).

a) Dados experimentais obtidos com os extratos de casca de manga

A partir da massa inicial de casca de manga triturada, 5,0646g, obteve-se pelo processo de extração por infusão a massa de 1,8754g após a liofilização do extrato. O processo de extração apresentou um rendimento de 37,03%. Devido aos bons resultados eletroquímicos obtidos com a casca da manga utilizou-se a metodologia de extração por polaridade na tentativa de melhorar a eficiência do mesmo. Nesta nova metodologia, sucessivas extrações foram feitas utilizando solventes com diferentes polaridades, a extração em hexano durou 13 horas, com acetato de etila durou 15 horas e com etanol 17 horas. A massa inicial colocada no extrator soxhlet foi de 7,5156g e a massa residual obtida após as extrações com os solventes foi de 3,7346g. A massa extraída em hexano e acetato de etila foi de 0,1548g, enquanto uma quantidade maior foi extraída em etanol, 3,6262g. Com a massa residual foi realizada uma extração em 75 mL de água destilada por infusão, o volume de água destilada foi proporcional a relação 5g/100 mL utilizada nas infusões diretas. A massa de extrato liofilizado da casca de manga obtida pela infusão após a extração por gradiente de polaridade (gp) foi de 0,6940g. Este processo de extração apresentou um rendimento de 9,23%, bem inferior ao processo de extração por infusão direta.

b) Dados experimentais obtidos com os extratos da casca de laranja

A partir da massa inicial de casca de laranja triturada, 5,0262g, obteve-se pelo processo de extração por infusão a massa de 1,0477 g após a liofilização do extrato. O processo de extração apresentou um rendimento de 20,84%. Devido aos bons resultados

eletroquímicos obtidos também com o extrato de casca de laranja utilizou-se a metodologia de extração por polaridade na tentativa de melhorar a eficiência do mesmo e fazer um comparativo entre as duas metodologias. A extração por polaridade em hexano durou 11 horas, em acetato de etila durou 18 horas e em etanol 18 horas. A massa inicial colocada no extrator soxhlet foi de 10,0157g e a massa residual obtida após as extrações com os solventes foi de 6,4334g. A massa extraída em hexano e acetato de etila foi de 0,9998g, enquanto uma quantidade maior foi extraída em etanol, 2,5825g. Com a massa residual foi realizada uma extração em 130 mL de água destilada por infusão. A massa de extrato liofilizado de casca de laranja foi de 0,6367g. Este processo de extração apresentou um rendimento de 6,36%. Podemos notar que no processo de extração por gradiente de polaridade a massa do extrato liofilizado encontrada após a infusão foi bem inferior a massa obtida após a infusão direta.

c) Dados experimentais obtidos com os extratos da casca de caju

A partir da massa inicial de casca de caju triturada, 5,0700 g, obteve-se pelo processo de extração por infusão a massa de 1,7499 g após a liofilização do extrato. O processo de extração apresentou um rendimento de 34,51%. Podemos observar que as cascas de caju e de manga tiveram os melhores rendimentos em massa de extrato liofilizado.

d) Dados experimentais obtidos com os extratos da casca de maracujá

A partir da massa inicial de casca de maracujá triturada, 5,0253g, obteve-se pelo processo de extração por infusão a massa de 1,1268 g após a liofilização do extrato. O processo de extração apresentou um rendimento de 22,42%.

5.2 Resultados obtidos das medidas eletroquímicas com extratos de casca de frutas.

O potencial de corrosão foi obtido da média aritmética do potencial de circuito aberto de dois corpos-de-prova, após meia hora de estabilização.

Os ensaios de polarização e impedância foram realizados em duplicata e os resultados encontrados foram concordantes. Para a construção dos gráficos foram escolhidas as curvas mais representativas, não sendo considerados valores médios.

a) Extratos da casca de manga em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹.

A tabela 5.1 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtidos na ausência e presença do extrato da casca de manga. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de manga 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.

Tabela 5.1: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de manga, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	-500
200	-493
300	-480
400	-479
500	-484
600	-478

A Figura 5.2 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato de manga. Conforme pode ser visto nesta figura, a presença desse extrato aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, sendo esse efeito crescente com a concentração. O extrato da casca de manga mostrou a sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono.

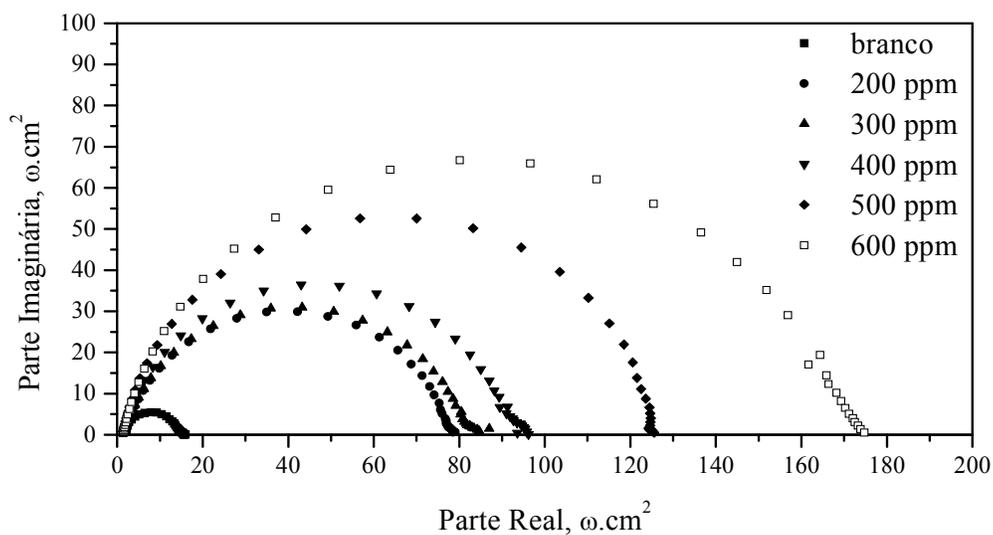


Figura 5.2: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.2. Observa-se que as eficiências de inibição (EI) tiveram um aumento com a concentração do extrato. O melhor resultado de EI obtido com o extrato de casca de manga, calculado a partir da resistência de polarização, foi igual a 91% para a concentração de 600 ppm. Já a menor eficiência inibidora foi de 80% para a concentração de 200 ppm.

Tabela 5.2: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de manga, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
200	78,5	80
300	84,9	82
400	93,6	83
500	125,3	88
600	174,7	91

A figura 5.3 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato de casca de manga. Observa-se que a presença do extrato faz inibir bastante a densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica, provavelmente, devido à adsorção de determinadas substâncias presentes no extrato. A diminuição da densidade de corrente foi bastante significativa em ambas as polarizações. Além disso, observou-se que, a ação inibidora é dependente da concentração do extrato principalmente na polarização catódica, onde é possível constatar que, quanto maior a concentração, menor é a sua densidade de corrente. Porém a diminuição de corrente pela ação inibidora é bem mais significativa na polarização anódica.

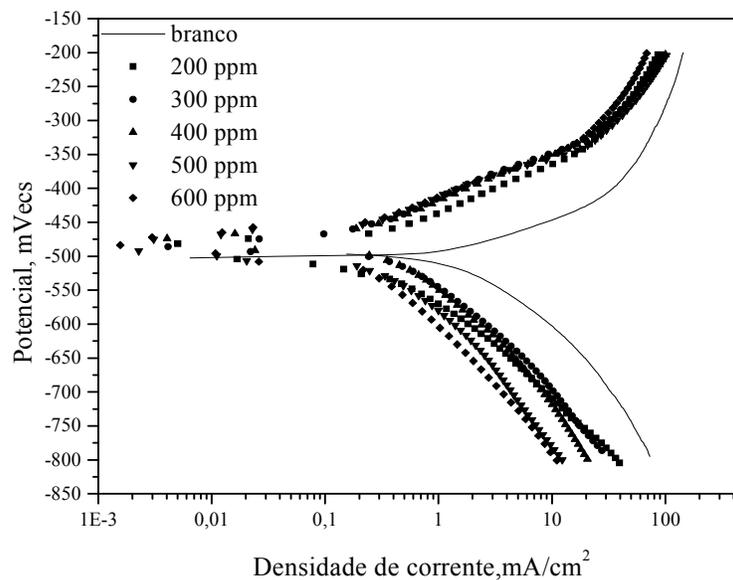


Figura 5.3: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de manga em diferentes concentrações.

b) Extratos da casca de laranja em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹.

A tabela 5.3 apresenta os resultados de potencial de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtidos na ausência e presença do extrato da casca de laranja. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de 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 em meio ácido.

Tabela 5.3: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de laranja, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	- 500
100	- 500
200	- 491
300	- 488
370	- 494
400	- 493

Na figura 5.4 está representado os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de laranja. Conforme podemos observar, a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização em todas as concentrações estudadas, sendo este efeito crescente com a concentração. Na concentração de 400 ppm houve um grande aumento no valor da resistência de polarização em relação ao valor obtido para a concentração de 300 ppm, por isso foi necessário realizar um ensaio em uma concentração intermediária para analisar melhor o comportamento desse extrato. Mesmo assim o valor encontrado para a resistência de polarização foi bem inferior ao valor encontrado para a maior concentração analisada.

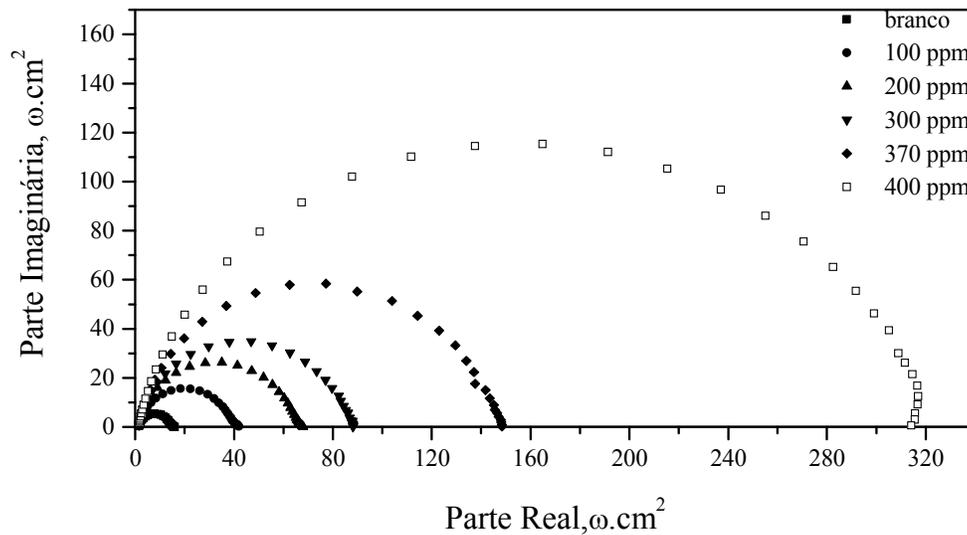


Figura 5.4: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de laranja em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.4. Observa-se que as eficiências de inibição tiveram um aumento com a concentração do extrato, sendo mais significativa para a concentração do extrato da casca de laranja de 400 ppm, com uma eficiência igual a 95%. A menor eficiência encontrada foi de 63% para a concentração de 100 ppm.

Tabela 5.4: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de laranja, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega.cm^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
100	42,0	63
200	68,0	77
300	88,2	82
370	148,4	90
400	314,2	95

A figura 5.5 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato de casca de laranja. Podemos observar que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica de forma bastante significativa com o aumento da concentração do extrato no meio corrosivo. Neste caso, é possível observar uma dependência da concentração do extrato também na curva de polarização anódica. Este resultado pode explicar a pouca variação do potencial de corrosão na presença do extrato em relação ao valor obtido no ensaio em branco.

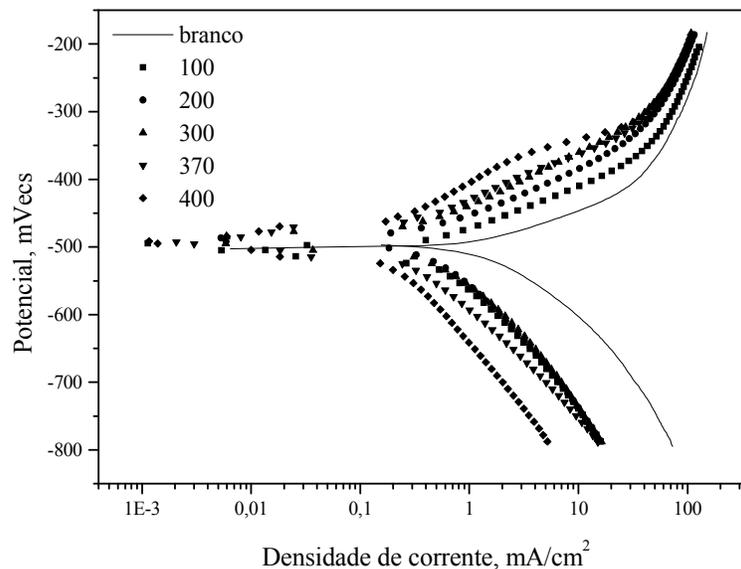


Figura 5.5: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de laranja em diferentes concentrações

c) Extratos da casca de caju em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹.

A tabela 5.5 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtidos na ausência e presença do extrato da casca de caju. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de caju 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. Este comportamento também foi visto com o extrato da casca de manga e de laranja.

Tabela 5.5: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de caju, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	-500
100	-480
200	-486
300	-491
400	-490
600	-491
800	-488

A figura 5.6 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de caju. Conforme podemos observar, a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização em todas as concentrações estudadas, sendo este efeito crescente com a concentração.

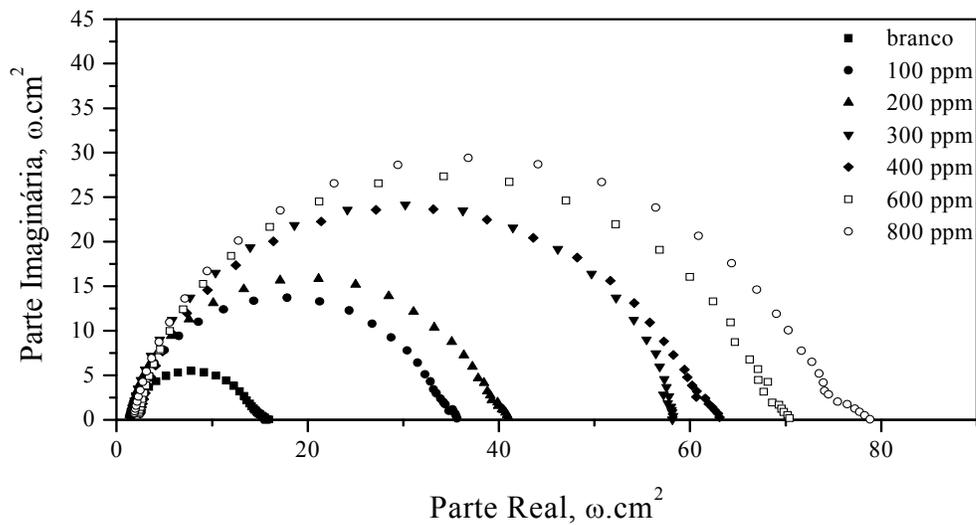


Figura 5.6: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato de casca da caju em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.6. Observa-se que as eficiências de inibição tiveram um aumento com a concentração do extrato, no entanto esse aumento não foi tão significativo como o obtido para os extratos anteriores. Como podemos observar o estudo com o extrato da casca de caju foi feito em uma faixa de concentração maior se comparada com os outros extratos de cascas de frutas, apresentando eficiência de inibição igual a 80% para a concentração de 800 ppm.

Tabela 5.6: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de caju, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega.cm^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
100	35,6	56
200	41,0	62
300	58,2	73
400	63,1	75
600	70,4	78
800	78,8	80

A figura 5.7 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato da casca de caju. Os resultados mostram que, em geral, há uma diminuição das densidades de corrente tanto anódica quanto catódica com o aumento da concentração do extrato no meio corrosivo. Novamente, a dependência com a concentração do extrato é mais significativa na polarização catódica, onde observa-se uma diminuição da sua densidade de corrente com o aumento da concentração do inibidor.

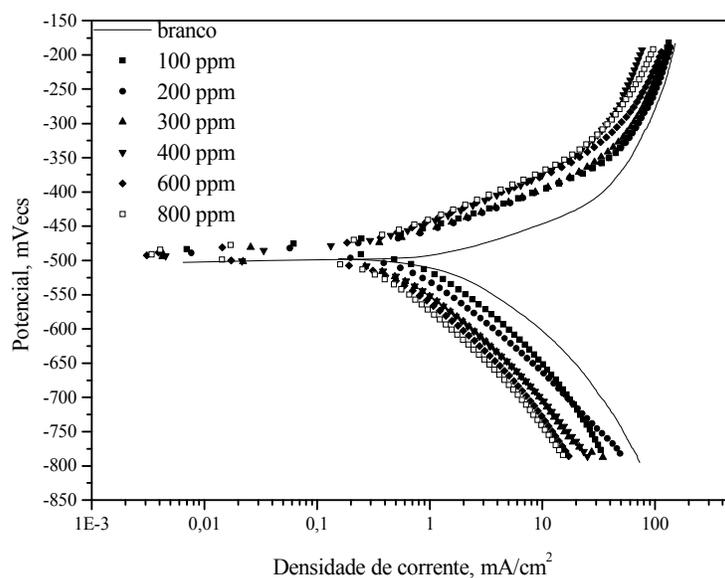


Figura 5.7: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de caju em diferentes concentrações.

d) Extratos da casca de maracujá em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} .

A tabela 5.7 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , obtidos na ausência e presença do extrato da casca de maracujá. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de maracujá 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. Este comportamento também foi visto com os extratos anteriores.

Tabela 5.7: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de maracujá, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	-500
100	-479
200	-483
300	-481
400	-491
500	-483

Na figura 5.8 está representado os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de maracujá. Conforme podemos observar, a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização em todas as concentrações estudadas, sendo este efeito crescente com a concentração.

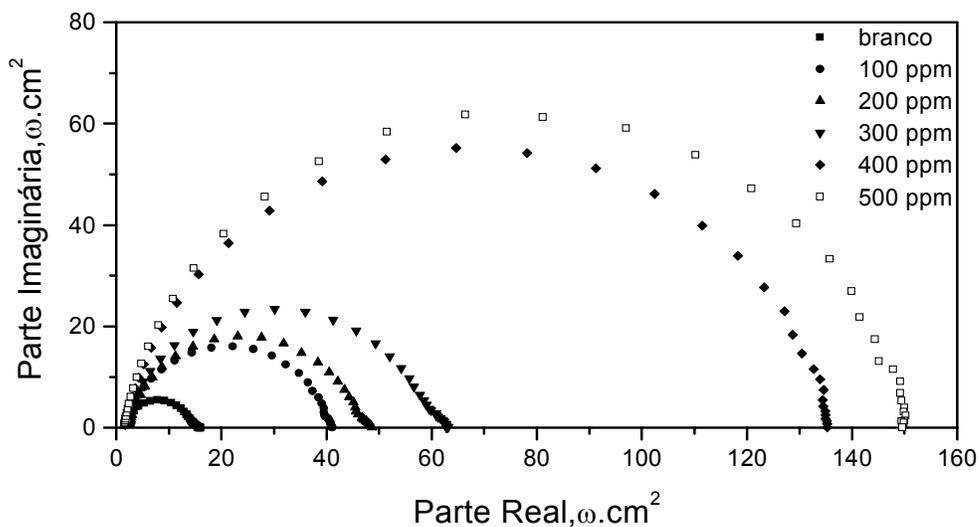


Figura 5.8: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de maracujá em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.8. Observa-se que as eficiências de inibição tiveram um aumento com a concentração do extrato. O melhor resultado de EI do extrato de casca de maracujá, a partir de resistência de polarização, foi igual a 90% para uma concentração de 500 ppm. E o menor valor de EI foi de 62% para a concentração de 100 ppm.

Tabela 5.8: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de maracujá, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega.cm^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
100	41,1	62
200	48,7	68
300	63,2	75
400	135,3	88
500	149,6	90

A figura 5.9 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato de casca de maracujá. Podemos observar que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica de forma bastante significativa com o aumento da concentração do extrato no meio corrosivo. Nas curvas de polarização anódica observa-se que esse efeito inibidor é mais pronunciado do que nas curvas catódicas. Já na curva de polarização catódica o efeito inibidor apresenta uma dependência com a concentração do extrato mais significativa.

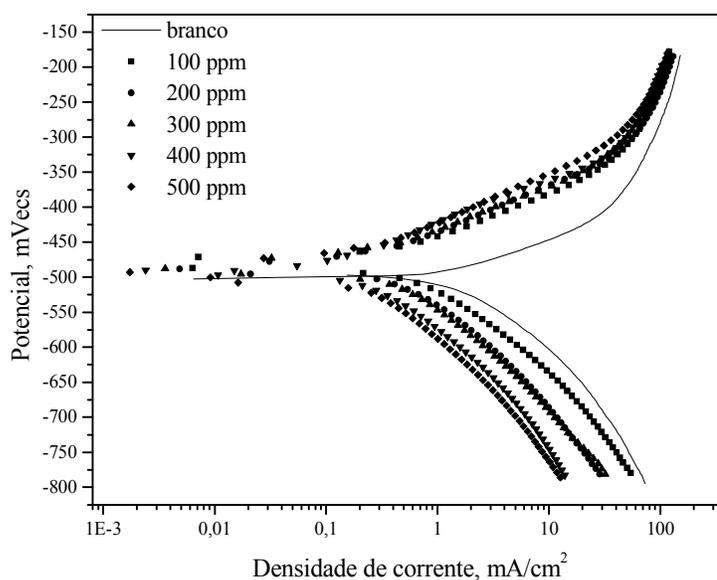


Figura 5.9: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de maracujá em diferentes concentrações.

e) Extratos de casca de manga gp em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} .

A tabela 5.9 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , realizados na ausência e presença do extrato da casca de manga obtido pela extração por gradiente de polaridade (gp). Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de manga gp 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. Este comportamento também foi visto com os extratos de cascas de frutas obtidos por infusão direta.

Tabela 5.9: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de manga gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	-500
200	-479
300	-485
400	-485
500	-492
600	-496

A Figura 5.10 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato de manga. Conforme pode ser visto nestas figuras, a presença desse extrato aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, sendo esse efeito crescente com a concentração. O extrato de casca de manga gp mostrou a sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono.

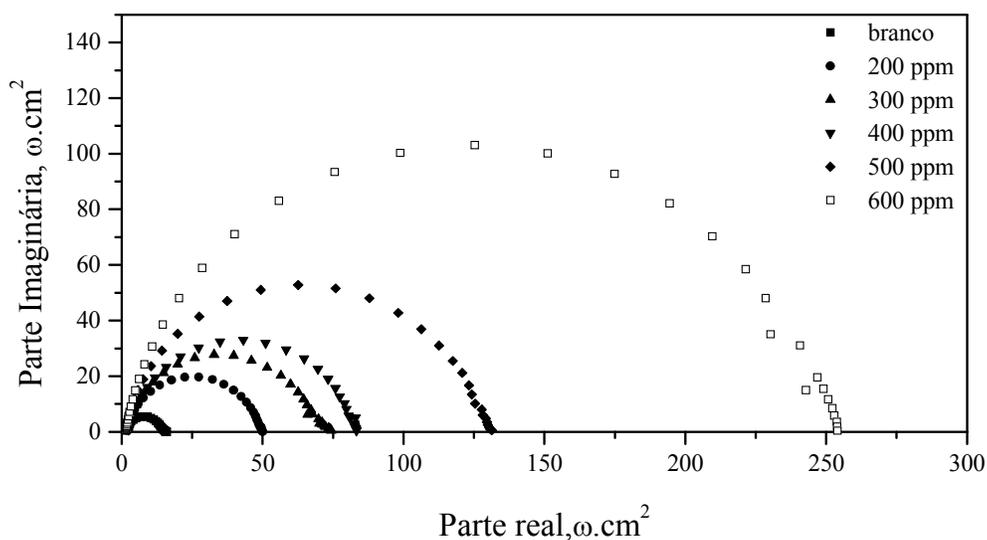


Figura 5.10: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga gp em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.10. Observa-se que as eficiências de inibição tiveram um aumento com a concentração do extrato. O melhor resultado de EI do extrato da casca de manga gp, a partir de resistência de polarização, foi igual a 94% para uma concentração de 600 ppm, já o menor valor encontrado foi de 69% para a concentração de 200 ppm. Comparando-se os resultados de EI encontrados na presença dos extratos de casca de manga, obtidos por infusão direta (tabela 5.2) e por gradiente de polaridade (tabela 5.10), é possível notar que os resultados são bem diferentes

em condições extremas de concentração (100 e 600 ppm), sendo o extrato obtido por infusão direta mais inibidor em mais baixas concentrações.

Tabela 5.10: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de manga gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega.cm^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
200	50,0	69
300	74,4	79
400	83,3	81
500	131,3	88
600	254,0	94

A figura 5.11 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato de casca de manga gp. Observa-se que a presença do extrato faz inibir bastante a densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica. A diminuição da densidade de corrente foi bastante significativa em ambas as polarizações. Além disso, observou-se principalmente na polarização catódica que, quanto maior a concentração, menor é a densidade de corrente, mostrando um efeito inibidor maior.

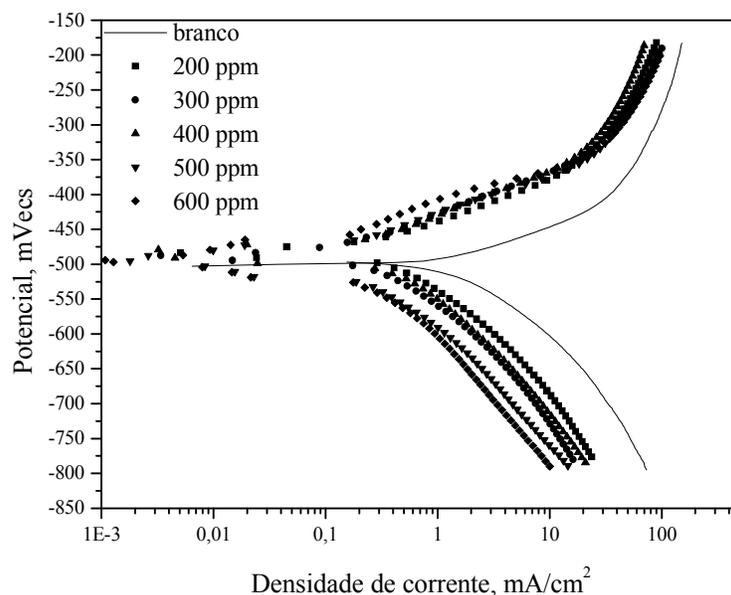


Figura 5.11: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de manga gp em diferentes concentrações.

f) Extratos de casca de laranja gp em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} .

A tabela 5.11 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , realizados na ausência e presença do extrato da casca de laranja obtido pela extração por gradiente de polaridade (gp). Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com o extrato da casca de laranja gp 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. Este comportamento também foi visto com o extrato da casca de manga gp.

Tabela 5.11: Valores de Potencial de Corrosão em função da concentração do extrato da casca de laranja gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Concentração, ppm	Potencial de Corrosão, mVecs
0	-500
100	-480
200	-485
300	-488
400	-486
500	-489
600	-492
700	-495

A figura 5.12 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp. Conforme podemos observar, a presença desse extrato aumenta a resistência de polarização em todas as concentrações estudadas, sendo este efeito crescente com a concentração.

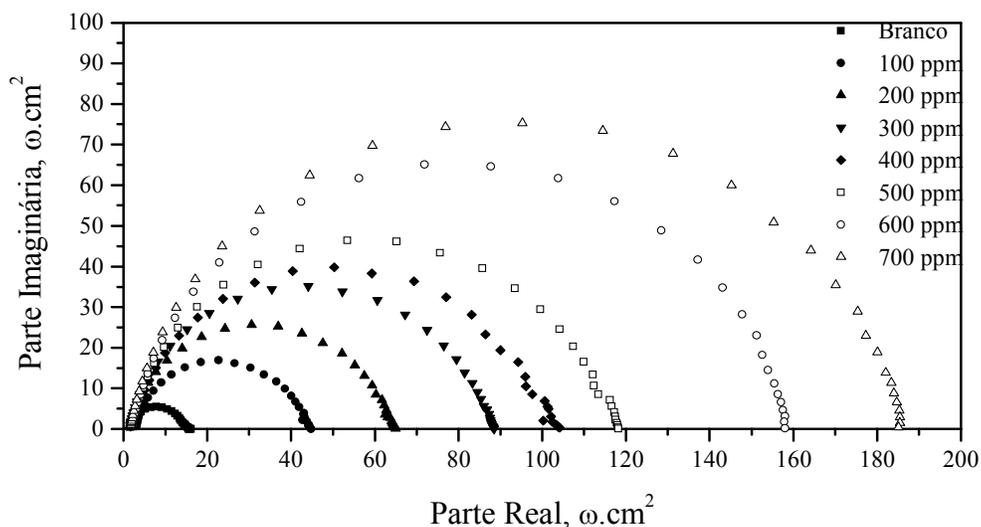


Figura 5.12: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp em diferentes concentrações.

Os valores de resistência de polarização em função da concentração dos extratos e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na tabela 5.12. Observa-se que as eficiências de inibição tiveram um aumento com a concentração do extrato, sendo mais significativa para a concentração de 700 ppm, com uma eficiência igual a 92, e a menor eficiência encontrada foi de 65% para a concentração de 100 ppm. No extrato de casca de laranja gp houve um decréscimo de 10 % na eficiência para a concentração de 400 ppm, enquanto que em menores concentrações do extrato, a eficiência de inibição é praticamente a mesma.

Tabela 5.12: Valores de resistência de polarização em função da concentração do extrato da casca de laranja gp, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Concentração, ppm	Resistência de polarização, $\Omega.cm^2$	Eficiência Inibidora, %
0	15,6	-
100	44,7	65
200	64,9	76
300	88,3	82
400	104,2	85
500	118,2	87
600	158,0	90
700	185,1	92

A figura 5.13 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp. Podemos observar que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica de forma bastante significativa com o aumento da concentração do extrato no meio corrosivo. Nas curvas de polarização anódica observa-se que esse efeito inibidor é mais pronunciado do que nas curvas catódicas.

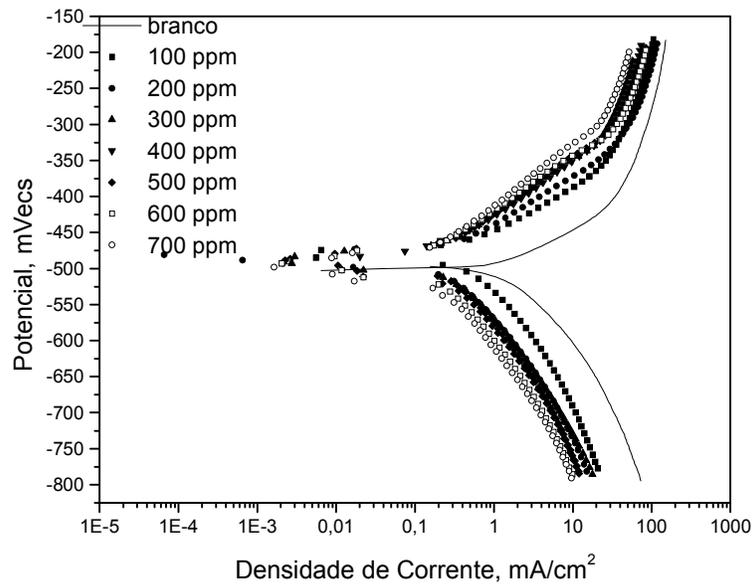


Figura 5.13: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato da casca de laranja gp em diferentes concentrações.

5.3 Relação entre a concentração com a eficiência de inibição de todos os extratos das cascas de frutas.

A figura 5.14 compara a concentração com a eficiência de inibição de todos os extratos de cascas de frutas analisados. Podemos observar que a menor eficiência foi de 56% para o extrato de casca de caju. Este extrato apresentou os menores valores de eficiência para toda faixa de concentração estudada. E o maior valor de eficiência encontrado nesse estudo foi de 95% para o extrato de casca de laranja. No extrato de casca de laranja obtido após o processo de extração por gradiente de polaridade a eficiência foi

praticamente a mesma até a concentração de 300 ppm quando comparada com o extrato obtido por infusão direta, a partir desse valor a eficiência é menor mesmo atingindo concentrações maiores.

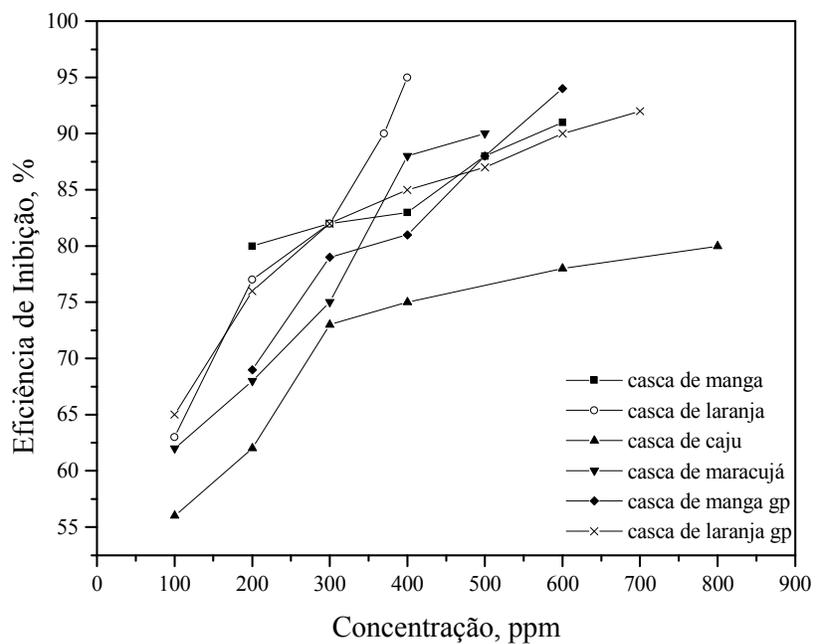


Figura 5.14: Eficiência de inibição versus concentração dos extratos das cascas de frutas.

5.4 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa foram feitos para todos os extratos estudados, visto que os seis tipos de extratos analisados apresentaram bons resultados nas medidas eletroquímicas de impedância eletroquímica e de curvas de polarização anódica e catódica. A concentração escolhida foi 400 ppm, pois a melhor eficiência de inibição encontrada (95%) foi nesta concentração, para o extrato da casca de laranja nos ensaios eletroquímicos neste meio corrosivo.

Na tabela 5.13, são apresentados os valores da Eficiência de Inibição obtidos nos ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de frutas citadas, bem como para o ensaio obtido na ausência destes.

Tabela 5.13: Eficiência de Inibição obtida a partir de ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de frutas, em diferentes tempos de imersão.

Análise	Eficiência de Inibição, %		
	1 hora	4 horas	24 horas
Branco	-----	-----	-----
Casca de Manga	67	80	96
Casca de Laranja	86	92	95
Casca de Caju	71	82	93
Casca de Maracujá	76	84	96
Casca de Manga GP	71	91	97
Casca de Laranja GP	81	91	95

Os resultados de perda de massa obtidos na ausência e presença de 400 ppm dos extratos das cascas de frutas citadas mostraram uma ótima eficiência confirmando os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas. Os melhores resultados de perda de massa foram encontrados para o tempo de 24h de imersão, com uma eficiência que variou de 93% a 97%. Podemos concluir que para esse tempo de imersão os extratos analisados apresentaram praticamente o mesmo efeito inibidor. Vale a pena destacar que não houve degradação dos extratos com o tempo, provavelmente devido à natureza ácida do meio corrosivo. No ensaio de perda de massa realizado em 1 hora de imersão o melhor resultado encontrado foi o do extrato de casca de laranja, 86%, mostrando a mesma tendência dos ensaios eletroquímicos que foram realizados após a estabilização do potencial de corrosão que ocorreu em aproximadamente meia hora.

Na tabela 5.14, são apresentados os valores de taxa de corrosão determinados a partir dos ensaios de perda de massa obtidos na ausência e presença dos extratos das cascas de frutas. Os valores de taxa de corrosão foram expressos em g/cm^2 .

Tabela 5.14: Ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de frutas obtidos em diferentes tempos de imersão, onde a perda de massa foi calculada em g/cm^2 .

Análise	Perda de massa, g/cm^2		
	1 hora	4 horas	24 horas
Branco	0,0021	0,0079	0,0418
Casca de Manga	0,0007	0,0016	0,0018
Casca de Laranja	0,0003	0,0006	0,0020
Casca de Caju	0,0006	0,0014	0,0031
Casca de Maracujá	0,0005	0,0013	0,0015
Casca de Manga GP	0,0006	0,0007	0,0011
Casca de Laranja GP	0,0004	0,0007	0,0019

Podemos observar através dos valores de perda de massa expressos em g/cm^2 que o meio contendo esses inibidores apresentou uma redução na taxa de corrosão de praticamente 10 vezes para os tempos de 1 e 24 horas de imersão do corpo-de-prova de aço-carbono.

A figura 5.15 mostra corpos-de-prova de aço-carbono 1020 utilizados no ensaio de perda de massa, estes foram imersos por 24 horas em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e na presença do extrato da casca de laranja gp. Nesta figura vemos nitidamente a diferença existente na superfície dos corpos-de-prova que foi comum para todos os extratos analisados para o tempo de imerso de 24 horas. Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios realizados na ausência de inibidor apresentaram uma camada negra sobre a superfície, enquanto os corpos-de-prova imersos no meio com inibidor apresentaram uma superfície limpa e fosca.

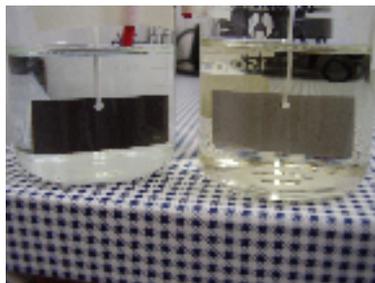


Figura 5.15: Ensaio de perda de massa, corpos-de-prova de aço-carbono 1020 imerso por 24 horas em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência (esquerda) e na presença do extrato da casca de laranja gp (direita).

Na tabela 5.15, são apresentados os valores de taxa de corrosão determinados a partir dos ensaios de perda de massa obtidos na ausência e presença dos extratos das cascas de frutas. Os valores de taxa de corrosão foram expressos em mpy, milésimo de polegada de penetração por ano.

Tabela 5.15: Ensaios de perda de massa para os extratos das cascas de frutas obtidos em diferentes tempos de imersão, onde a taxa de corrosão foi calculada em mpy.

Análise	Taxa de corrosão, mpy*		
	1 hora	4 horas	24 horas
Branco	921,8	866,9	764,5
Casca de Manga	307,3	175,6	32,9
Casca de Laranja	131,7	65,8	36,6
Casca de Caju	263,4	153,6	56,7
Casca de Maracujá	219,5	142,7	27,4
Casca de Manga GP	263,4	76,8	20,1
Casca de Laranja GP	175,6	76,8	34,7

* mpy: milésimo de polegada de penetração por ano

Os valores encontrados para a taxa de corrosão em mpy, mostraram que os corpos-de-prova de aço-carbono podem ter uma ótima proteção com a utilização desses inibidores naturais em relação ao meio isento de inibidor, aumentando, assim, a vida útil do material. Analisando o tempo de imersão de 24 horas vemos uma redução na taxa de corrosão em até 38 vezes quando comparamos com o extrato de casca da manga gp e de 13 vezes quando comparamos com o extrato da casca de caju.

Bouyanzer e colaboradores [59] mostraram que o óleo de poejo (*menta pulegium*) retarda a taxa de corrosão do aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Nos ensaios de perda de massa obteve-se uma eficiência de inibição máxima de 80% para uma concentração de 2,76 g L⁻¹, para um período de 6 horas de imersão dos corpos-de-prova. Esta concentração é bem superior a estudada no presente trabalho, cuja concentração máxima foi de 0,80 g L⁻¹ para o extrato da casca de caju.

Em outro trabalho, Bouyanzer e colaboradores [60] analisaram o efeito do eugenol (Eug) e do acetato de eugenol (AcEug) extraídos do cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) sobre a corrosão aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e constataram que estas substâncias reduziram a taxa de corrosão. O AcEug apresentou a melhor eficiência de inibição de 91% no ensaio de perda de massa para uma concentração de 0,1737 g L⁻¹, enquanto o Eug apresentou uma eficiência de 80% para a mesma concentração. Os corpos-de-prova receberam acabamento, em série decrescente, de abrasão com lixas d'água até 1200 mesh, e estes ficaram imersos durante 6 horas no meio de 1 mol L⁻¹ na presença e ausência de inibidor. Portanto, os ensaios de perda de massa com 4 horas de imersão utilizando os extratos das cascas de frutas como inibidor de corrosão, apresentados neste trabalho, seriam os mais adequados para comparação entre os dois estudos. Os resultados de EI obtidos na presença de 400 ppm dos extratos das cascas de frutas variaram de 80% (casca da manga) até 92% (casca de laranja), embora a concentração destes tenha sido de aproximadamente duas vezes maior. Mesmo assim, podemos dizer que os resultados obtidos com os extratos das cascas de frutas foram satisfatórios, visto que o estudo de Bouyanzer e colaboradores foi realizado com um tempo de imersão maior. Além disso, é

importante frisar que estamos comparando resultados obtidos com extratos de cascas de frutas com os de substâncias puras extraídas de extratos do cravo-da-índia.

Dessa forma, estes resultados de perda de massa obtidos para os extratos das cascas de manga, manga gp, laranja, laranja gp, caju e maracujá mostram que estes produtos naturais apresentam um efeito inibidor para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} bastante satisfatório, o que é muito relevante para a sua possível aplicação industrial.

5.5 FOTOS DA PERDA DE MASSA

Os corpos-de-prova fotografados apresentados nas figuras de 5.16 a 5.21 demonstram visualmente os resultados obtidos através dos ensaios de perda de massa. Podemos ver que os corpos-de-prova de aço-carbono apresentam uma rugosidade maior na ausência de inibidor para todos os tempos estudados. Os corpos-de-prova imersos em solução contendo inibidor apresentaram um pequeno aumento de rugosidade com o tempo de imersão no ensaio de perda de massa. Estas superfícies são caracterizadas por uma corrosão uniforme, que ocorre em menor grau na presença de inibidor.

a) Casca de manga

Na figura 5.16, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de manga, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

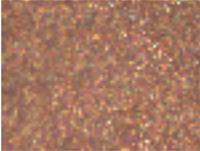
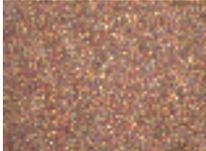
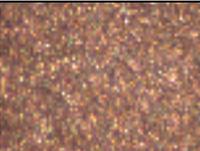
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.16: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato da casca de manga, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

b) Casca de laranja

Na figura 5.17, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de laranja, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

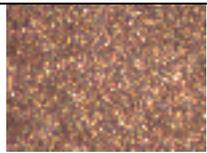
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.17: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato da casca de laranja, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

c) Casca de caju

Na figura 5.18, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de caju, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

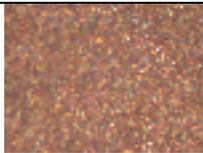
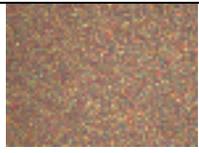
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.18: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato da casca de caju, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

d) Casca de maracujá

Na figura 5.19, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de maracujá, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

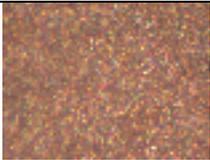
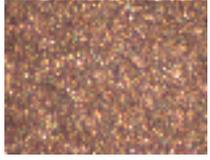
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.19: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato de casca de maracujá, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

e) Casca de manga gp

Na figura 5.20, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de manga gp, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

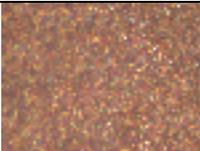
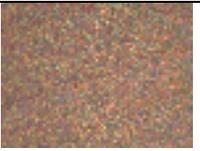
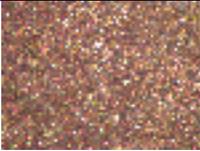
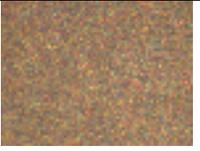
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.20: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato de casca de manga gp, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

f) Casca de laranja gp

Na figura 5.21, são apresentadas as fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e na presença do extrato da casca de laranja gp, para diferentes tempos de imersão, 1, 4 e 24 horas.

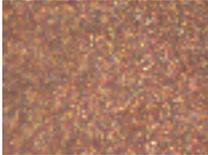
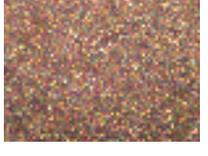
Tempo	Branco	Com inibidor
1 hora		
4 horas		
24 horas		

Figura 5.21: Fotos dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa na ausência e presença do extrato de casca de laranja gp, para diferentes tempos de imersão (aumento de 20 X).

5.6 MECANISMO PROPOSTO

A partir de todos os resultados obtidos neste trabalho com os extratos das cascas de frutas, é possível constatar o seguinte fenômeno:

- Em solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , foi visto que, em geral, o potencial de corrosão encontra-se próximo ao potencial observado na ausência de extrato; os diagramas de impedância eletroquímica, obtidos no potencial de corrosão, mostraram que a presença desses extratos leva a uma eficiência de inibição de, aproximadamente, 90% e as curvas de polarização mostraram que a ação inibidora ocorre tanto na polarização anódica quanto catódica.

O mecanismo proposto, então, considera o fenômeno de adsorção das moléculas presentes nos extratos que levaria a uma inibição tanto da dissolução metálica, quanto da reação catódica responsável pela corrosão neste meio, que é a redução dos íons $\text{H}^+(\text{aq})$ a hidrogênio molecular. A inibição por adsorção das moléculas orgânicas sobre a superfície metálica explicaria todos os resultados experimentais apresentados anteriormente: Ecorr próximo ao potencial do ensaio em branco e a forte inibição da polarização anódica e catódica. De forma geral, o mecanismo de inibição dos extratos de cascas de frutas pode ser interpretado como proveniente da interação entre substâncias presentes nesse extrato e o metal exposto, formando uma camada que age como barreira para a solução que aumentaria a proteção da superfície metálica.

A isoterma de Langmuir foi traçada visando descrever o processo de adsorção das moléculas presentes nos extratos, com o grau de recobrimento (θ) sendo calculado por $EI/100$ [6, 14, 27], onde a EI eficiência de inibição foi obtida pelos ensaios de impedância eletroquímica.

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. Na dedução da equação são utilizadas as seguintes aproximações:

1. A adsorção é monomolecular;
2. A superfície é completamente uniforme do ponto de vista energético;
3. Não existe interação entre as partículas adsorvidas;
4. A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

[61]

A adsorção de Langmuir obedece a seguinte equação:

$$C/\theta = C + 1/K$$

$$\text{onde } K = 1/55,55 \exp(-\Delta G^0_{\text{ads}}/RT)$$

C é a concentração do inibidor; θ representa o grau de recobrimento; K é a constante de equilíbrio da reação de adsorção; ΔG^0_{ads} é a energia livre padrão da reação de adsorção; R é a constante universal dos gases ideais (8,31 J/mol.K) e T é a temperatura absoluta. O valor de 55,5 refere-se à concentração da água em mol/L [6, 14, 27].

As isotermas de Langmuir para os extratos das cascas de laranja, laranja gp, manga, manga gp, caju e maracujá em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ podem ser vistas na figuras 5.22. Observa-se, para todos os extratos, uma excelente linearidade com coeficiente de correlação (R^2) em torno de 0,99 e um coeficiente angular muito próximo de um, o que confirma a ação inibidora pela adsorção das moléculas presentes nos extratos.

Assim, podemos concluir que a adsorção dos componentes dos extratos de casca de frutas sobre a superfície do aço-carbono obedeceu a Isoterma de Adsorção de Langmuir.

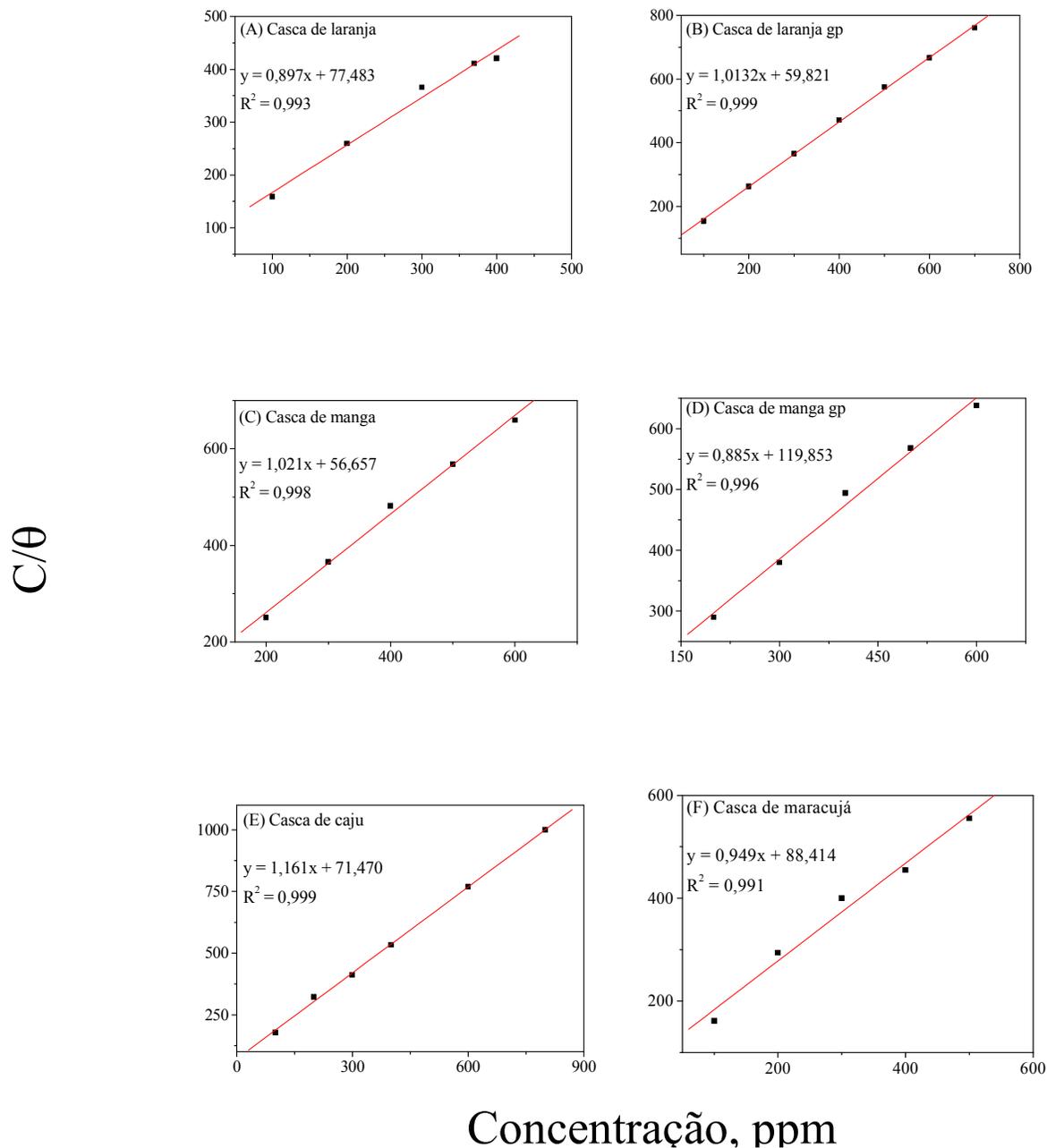


Figura 5.22: Isotermas de Langmuir para os extratos das cascas de laranja (A), laranja gp (B), manga (C), manga gp (D), caju (E) e maracujá (F) em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

A camada formada, de moléculas adsorvidas, isola a superfície metálica do meio agressivo, o que leva a uma diminuição da taxa de corrosão. Desta forma, no intuito de explorar melhor este estudo, foi necessário considerar uma determinada espécie presente nos extratos como a responsável pelo processo de adsorção. Com efeito, levantou-se na literatura as espécies mais abundantes nas diferentes cascas de frutas estudadas neste trabalho.

Ribeiro [62] avaliou o potencial antioxidante da casca, do caroço e da semente da manga Ubá e identificou e quantificou os principais flavonóis e xantonas presentes na casca e semente. O valor de mangiferina encontrado nesse estudo foi de 199,2 mg/kg de material seco. A mangiferina, um polifenol glicosídeo de xantona, tem despertado grande interesse por suas variadas propriedades farmacológicas, incluindo atividades antioxidante, antidiabética, antitumoral e antiviral. Baseado nestes dados e considerando-se a mangiferina como a espécie responsável pelo processo de adsorção, foi possível determinar a ΔG_{ads}^0 do extrato da casca de manga a partir da isoterma de Langmuir, que pode ser vista na figura 5.23.

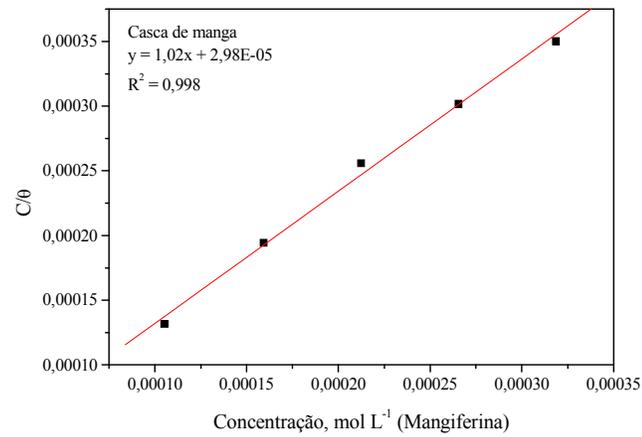


Figura 5.23: Isoterma de Adsorção do extrato de manga representado como mangiferina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Como o ácido ascórbico está provavelmente presente em grande quantidade no extrato da casca de caju o valor da concentração molar foi expressa em relação a ele, utilizando como base a concentração mencionada na tabela 3.1 que foi de 261 mg /100g. Baseado nestes dados e considerando-se o ácido ascórbico como a espécie responsável pelo processo de adsorção, foi possível determinar a ΔG_{ads}^0 do extrato da casca de caju a partir da isoterma de Langmuir, que pode ser vista na figura 5.24.

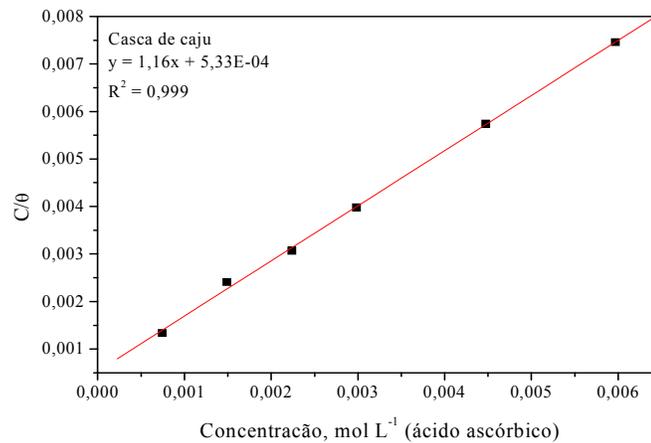


Figura 5.24: Isoterma de Adsorção do extrato de caju representado como ácido ascórbico sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Como a quercetina foi um dos antioxidantes encontrados na casca da laranja o valor da concentração do extrato foi expressa em relação a ela, cujo valor aproximado foi de 0,14 mg/g de material seco [36]. Baseado nestes dados e considerando-se a quercetina como a espécie responsável pelo processo de adsorção, foi possível determinar a ΔG^0_{ads} do extrato da casca de laranja a partir da isoterma de Langmuir, que pode ser vista na figura 5.25.

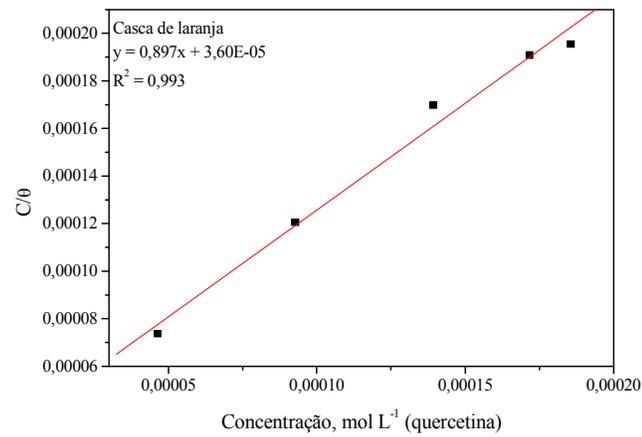


Figura 5.25: Isotherma de Adsorção do extrato de laranja representado como quercetina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Nas cascas de maracujá são encontradas as maiores concentrações de glicosídeos cianogênicos, sendo 80% dessas substâncias a prunasina [63-64]. Baseado nestes dados e considerando-se a prunasina como a espécie responsável pelo processo de adsorção, foi possível determinar a ΔG^0_{ads} do extrato de casca de manga a partir da isoterma de Langmuir, que pode ser vista na figura 5.26.

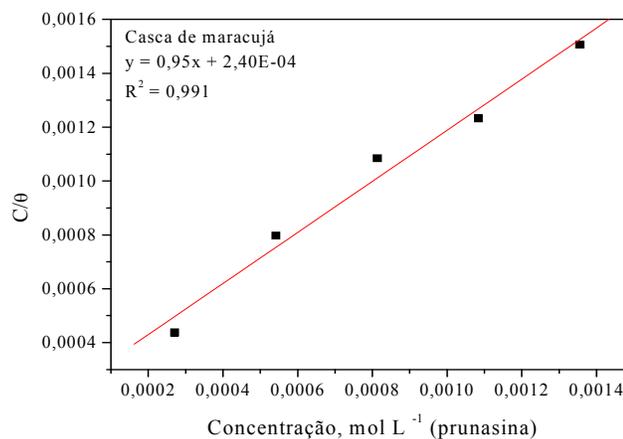


Figura 5.26: Isoterma de Adsorção do extrato de maracujá representado como prunasina sobre a superfície do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

A tabela 5.16 apresenta os valores calculados de ΔG°_{ads} para os extratos de casca de caju, maracujá, laranja e manga, considerando o ácido ascórbico, a prunasina, a quercetina e a mangiferina, respectivamente, como as espécies responsáveis pelo efeito inibidor.

Tabela 5.16: Valores calculados de ΔG°_{ads} para os diferentes extratos.

Inibidor	ΔG°_{ads} , kJ/mol
Casca de caju	-29
Casca de maracujá	-31
Casca de laranja	-35
Casca de manga	-36

Todos os processos de adsorção apresentam energia livre de adsorção ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) com valores negativos, fato este que indica um processo espontâneo na adsorção das espécies escolhidas para cada extrato das cascas de frutas sobre a superfície do aço-carbono. Os valores obtidos situam-se na faixa entre -20 kJ/mol e -40 kJ/mol, considerado limítrofe [15] entre um processo de adsorção física e um processo de adsorção química. El-Etre encontrou em seus estudos com produtos naturais valores para $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ na mesma faixa, sendo encontrado para o extrato de semente de Bisnaga o valor de -35 kJ/mol (calculado como khellin)[27], para o extrato de raiz de zallouh o valor de -31 kJ/mol (calculado como benzoato de ferutanol)[8] e para o extrato de folhas de oliveira o valor foi de -28 kJ/mol (calculado como hidroxitirosol)[14].

É importante destacar mais uma vez que este cálculo só foi possível arbitrando determinadas substâncias como responsáveis pelo processo de adsorção.

6 CONCLUSÃO

Os extratos de cascas de frutas mostraram ser possíveis inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. O melhor resultado de eficiência de inibição desses extratos, a partir da resistência de polarização, foi obtido para o extrato de casca de laranja, com uma eficiência igual a 95% para uma concentração de 400 ppm. A eficiência dos extratos de casca de manga, caju e maracujá foram 83%, 75% e 88%, respectivamente, para a mesma concentração citada anteriormente. A presença desses extratos aumentou significativamente o valor da resistência de polarização, sendo esse efeito crescente com a concentração.

Com relação ao potencial de corrosão, podemos verificar que, o potencial ficou próximo ao ensaio em branco, e os resultados das curvas de polarização mostraram inibição significativa tanto na polarização anódica quanto na catódica, tendo sido observado um efeito mais importante nas curvas de polarização anódica.

O mecanismo proposto considerou a adsorção das moléculas presentes nos extratos que, levaria a uma inibição tanto da dissolução metálica, quanto da reação catódica de redução dos íons H⁺(aq) a hidrogênio molecular. A inibição por adsorção das moléculas orgânicas sobre a superfície metálica explicaria os resultados experimentais apresentados tais como E_{corr} próximo ao potencial do ensaio em branco e a forte inibição da polarização anódica e catódica. A adsorção seguiu a isoterma de Langmuir com uma excelente correlação linear de, aproximadamente, 0,99 e um coeficiente angular muito próximo de um.

Por último, é importante ressaltar que, para afirmar com segurança a respeito da natureza química da molécula adsorvida em meio ácido, seria necessário um estudo mais aprofundado utilizando-se, para isso, técnicas de superfície, tais como a espectroscopia Raman *in situ*.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - MAINIER, F. B., LETA, F.R., 2001, Ensino de Corrosão e de Técnicas Anticorrosiva Compatíveis Com o Meio Ambiente. In: **XXIX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia. Cobenge**. Porto Alegre, RS.
- 2 - GENTIL, V., 1996, **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- 3- CÂNDIDO, L.C., 2006, **Avaliação Potenciométrica de Compostos Intermediários de Enxofre utilizados como Inibidores de Corrosão em Águas de Processo em Refinarias**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 4 – RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2008, “Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review”, **Materials Letters** 62, 113-116.
- 5 – VALEK, L., MARTINEZ, S., 2007, “Copper corrosion inhibitor by *Azadirachta indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid”, **Materials Letters** 61, pp. 148-151.
- 6 - EL-ETRE, A. Y., 2008, “Inhibition of C-steel Corrosion in Acidic Solution Using The Aqueous Extract of Zallouh Root”, **Materials Chemistry and Physics** 108, pp. 278-282.
- 7- FILHO, J.C.S., ARMELIN, M.J.A., DA SILVA, A.G., 1999, “Determinação da composição mineral de subprodutos agroindustriais utilizados na alimentação animal, pela técnica de ativação neutrônica.”, **Pesq. Agropec. bras.**, Brasília, v. 34, n. 2, pp. 235-241.

- 8- KLIEMANN, E., 2006, **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá Amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.
- 9- BRUSAMARELLO, V., BIANCHI, A. L., RIEDER, E. S., *et al.*, 2006, In: “Investigação e Comparação dos Principais Processos de Corrosão em Diferentes Subestações de Energia Elétrica do Estado do RS”. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, pp. 5821-5833, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 10- PANNONI, F., D., 2004, **Princípio da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio**. Volume 2, 2 ed., Perfis Gerdau açominas.
- 11- POURBAIX, M., 1987 **Lições de corrosão eletroquímica**. 3 ed., Bruxelas, CEBELCOR.
- 12- SOUZA, F. S., SPINELLI, A., 2002, “Resistência à corrosão do aço-carbono na presença de ácido cafeico”. In: **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ**. Poços de Caldas, MG.
- 13 - GOMES, A. W. M., 1999, **Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais tropicais**. Tese de D.Sc., UNICAMP. Campinas, SP, Brasil.
- 14- 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.
- 15- 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.

- 16- 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.
- 17- AMIN, M. A., EL-REHIM, S. S. A., EL-SHERBINI, E. E. F., *et al.*, 2007 , “The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid – Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies”, **Electrochimica Acta** 52, pp. 3588-3600.
- 18- QURAIISHI, M. A., FARAOOQI, I. H., SAINI, P. A., 1999, “Investigation of Some Green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems”, **Corrosion Science** Section, v. 55, n. 5.
- 19- SOUZA, E. A. de, 2007, **Avaliação de Inibidores de Corrosão para Sistemas de Resfriamento Industrial Operando com Ciclo Elevado de Concentração**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 20- FAROOQ, I. H., SAINI, P.A., QUARAISHI, M.A., 2000, “Recent Trends in Cooling Water Inhibitors”, **Corrosion 2000** – Paper N° 00332.
- 21- DARLING, D., RAKSHPAL, R., 1998, “Green chemistry to Corrosion and Scale Inhibitors”, **Corrosion 98** – Paper N° 207.
- 22- 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.
- 23- 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.

- 24- EL-ETRE A. Y., 2001, "Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin", **Corrosion Science** 43, pp.1031-1039.
- 25- EL-ETRE A. Y., 2003, "Inhibition of aluminum using *Opuntia* extract", **Corrosion Science** 45, pp. 2485-2495.
- 26- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWWY, Z. E., 2005, "Corrosion Inhibition of Metals Using *Lawsonia* Extract", **Corrosion Science** 47, pp. 385-395.
- 27- EL-ETRE A. Y., 2006, "Khillah Extract as Inhibitor for acid Corrosion of SX 316 Steel", **Applied Surface Science** 252, pp. 8521-8525.
- 29- FAROOQI, I. H., HUSSAIN, A., QURAIISHI, 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.
- 30- 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.
- 31- 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.
- 32- ABDEL-GABER, A. M., ABD-EL-NABEY, B. A., SIDAHMED, I. M., *et al.*, 2006, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion os steel in acidic media", **Corrosion Science** 48, pp. 2765-2779.
- 33- LI, Y., ZHAO, Q., BAORONG, H., 2005, "Berberine as a Natural source inhibitor for Mild Steel in 1 M H₂SO₄", **Applied Surface Science** 252, pp. 1245-1253.

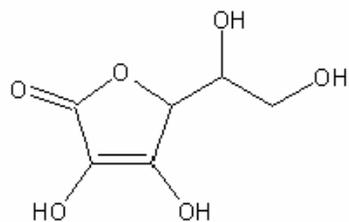
- 34- OKAFOR, P. C., IKPI, M. E., UWAH, I. E., *et al.*, 2008, "Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", **Corrosion Science** 50, pp.2310-2317.
- 35- RADOJCIC, I., BERKOVIC, K., KOVAC, S., *et al.*, 2008, "Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors", **Corrosion Science** 50, pp. 1498–1504.
- 36- 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.
- 37- DHAWAN, K., DHAWAN, S., SARMA, A., 2004, "Passiflora: a review update", **Journal of Ethnopharmacology** 94, pp.1- 23.
- 38- DA COSTA, J.M.C., FELIPE, E.M.F., MAIA, G.A., *et al.*, 2007, "Comparação dos parâmetros físico-químicos e químicos de pós alimentícios obtidos de resíduos de abacaxi", **Revista Ciência Agrônoma**, v 38, n 2, pp. 228-232.
- 39- DE OLIVEIRA, L.F., NASCIMENTO, M.R.F., BORGES, S.V., *et al.*, 2002, "Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. FLAVICARPA) para produção de doce em calda", **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v 22, n.3, pp. 259-262.
- 40- 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.
- 41- 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.

- 42- 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.
- 43- SILVA S. R., MERCADANTE A. Z., 2002. “Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa) in natura”, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.3.
- 44- CÓRDOVA K. V., GAMA T. M. T., WINTER C. M. G., *et al.*, 2005, E “Características físico-químicas da casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa Deg) obtida por secagem”, **Boletim CEPPA** 23, pp. 221-230.
- 45- PINHEIRO, E. R., 2007. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa): Otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.
- 46- DIAS, M. S. C., LIMA, L. C., CASTRO, M. V., *et al.*, 2005, “Controle da antracnose e qualidade de mangas (*Mangifera indica* L.) cv. Van Dyke, após tratamento hidrotérmico e químico”, **Ciênc. agrotec.**, v. 29, n. 2, pp. 289-295.
- 47- AJILA, C.M., NAIDU, K.A., BHAT, S.G., *et al.*, 2007, “Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract”, **Food Chemistry** 105, pp. 982 – 988.
- 48- BERARDINI, N., KNODLER, M., SCHIEBER, A., *et al.*, 2005, “Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics”, **Innovative Food Science and Emerging Technologies** 6, pp. 442 – 452.
- 49- GALVÃO, A. M. P., 2006, **Aproveitamento da fibra de caju (*Anacardium occidentale* L.) na formulação de um produto tipo hambúrguer**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, Brasil.

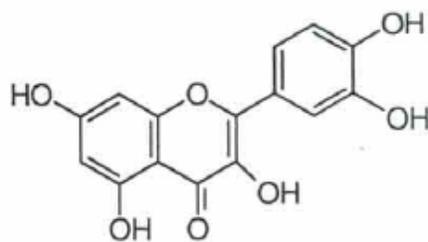
- 50- SIMÕES, A. N., MENEZES, J. B., ANDRADE, J. C., *et al.*, 2001, “Caracterização química de pedúnculos de caju CCP-76 em diferentes estádios de desenvolvimento”. *Caatinga*, Mossoró - RN, v. 14, pp. 75-78.
- 51- JACQUES, R. A., 2005, **Caracterização química da erva-mate (*Ilex paraguariense*): Aplicação 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.
- 52- ANDREO, D., JORGE, N., 2006, “Antioxidantes Naturais: Técnicas de Extração” **B. CEPPA**, Curitiba vol.24, p. 319-336.
- 53- 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.
- 54- 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.
- 55- WOLYNEC, S., 2003, **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo.
- 56- SILVA, F. G., TOMMASELLI, M. A. G., LIBORIO, J. B. L., *et al.*, 2004, “A Influência da umidade na análise de impedância eletroquímica em concreto”. In: **24º Congresso Brasileiro de Corrosão**, Copacabana, Rio de Janeiro.
- 57- MENEZES, D. D., 2007, **Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Aplicados pelas Técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional, em meio Cloreto**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- 58- ANÔNIMO, 1999, **ASTM G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA.
- 59- BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., MAJIDI, L., 2006, “Pennyroyal Oil from *Mentha Pulegium* as Corrosion Inhibitor for steel in 1M HCl”, **Materials Letters** 60, pp. 2840-2843.
- 60- CHAIEB, E., BOUYANZER, A., HAMMOUNT, B., *et al.*, 2005, “Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives”, **Applied Surface Science** 246, pp. 199-206.
- 61- SILVA, P. W. S., 2005, **Avaliação do processo de adsorção da microcistina-LR por carvão ativado**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.
- 62- RIBEIRO, S. M. R., 2006, **Caracterização e avaliação do potencial antioxidante de mangas (*Mangifera indica* L.) cultivadas no Estado de Minas Gerais**. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.
- 63- ZUCOLLOTO, S. M., 2005, **Estudo fitoquímico das folhas, frutos e raízes de *Passiflora edulis* forma *flavicarpa* Degener**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- 64- VILLAS BOAS, L. B., 2007, **Avaliação Estudo dos constituintes químicos ansiolíticos e sedativos *Passiflora actinia* Hook., PASSIFLORACEAE**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

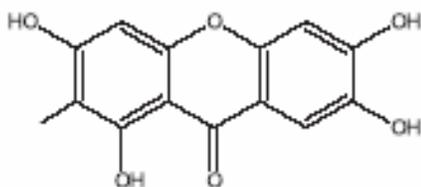
8. Apêndice: Estrutura química das substâncias encontradas em extratos naturais.



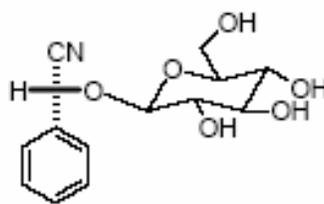
Ácido ascórbico



Quercetina



Mangiferina



Prunasina