

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Mariana Vieira Casanova Monteiro

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.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

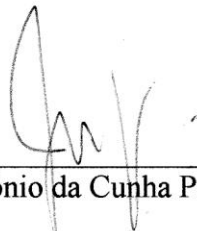
Rio de Janeiro
Dezembro de 2014

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA PARA
APLICAÇÃO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Mariana Vieira Casanova Monteiro

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.

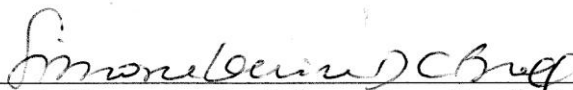
Examinada por:



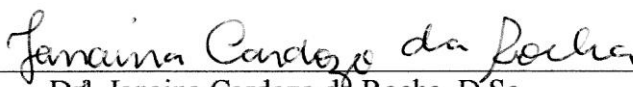
Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



Profª. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Profª. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.



Drª. Janaina Cardozo da Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2014

Monteiro, Mariana Vieira Casanova

Avaliação da estabilidade do extrato de bagaço de uva para aplicação como inibidor de corrosão./ Mariana Vieira Casanova Monteiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIII, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 61-73

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

*À minha maravilhosa mãe, Rose, minha fonte maior de conhecimento,
amizade, força e amor.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as bênçãos e por iluminar os meus caminhos;

Aos meus amados pais, Rose e Ricardo, por todo incentivo e amor incondicional, por estarem comigo em todos os momentos e por terem sido meus exemplos para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje;

Ao meu maravilhoso irmão, Rodrigo, por ser meu grande amigo e por estar sempre torcendo pela minha felicidade. E à minha avó, Aparecida, por toda dedicação desde a minha infância.

Ao meu querido namorado, Henrique, por me apoiar e por estar sempre comigo, me contagiando com sua alegria e amor;

Ao meu orientador, Professor José Antônio da C. Ponciano Gomes pelos importantes ensinamentos transmitidos ao longo do Mestrado e pela fundamental orientação, confiança e apoio para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa;

À pesquisadora Janaina Cardozo da Rocha por ter acreditado em mim desde a entrevista para a Iniciação Científica. Sua amizade, determinação, companheirismo e conhecimento foram cruciais para o meu desenvolvimento e para o deste trabalho;

Aos demais professores do PEMM/COPPE que ministraram as disciplinas que cursei no Mestrado: Prof. José Pontes, Prof. Luiz Carlos, Prof^a Isabel Margarit, Prof. Oscar Mattos e Prof^a Renata Simão, por terem contribuído para o meu aperfeiçoamento profissional neste Curso;

Aos amigos e colegas que cursaram as disciplinas do Mestrado comigo: pelos grupos de estudo, experimentos, relatórios, provas, e-mails com notas, compartilhamentos de resumos, aflições e risadas. Em especial, à Tatiana e ao Guilherme: sem eles certamente a jornada teria sido mais árdua e menos prazerosa.

À equipe do LabCorr, por toda simpatia e amizade. Especialmente à Camila, Samara, Érica, Lyzia e Caroline, por serem incansáveis em me ajudar, por todos os momentos bons e pelos angustiantes também. E ao Eduardo, por sua paciência e ajuda constantes;

À EMBRAPA pela amostra de extrato de bagaço de uva cedida. E aos pesquisadores Dr^a. Lourdes Cabral, Dr^a. Renata Tonon, Dr^a. Ana Paula Cruz, Dr^a. Flávia Gomes, Dr^a. Manuela Araujo e William Jr. pela colaboração, atenção e disponibilidade para realização das análises de composição;

Aos meus amigos e a todas as pessoas que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;

E à banca examinadora pelas contribuições a esta dissertação.

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

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Mariana Vieira Casanova Monteiro

Dezembro/2014

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A maioria dos compostos utilizados como inibidores de corrosão são produtos químicos sintéticos não biodegradáveis que podem ser perigosos para os seres vivos e o meio ambiente. Estudos realizados nos últimos anos mostram que diversos vegetais apresentam compostos com ação antioxidante que diminuem os efeitos da corrosão, atuando como inibidores naturais. O presente trabalho investigou a estabilidade do filme formado pelo extrato de bagaço de uva em aço carbono 1020 imerso em solução neutra que simula a composição da água dos sistemas de resfriamento industrial com elevado ciclo de concentração com 1050 ppm de cloreto, 450 ppm de íon cálcio e 160 ppm de íon bicarbonato e com pH 7,5. As avaliações foram realizadas por meio de técnicas eletroquímicas de curvas de polarização e de impedância eletroquímica e de ensaios gravimétricos. A presença do extrato aumentou o valor da resistência de polarização em todos os casos, mas esse efeito foi decrescente com a diminuição da concentração do extrato. O extrato apresentou boa estabilidade com o tempo de ensaio e a maior eficiência de inibição encontrada foi de 73% no ensaio de perda de massa com 2% do extrato. O extrato atuou como um inibidor misto, sendo mais efetivo no ramo anódico. Também foram realizadas análises de caracterização do extrato e das amostras retiradas das soluções nos diferentes tempos.

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

STABILITY EVALUATION OF GRAPE POMACE EXTRACT FOR APPLICATION AS CORROSION INHIBITOR

Mariana Vieira Casanova Monteiro

December/2014

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metalurgical and Material Engineering

Most of the compounds used as corrosion inhibitors are not biodegradable synthetic chemicals that can be hazardous for living beings and the environment. Research conducted in recent years show that many plants have compounds with antioxidant activity that reduce the effects of corrosion, acting as natural inhibitors. The present work investigated the stability of the film formed by grape pomace extract in carbon steel 1020 immersed in a neutral medium that simulates the water composition of industrial cooling systems with high concentration cycle with 1050 ppm of chloride, 450 ppm of calcium and 160 ppm of bicarbonate and pH 7.5. The evaluations were performed by electrochemical techniques of polarization curves and electrochemical impedance and gravimetric tests. The presence of the extract increased the value of polarization resistance in all cases, but this effect decreased with the decrease of the extract concentration. The extract showed good stability over time test and the highest inhibition efficiency was found to be 73% in weight loss test with 2% of the extract. The extract acted as a mixed inhibitor, being more effective in the anodic branch. Characterization analysis of the extract and samples taken from solutions at different times were also made.

ÍNDICE

1.	Introdução	1
2.	Objetivos.....	3
3.	Revisão Bibliográfica	3
3.1.	Corrosão.....	3
3.2.	Formas de corrosão	4
3.3.	Meios corrosivos.....	5
3.4.	Corrosão em meio ácido	5
3.5.	Corrosão em meio neutro.....	7
3.6.	Inibidores de corrosão.....	8
3.6.1.	Inibidores naturais	9
3.6.1.1.	Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em meio ácido	11
3.6.1.2.	Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em meio neutro	20
3.6.1.3.	Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em diferentes meios	23
3.6.1.4.	Inibidores naturais para outros materiais avaliados em diferentes meios	25
3.6.1.5.	Considerações acerca das pesquisas com inibidores verdes.....	28
3.7.	Material Vegetal	29
3.7.1.	Bagaço de uva.....	30
4.	Materiais e Métodos	31
4.1.	Obtenção do extrato	31
4.2.	Meio corrosivo	32
4.3.	Ensaio eletroquímico	32
4.4.	Análises das características do extrato.....	34
4.4.1.	Compostos fenólicos totais por Folin-Ciocalteu.....	35

4.4.2. Análise da atividade antioxidante.....	37
4.4.3. Identificação das antocianinas monoméricas por HPLC.....	39
4.5. Medidas de perda de massa.....	39
5. Resultados e Discussão.....	41
5.1. Caracterização do extrato.....	41
5.2. Resultados eletroquímicos com diferentes concentrações	42
5.3. Resultados eletroquímicos com diferentes tempos de imersão.....	45
5.4. Resultados dos ensaios de perda de massa	51
5.5. Resultados das análises de compostos fenólicos totais.....	52
5.6. Resultados das análises de atividade antioxidante.....	54
5.7. Resultados das análises para identificação das antocianinas monoméricas por HPLC.....	57
6. Conclusões.....	59
7. Sugestões para trabalhos futuros	60
8. Referências Bibliográficas.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1- Ilustração resumindo algumas características dos trabalhos analisados.	28
Figura 4.1- Foto do extrato hidroalcoólico do bagaço de uva.	32
Figura 4.2- Célula eletroquímica de três eletrodos.	33
Figura 4.3- Equipamento utilizado para a leitura dos ensaios eletroquímicos.	34
Figura 4.4- Processo de extração para quantificação dos compostos fenólicos totais. ..	35
Figura 4.5- Amostras em banho-maria em temperatura de 50 °C	36
Figura 4.6- Estante com os tubos de ensaio após o banho de gelo.	36
Figura 4.7- Amostras em triplicata para a análise da atividade antioxidante.	37
Figura 5.1- Espectro de FTIR do extrato de bagaço de uva.	41
Figura 5.2- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão na solução.	43
Figura 5.3- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24 horas de imersão na solução.	44
Figura 5.4- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva: após 24 horas de imersão.	45
Figura 5.5- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24 horas de imersão.	46
Figura 5.6- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 48 horas de imersão.	47

Figura 5.7- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 48 horas de imersão.....	47
Figura 5.8- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 72 horas de imersão.....	48
Figura 5.9- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 72 horas de imersão.....	49
Figura 5.10 - Diagramas de <i>Nyquist</i> obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24, 48 e 72 horas de imersão.	50
Figura 5.11- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24, 48 e 72 horas de imersão.	50
Figura 5.12 - Ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 na solução estudada, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva: com 0 horas e com 72 horas de imersão.	51
Figura 5.13- Cromatograma da amostra T _N	57
Figura 5.14- Cromatograma da amostra T ₀	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1- Totais fenólicos e atividade antioxidante para o extrato concentrado de bagaço uva.	42
Tabela 5.2- Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão na solução.	45
Tabela 5.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24, 48 e 72 horas de imersão na solução.	51
Tabela 5.4 - Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva depois de 72 horas de imersão.	51
Tabela 5.5- Quantidade de amostra pesada na primeira etapa da análise de fenólicos totais.	52
Tabela 5.6- Medidas de absorvância obtidas para as amostras em triplicata.	53
Tabela 5.7 - Fenólicos totais obtidos em cada amostra.	53
Tabela 5.8- Comparativo dos valores de totais fenólicos obtidos nas duas análises realizadas.	54
Tabela 5.9- Quantidade de amostra pesada na primeira etapa da análise de atividade antioxidante.	55
Tabela 5.10- Medidas de absorvância obtidas para as amostras em triplicata.	55
Tabela 5.11- Valores de atividade antioxidante obtidos em cada amostra.	56
Tabela 5.12- Quantificação dos tipos de antocianinas presentes na amostra T _N	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
E_{cor}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EI%	Eficiência de inibição
$f_{m\acute{a}x}$	Frequência máxima
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HEDP	ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
RPM	Rotações por minuto
TEAC	<i>Trolox Equivalent Antioxidant Capacity</i>
V	Volt
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Ω	Frequência angular
Ω	ohm

1. Introdução

O aço-carbono é uma das ligas mais importantes e frequentemente usadas em grandes aplicações industriais (EL-ETRE, 2008). Ele é utilizado em fabricação de linhas de tubos de petróleo, estações de bombeamento para produtos agrícolas e águas de irrigação (EL-ETRE, 2008, EL-ETRE & ABDALLAH, 2000). Considerando seu baixo custo e a amplitude do seu uso é de se esperar que o campo de exposição e deterioração do aço-carbono ocorra de maneira ampla (ROCHA, 2009). Problemas de corrosão podem surgir como resultado da interação desse material com diferentes meios, normalmente aquosos.

A água é muito usada industrialmente em sistemas de resfriamento ou de geração de vapor. Por isso, devem ser considerados os problemas de corrosão dos equipamentos, como trocadores ou permutadores de calor, e caldeiras, nos quais se processam as trocas térmicas (ROCHA, 2013). BELLO *et al.* (2010) afirmam que problemas de corrosão são a causa principal da degradação de sistemas de resfriamento de água constituídos, em sua maior parte, por aço-carbono.

Muito tem sido feito na tentativa de se diminuir os efeitos da corrosão sobre os materiais, já que o processo corrosivo acarreta uma série de problemas em diversos setores da economia (GENTIL, 2011), podendo custar bilhões de dólares por ano para a prevenção e reparos de manutenção (HUSSIM & KASSIM, 2011). A corrosão pode ser minimizada por meio de estratégias adequadas que reprimam, retardem ou eliminem as reações anódicas ou catódicas ou até mesmo ambas (RAJA & SETHURAMAN, 2008).

Dentre as diferentes formas de se controlar a corrosão metálica, o uso de inibidores é um dos os métodos mais utilizados, por ser um dos modos mais eficazes para prevenir a corrosão (HUSSIM & KASSIM, 2011, RAJA & SETHURAMAN, 2008, EL-ETRE *et al.*, 2005). Inibidores são compostos químicos específicos, orgânicos ou inorgânicos, normalmente utilizados em pequenas concentrações, de forma a proteger um metal na presença de um meio agressivo. Tais compostos, quando em concentrações e meios próprios, retardam ou previnem o desenvolvimento das reações responsáveis pela corrosão, mantendo a sua taxa em um mínimo e diminuindo, assim,

perdas econômicas devido à corrosão metálica (ROCHA, 2009, PEREIRA, 2009, EL-ETRE, 2007).

Infelizmente, a maioria dos compostos utilizados como inibidores são produtos químicos sintéticos não biodegradáveis que, mesmo com eficiência de inibição elevada, podem ser muito caros, além de perigosos para os seres vivos e para o meio ambiente, como alguns compostos orgânicos que contêm nitrogênio ou enxofre (PEREIRA, 2009, ROCHA *et al.*, 2010, EL-ETRE, 2008, EL-ETRE, 1998). Estes efeitos tóxicos levaram a busca de produtos mais ecológicos como agentes anticorrosivos, visando encontrar uma alternativa mais ambientalmente limpa (RAJA & SETHURAMAN, 2008, AMIN & IBRAHIM, 2010).

Visto isso, existe um crescente interesse no uso de produtos naturais, como extratos de folhas, cascas de frutas e sementes, para atuarem como inibidores de corrosão (VALEK & MARTINEZ, 2007). Os inibidores provenientes de extratos naturais são conhecidos como inibidores verdes, ecológicos ou ecologicamente amigáveis. EL-ETRE (2006a) ressalta que a utilização de tais compostos verdes soma-se aos esforços recentes para proteger o nosso planeta. Os extratos de plantas são vistos como uma fonte incrivelmente rica, sintetizados naturalmente e biodegradáveis na natureza. Os extratos de suas folhas, cascas, sementes, frutas e raízes têm sido relatados como eficazes inibidores de corrosão em diferentes ambientes agressivos (ROCHA *et al.*, 2010).

No Brasil, o processamento de produtos agrícolas gera uma grande quantidade de subprodutos oriundos do tratamento industrial (ROCHA, 2009). No caso da uva, o Brasil é o décimo primeiro maior produtor mundial. Dentre os efluentes e resíduos gerados, estima-se que o bagaço corresponda a 16% da uva processada e que cerca de 134 mil toneladas deste coproduto sejam geradas anualmente. O descarte desses resíduos promove graves impactos ambientais (CRUZ, 2013), além de inutilizar produtos que poderiam ser reaproveitados em outras atividades.

Somando-se a necessidade do aproveitamento de resíduos industriais com a demanda por inibidores de corrosão mais ambientalmente amigáveis, esse trabalho visa estudar a estabilidade da ação inibidora de extratos naturais de bagaço de uva na corrosão do aço-carbono 1020 em meio neutro.

2. Objetivos

- Investigar a estabilidade do efeito inibidor de extratos de bagaço de uva na corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de cloreto de sódio, utilizando técnicas gravimétricas e eletroquímicas;
- Avaliar a concentração ótima dos extratos de bagaço de uva em meio neutro, simulando águas de resfriamento industrial;
- Verificar a estabilidade dos filmes formados, na presença dos extratos, com o tempo de imersão (24, 48 e 72 horas);
- Estudar as características do extrato, por meio de medidas de potencial antioxidante (PA), totais fenólicos (TF) e Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Corrosão

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

Em relação à termodinâmica, a tendência para qualquer reação química ocorrer, incluindo a reação de um metal no ambiente, é medida pela variação da energia livre de Gibbs, ΔG . Quanto mais negativo o valor de ΔG , maior será a tendência de ocorrer a reação. Um ΔG muito negativo pode ou não ser acompanhado por uma alta taxa de corrosão. Isto é, a tendência para a corrosão não é uma medida de velocidade de reação (REVIE & UHLIG, 2008).

O processo da corrosão é geralmente eletroquímico. Uma combinação de dois condutores elétricos (eletrodos) imersos em um eletrólito é chamada de célula galvânica, que converte a energia química em energia elétrica. O eletrodo no qual ocorre a redução química é chamado catodo e o eletrodo no qual ocorre a oxidação química é denominado anodo. A corrosão de metais normalmente ocorre no anodo. Por convenção, a corrente flui pelo circuito metálico do eletrodo positivo para o eletrodo negativo. No eletrólito, a corrente é transportada por íons (cátions e ânions), sendo dependente da mobilidade e carga de cada íon (REVIE & UHLIG, 2008).

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 origens diversas e são tratadas de forma específica para os diferentes sistemas (ROCHA, 2013).

A corrosão do aço prejudica a segurança humana e aumenta os danos e custos com a reparação (CHEVALIER *et al.*, 2014). Um exemplo de problema frequente é o da corrosão do aço-carbono das linhas de tubulação em indústrias de petróleo. Os problemas de corrosão surgem nestas linhas de tubos devido à agressividade dos líquidos por eles transportados. Esses líquidos podem ser petróleo contendo água e enxofre, água altamente salina ou água do mar. De qualquer forma, a maioria dos compostos que passam por estas linhas contêm altas concentrações de cloreto e considerável quantidade de ânions sulfato (EL - ETRE & ABDALLAH , 2000).

Visto isso, estudos sobre a causa da corrosão, sua velocidade e mecanismos envolvidos, nos diferentes sistemas metal-meio ambiente, são determinantes para estender a vida útil dos equipamentos (RIEDER *et al.*, 2009).

3.2. Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque, as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. A caracterização segundo a morfologia auxilia bastante no

esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção (GENTIL, 2011).

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 pode ser estimada, já que a corrosão é uniforme (ROCHA, 2009).

3.3.Meios corrosivos

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

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser sintetizados em quatro grupos: corrosão em meios aquosos (90%); oxidação e corrosão quente (8%); corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%); sendo, entre os parênteses, indicada a incidência do respectivo tipo de corrosão, de forma estimada. Visto isso, percebe-se que a corrosão em meios aquosos é a mais comum, já que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. É importante ressaltar também que essa forma de corrosão é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).

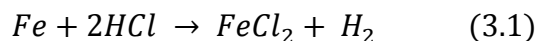
3.4.Corrosão em meio ácido

A corrosão de metais em meio ácido ocorre em vários processos industriais rotineiros, como por exemplo: na decapagem ácida, na limpeza química de caldeiras e em etapas da indústria petrolífera, como a estimulação ácida de reservatórios. No caso da decapagem ácida, soluções aquosas de ácidos são usadas para remover contaminantes de superfícies (carepa ou casca de laminação, produtos de corrosão, entre outros). Esse processo é utilizado porque uma superfície metálica destinada a receber

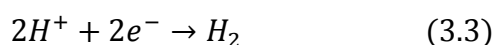
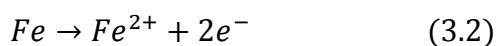
um tratamento qualquer de acabamento necessita sofrer processos de limpeza e preparo da superfície, já que a presença de óleos, graxas e de outros materiais gordurosos prejudica a aderência de revestimentos e pode acarretar o aparecimento de defeitos graves no mesmo (GENTIL, 2011).

Os procedimentos mais utilizados para a decapagem química do aço são por imersão em solução quente de ácido sulfúrico ou por imersão em solução fria de ácido clorídrico (ROCHA, 2009). Quando as camadas de óxidos presentes na carepa se solubilizam, o material metálico é exposto à ação do ácido. Isso resulta em vários inconvenientes, como: consumo excessivo do ácido; consumo do metal; arraste de vapores ácidos para a atmosfera, pelo hidrogênio desprendido; possibilidade de fragilização do metal e empoamento ocasionado pelo hidrogênio (GENTIL, 2011).

Processo semelhante ocorre na limpeza química de caldeiras, na qual se utiliza, geralmente, o ácido clorídrico para solubilizar as incrustações calcárias. Com a eliminação do carbonato de cálcio aderido nas paredes dos tubos, a reação do ácido com o metal pode ocorrer (GENTIL, 2011):



Também podem ser escritas as semirreações que acontecem na superfície, devido à corrosão do ferro, principal componente do aço carbono, em meio ácido:



A reação anódica (3.2) representa a corrosão do ferro metálico a uma forma oxidada. E na reação catódica (3.3) ocorre o consumo de íons H^+ da solução e a liberação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície metálica (ROCHA, 2013).

No caso da indústria petrolífera, um exemplo de procedimento é a estimulação ácida do reservatório de petróleo, utilizando, em geral, ácido clorídrico ou misturas de ácido clorídrico e fluorídrico, e visando aumentar a produtividade. Essa técnica de estimulação consiste na injeção da solução ácida na rocha, com a finalidade de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica. O ácido injetado deverá

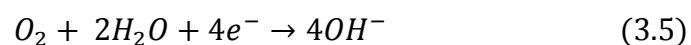
promover uma dissolução química da rocha proporcionando um aumento de sua porosidade e permeabilidade e, tendo como consequência, um novo e melhor caminho para o escoamento de óleo e gás da rocha para o poço (GENTIL, 2011, ELIAS, 2010).

Na tentativa de minimizar os problemas da corrosão causados pelo uso do ácido clorídrico, misturas de ácido acético, ácido fórmico e ácido fluorídrico estão sendo utilizadas para estimulação de rochas contendo silicatos. Outro modo de preservar as tubulações e equipamentos, neste e nos outros dois casos supracitados, é através do uso de inibidores de corrosão (GENTIL, 2011, ELIAS, 2010).

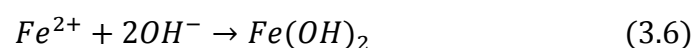
3.5. Corrosão em meio neutro

A corrosão dos metais também ocorre em processos industriais envolvendo ambientes com valores de pH próximos do neutro. Como exemplo, podem-se citar os sistemas de resfriamento industriais, que comumente utilizam a água como fluido para a troca térmica. Devido às preocupações ambientais, os sistemas de resfriamento industrial trabalham com regimes de ciclos de concentração da água. Isso diminui o número de purgas e o consumo da água tratada, mas aumenta a concentração de sais dissolvidos e impurezas. Os íons dissolvidos tornam a água ainda mais agressiva, do ponto de vista da corrosão, do que a água pura (SOUZA, 2007).

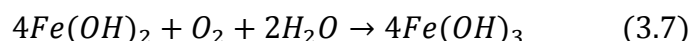
As reações que acontecem na superfície do ferro, causadas pela corrosão em meio neutro, podem ser mostradas por meio das seguintes reações químicas (SOUZA, 2007):



Os produtos das reações anódicas e catódicas podem interagir formando produtos de corrosão. O hidróxido ferroso pode ser formado então pela reação dos íons ferrosos com as hidroxilas:



O hidróxido ferroso sofre oxidação e forma hidróxido férrico que, sendo instável, acaba por se transformar em óxido de ferro hidratado:



Por isso, nos sistemas de água de resfriamento industrial, é comum o uso de substâncias específicas que ajam como inibidores de corrosão, visando evitar o desgaste do material e alguns efeitos prejudiciais às condições de operação (BUENO, 2008).

3.6. Inibidores de corrosão

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, desacelera as taxas de corrosão metálica (GENTIL, 2011). Além do aspecto da composição (orgânico ou inorgânico), um inibidor pode ser classificado tendo como critério o seu comportamento ou mecanismo de inibição. Assim, ele pode ser denominado inibidor anódico, catódico, misto ou de adsorção (CARDOSO, 2005).

Os inibidores anódicos têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. Eles podem promover a passivação do metal (agentes oxidantes), como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, ou podem promover a precipitação de uma camada insolúvel sobre a região anódica (formadores de camada), como, por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos.

Os inibidores catódicos atuam polarizando as regiões catódicas do metal, tendo como consequência a redução do fluxo de elétrons no metal e o deslocamento do potencial para valores mais negativos. Como exemplo, se tem os óxidos e sais de antimônio, arsênio, bismuto e hidróxido de zinco.

Já os inibidores mistos correspondem à combinação do uso de inibidores anódicos e catódicos, acarretando em um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica. E os inibidores de

adsorção são compostos orgânicos que contêm insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Como exemplo, há as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (CARDOSO, 2005).

A seleção de um inibidor deve considerar diversos fatores, incluindo: o meio de trabalho e suas características de concentração, temperatura e fluxo; presença de outras substâncias orgânicas ou inorgânicas e suas concentrações no meio; e o metal em contato com o meio. Além disso, para avaliar a eficiência de um inibidor é importante verificar a relação eficiência/concentração, já que a alta proteção utilizando baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada (ROCHA, 2013). Os inibidores, como já explicitado anteriormente, são utilizados em vários processos, sendo comuns em sistemas de produção de petróleo e gás, visando controlar a corrosão interna de estruturas de aço-carbono (RIVERA-GRAU *et al.*, 2012a), incluindo os sistemas de água de resfriamento (BELLO *et al.*, 2010).

3.6.1. Inibidores naturais

Muitos inibidores de corrosão sintéticos têm demonstrado boa atividade anticorrosiva (PEREIRA, 2009). A maioria dos sistemas de água de resfriamento industrial em refinarias, plantas de processamento químico, petroquímico e de fertilizantes utilizam água subterrânea para fins de resfriamento e fazem uso de inibidores como ATMP (ácido aminotrimetileno fosfônico) e HEDP (ácido 1-hidroxietilideno 1,1-difosfônico), juntamente com zinco. Entretanto, essa utilização já está sendo reavaliada por causa de suas propriedades cancerígenas. (SATHIYANATHAN *et al.*, 2005). KALAISELVI *et al.* (2010) afirmam que a maior parte dos produtos químicos utilizados como inibidores de corrosão são tóxicos para os organismos vivos, mesmo em pequenas concentrações.

Desde o final da década de 1980, a percepção dos riscos para a saúde com o uso de produtos sintéticos somada a mudanças na legislação visando à proteção ambiental

resultaram em um aumento da procura por inibidores ecológicos e naturais para o controle da corrosão (SATHIYANATHAN *et al.*, 2005; BELLO *et al.*, 2010). Por isso, a partir dessa época, a maioria dos estudos de inibidores de corrosão passou a ser focada no desenvolvimento de compostos "ambientalmente amigáveis". Este termo inclui formulações não tóxicas para os seres humanos, com baixo impacto ambiental e boa biodegradabilidade, mantendo a sua eficiência. Assim, desde a década de 1990, muitos trabalhos têm sido relacionados com a avaliação de compostos naturais como inibidores de corrosão, sendo que alguns aminoácidos, vitaminas, extratos de plantas e polímeros naturais solúveis foram testados em diversos meios (ácido, básico e neutro) (BELLO *et al.*, 2010; SHARMILA *et al.*, 2010).

Extratos aquosos das plantas contêm compostos fenólicos, proteínas, carboidratos, tiaminas, ácidos ascórbico e riboflavinas, sendo estes constituintes formados por nitrogênio e oxigênio. A adsorção ao metal torna-se possível por meio dos centros ativos destes átomos. Além disso, estes complexos podem causar o bloqueio dos microanodos e microcatodos que são gerados na superfície sob condições corrosivas, retardando, então, a dissolução do metal (ROCHA, 2009). Os compostos polifenólicos de plantas enquadram-se em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácido benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonoides, taninos e ligninas (TORRES, 2007). FAROOQI *et al.* (2000) afirma que os taninos e seus derivados, por exemplo, têm sido usados há algum tempo para proteger o aço contra a corrosão.

O desempenho desses inibidores naturais geralmente é avaliado por meio de medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização e impedância eletroquímica (ROCHA, 2009). Em relação ao custo, SHARMILA *et al.* (2010) defendem que as despesas para utilização de inibidores verdes são muito menores, se comparadas com as de inibidores orgânicos, considerando-se principalmente a grande quantidade de produtos químicos necessária para fabricação e o tempo de preparação desses inibidores sintéticos.

3.6.1.1. Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em meio ácido

Muitos produtos naturais já foram investigados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio ácido, sendo encontradas boas eficiências em vários casos. Uma das substâncias avaliadas como inibidor de corrosão do aço-carbono foi o alcaloide berberina, da planta *Coptis Chinensis*. O meio corrosivo utilizado por LI *et al.* (2005) foi H_2SO_4 1 mol L^{-1} . As curvas de polarização mostraram que a inibição ocorreu nos processos anódicos e catódicos utilizando-se concentrações de berberina maiores que $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Em concentrações mais baixas, apenas as reações catódicas foram reduzidas. Nas medidas de impedância visualizou-se que a resistência de polarização foi maior com o aumento da concentração do inibidor. Nos ensaios de perda de massa, a berberina apresentou uma eficiência de inibição de aproximadamente 98% para a concentração máxima estudada ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}).

ABDEL-GABER *et al.* (2006) estudaram os efeitos de extratos de Camomila (*Chamaemelum mixtum L.*), halfabar (*Cymbopogon proximus*), cominho preto (*Nigella sativa L.*) e feijão kidney (*Phaseolus vulgaris L.*) na corrosão do aço-carbono imerso em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . As técnicas utilizadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica, sendo que as curvas de polarização indicaram que os extratos se comportam como inibidores mistos. As melhores eficiências encontradas foram: 88,43% com 2,4 g L^{-1} de feijão, 90,5% com 2,52 g L^{-1} de halfabar ou 1,14 g L^{-1} de cominho e 92,97% com 7,56 g L^{-1} de camomila.

O pesquisador El-Etre vem desenvolvendo, desde 1998, seus estudos no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Benha, no Egito. Em um de seus trabalhos ele avaliou os extratos de folhas de oliveira (*Olea europaea L.*) na inibição da corrosão do aço-carbono em solução de HCl 2 mol L^{-1} . A eficiência de inibição encontrada foi de 91%, com 900 mg L^{-1} do extrato. As atividades antioxidante e anticorrosiva desse extrato foram relacionadas à presença de compostos fenólicos adsorvidos na superfície do aço-carbono (EL-ETRE, 2007). Ele também estudou a ação do extrato de raízes de zallouh (*Férula hermonis*) no mesmo meio. A eficiência do extrato das raízes de zallouh foi similar (93%) para a mesma concentração. Nesse caso, a substância benzoato de ferutanol foi apontada, pelo autor, como a responsável pela formação do filme (EL-ETRE, 2008).

A pimenta preta foi estudada como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} em temperaturas na faixa de 303-323 K. 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%. Essa ação inibidora provavelmente foi devida à presença de alcaloides, tais como a piperina, e, em menor escala, às presenças de amido, proteína e terpenoides, que podem sinergicamente contribuir na resistência de um filme protetor formado sobre a superfície metálica (RAJA & SETHURAMAN, 2008).

Os extratos de folhas, sementes e a combinação de folhas e sementes da planta *Phyllanthus amarus* foram testados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meios de ácidos clorídrico (2 mol L^{-1}) e sulfúrico (5 mol L^{-1}), utilizando as técnicas de perda de massa e evolução de hidrogênio. Comparando as eficiências máximas dos extratos analisados, observou-se que o extrato de folhas foi o que apresentou a maior EI%, seguido do extrato de folhas e sementes. As eficiências obtidas para os extratos de folhas foram 94,1% para o HCl e 88,6% para o H_2SO_4 , com uma concentração de 4,0 g L^{-1} de extrato (OKAFOR *et al.*, 2008).

ROCHA (2009) estudou extratos de cascas de quatro frutas obtidos por meio de infusão em água: laranja, manga, maracujá e caju. As análises foram feitas utilizando-se técnicas eletroquímicas de polarização e impedância e técnica de perda de massa. Os resultados mostraram que as cascas dessas frutas podem ser inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , já que a presença desses extratos aumentou significativamente o valor da resistência de polarização. Observou-se que o efeito de inibição foi crescente com a concentração e que o melhor resultado foi obtido para o extrato de casca de laranja, com uma eficiência igual a 95% para uma concentração de 400 ppm de extrato. Com a mesma concentração, a eficiência dos extratos de casca de maracujá, manga e caju foram 88%, 83% e 75%, respectivamente.

Óleo de alho e extratos da casca de alho foram estudados por PEREIRA (2009) visando verificar suas eficiências de inibição na corrosão de aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L^{-1} . Foi constatado, também, que o óleo e o extrato se comportaram como inibidores mistos. Nos experimentos utilizando o óleo de alho, a EI% atingiu um valor máximo de 98%, encontrado por meio de impedância

eletroquímica. Nos testes de perda de massa, a EI% alcançou valores de até 93%. Além disso, foram realizadas análises de Cromatografia Gasosa, que mostraram a presença de compostos organossulfurados, como o dissulfito de alila e 3-vinil-4-[H]-1,2-diitina, prováveis responsáveis pelo efeito inibidor. Já os extratos de casca de alho foram obtidos por infusão e por extração em aparelho de soxhlet. Utilizando uma concentração de 300 ppm dos extratos, a EI% observada por impedância eletroquímica foi de 97% (extrato obtido por infusão) e 92% (extrato obtido por aparelho de soxhlet), sendo que a EI% cresceu com o aumento da concentração do extrato. Nos ensaios de perda de massa, o extrato em aparelho de soxhlet apresentou efeito inibidor maior do que o extrato obtido por infusão.

UMOREN *et al.* (2009) estudaram a goma de uma planta nativa da África, *Raphia hookeri*, como inibidor de corrosão para aço-carbono em H_2SO_4 por meio de técnicas de perda de massa e de evolução de hidrogênio, variando a temperatura na faixa de 30-60 °C. A maior EI% obtida foi de 71,9%, com 0,5 g L^{-1} de extrato em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , a 30°C. Como esperado, as EI% em todas as concentrações estudadas diminuíram com o aumento da temperatura e aumentaram com a concentração, o que é sugestivo de mecanismo de adsorção física. Os autores apontam a adsorção dos componentes fitoquímicos do extrato na superfície do aço como sendo a causa para a inibição da corrosão, já que ocorre uma proteção da superfície do metal.

A eficiência de inibição do extrato das sementes da noz-vômica (*Strychnos nux-vomica*) na corrosão do aço-carbono em H_2SO_4 1 mol L^{-1} foi investigada por meio das técnicas de perda de massa (303-323 K), medidas eletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o inibidor atua de modo misto e que a EI% foi maior com o aumento da concentração do extrato e da temperatura. A EI% máxima obtida foi de 96,7%, com 25 ppm de extrato, a 323 K. Os autores justificam a brucina, um alcaloide, como o provável componente responsável pelo efeito anticorrosivo (RAJA & SETHURAMAN, 2009).

A eficiência do extrato de henna na corrosão do aço-carbono foi avaliada por pesquisadores de uma universidade do Irã. Eles investigaram o poder inibidor dos principais constituintes do extrato: lawsone, ácido gálico, α -D-glicose e ácido tânico. Os experimentos foram realizados utilizando o ácido clorídrico 1 mol L^{-1} como meio corrosivo e os resultados foram encontrados por meio de técnicas eletroquímicas e de

análise de superfície. Os autores constataram que a maior eficiência de inibição foi de 92,06%, obtida em concentração de 1,2 g L⁻¹ de extrato. Se considerados todos os componentes analisados, o aumento da eficiência de inibição ocorreu na seguinte ordem: lawsone > extrato de henna > ácido gálico > α-D-glicose > ácido tânico, mostrando que o principal componente responsável pela característica de inibição de corrosão do extrato de henna é, provavelmente, lawsone (2-hidroxi-1,4-naftoquinona). (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Extratos etanólico e aquoso do manjerição (*Ocimum gratissimum*) foram investigados por EDDY *et al.* (2010), em meio de H₂SO₄. A eficiência da inibição diminuiu com o aumento da temperatura e cresceu com o aumento da concentração do inibidor. Análises fitoquímicas mostraram que o extrato etanólico contém alcaloides, saponinas, taninos, flobataninos, antraquinona, esteroides, terpenoides, flavonoides e glicosídeos, enquanto o extrato aquoso contém todos os fitoquímicos listados, exceto saponina e antraquinona. Os autores atribuíram a inibição da corrosão ao efeito sinérgico das substâncias fitoquímicas com os aminoácidos constituintes de ambos os extratos.

Pesquisadores da Índia estudaram a inibição da corrosão do aço-carbono em soluções de ácido clorídrico e ácido sulfúrico pelo extrato aquoso de folhas da árvore-do-caril (*Murraya koenigii*), usando técnicas de perda de massa, impedância eletroquímica e polarização. Foram estudados os efeitos da temperatura, do tempo de imersão e da concentração do ácido sobre o comportamento da corrosão do aço-carbono. Os resultados obtidos por QURAISHI *et al.* (2010) mostraram que o extrato de folhas de *M. koenigii* pode servir como um inibidor eficaz da corrosão do aço-carbono em ácido clorídrico, pois, para uma concentração de 600 mg L⁻¹ de inibidor, as EI% encontradas foram de 97,02 % em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e 96,60% em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. A eficiência da inibição do extrato diminuiu ligeiramente com o aumento do tempo de imersão no intervalo de 3 a 24 horas. SHARMILA *et al.* (2010) verificaram que o extrato atuou como um inibidor misto, sendo a eficiência máxima de inibição igual a 84,6 %, com uma concentração de 4 % (v/v) de extrato em meio de HCl 1N.

HUSSIN & KASSIM (2011) avaliaram a inibição da corrosão do aço-carbono por meio de extratos da planta *Uncaria gambir*. A catequina, flavonoide presente em

abundância na planta, apresenta conhecida atividade antioxidante. O extrato foi preparado por meio de extração com acetato de etila e o meio utilizado foi o ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Verificou-se que a presença do extrato reduziu a taxa de corrosão neste meio e que o mesmo atuou como um inibidor misto. A concentração ótima de extrato encontrada foi 1000 ppm (EI= 97,25%) e a EI% diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de 30-60°C.

As características anticorrosivas das sementes de goiaba (*Psidium guajava*) foram avaliadas por KUMAR *et al.* (2011) em aço-carbono em meio de ácido clorídrico 5% (v/v). Foram utilizados, além das técnicas de perda de massa, impedância e polarização, os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de investigar os grupos funcionais responsáveis pela inibição. Concluiu-se que a adsorção provavelmente ocorreu devido ao par de elétrons isolados presentes nos heteroátomos do extrato. Os dados de perda de massa indicaram que a EI% torna-se maior com o aumento da concentração de inibidor e diminui à medida que a temperatura é elevada. O extrato apresentou boa eficiência na inibição da corrosão nessas condições, já que as técnicas eletroquímicas mostraram uma EI% de 97,54%, utilizando-se uma concentração de 10% de inibidor.

HUSSIN *et al.*, (2011) avaliaram a inibição na corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ utilizando extratos aquosos e de acetona-água de caules de uma planta trepadeira (*Tinospora crispa*), que tem como constituintes alguns flavonoides e alcaloides. A máxima eficiência de inibição foi alcançada com concentrações de 800 e 1000 ppm para o extrato aquoso e para o de acetona-água, respectivamente. As técnicas eletroquímicas mostraram que a EI% máxima foi na faixa de 70-80%. A polarização revelou que os extratos de *T. crispa* se comportam, predominantemente, como um inibidor anódico, diferentemente da maioria dos produtos verdes estudados.

LI *et al.* (2012a) constatarem o poder de inibição do extrato de folhas de uma planta popular na China: *Osmanthus fragran*, na corrosão do aço-carbono em ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. As técnicas utilizadas foram polarização, impedância eletroquímica, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O extrato agiu como um inibidor misto e foram encontradas eficiências superiores a 90% com uma concentração mínima de 0,204 g L⁻¹ do extrato, nas duas temperaturas estudadas: 25°C e 45°C.

O óleo essencial de partes aéreas do vegetal *Salvia aucheri* Boiss. var. *mesatlantica*, encontrado no Marrocos, foi testado como inibidor de corrosão para o aço-carbono em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, por meio de técnicas eletroquímicas e de perda de massa. Foi estudado o efeito da temperatura no intervalo de 303-343 K. O componente principal do óleo é a cânfora (49,59%). Os resultados mostraram que a eficiência de inibição aumentou com o teor de óleo, sendo a máxima de 86,12% com uma concentração de 2 g L^{-1} . Além disso, as curvas de polarização mostraram que o extrato age como um inibidor misto, mas com maior influência sobre as reações anódicas (ZNINI *et al.*, 2012).

BEHPOUR *et al.* (2012) estudaram os efeitos do extrato de cascas de *Punica granatum*, ricas em compostos fenólicos solúveis em água, e dos seus constituintes principais: ácido elágico e ácido tânico, como inibidores de corrosão de aço-carbono em meios de HCl 2 mol L^{-1} e H_2SO_4 1 mol L^{-1} . As eficiências de inibição encontradas foram ligeiramente maiores no meio de HCl em relação ao meio de H_2SO_4 . A maior EI% obtida foi 95,8%, utilizando-se 1 g L^{-1} do extrato de cascas de *P. granatum* em HCl . Os resultados obtidos a partir das medidas de perda de massa indicaram que a eficiência de inibição do ácido tânico é muito baixa: 35,0%, com $1,6 \text{ g L}^{-1}$ de extrato em meio de HCl .

Extratos das folhas e do caule da planta *Sida acuta* foram testados como inibidores de corrosão do aço-carbono imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na faixa de temperatura de 30-60°C. Também foi avaliado o efeito sinérgico de adicionar íon iodeto ao extrato. A EI% aumentou com a adição de íons iodeto, mas diminuiu com o aumento da temperatura. Os extratos das folhas obtiveram valores maiores de eficiência do que os do caule, tanto na ausência quanto na presença de íons iodeto, e isso pode ser atribuído à alta concentração de fitoquímicos nas folhas. A maior EI% encontrada foi de 91,97 com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ do extrato de folhas e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de KI, a 30 °C (EDUOK *et al.*, 2012).

A inibição da corrosão do aço-carbono em meios de HCl 1 mol L^{-1} e H_2SO_4 1 mol L^{-1} também pode ser realizada pela alga *Spirulina platensis*, segundo KAMAL & SETHURAMAN (2012). Os autores estudaram o efeito inibidor em diferentes temperaturas (30°C, 40°C e 50°C) pelos métodos de perda de massa e eletroquímicos. Os resultados mostraram que as eficiências de inibição foram maiores no meio de

H₂SO₄ do que no meio de HCl, sendo que a EI% cresceu com o aumento da concentração do inibidor e diminuiu com a temperatura.

Alguns trabalhos abordam a estabilidade do filme formado na superfície metálica, mostrando a perda de eficiência do inibidor com o tempo de imersão, mas sem utilizar técnicas analíticas para a avaliação. Entretanto, estabilidade e a integridade do extrato após a sua preparação não é muito discutida na literatura, mesmo sendo importante para uma futura comercialização do inibidor. Por isso, MONTEIRO (2012) estudou a estabilidade de prateleira de extratos de cascas de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck), sementes de mamão (*Carica papaya*) e folhas de repolho roxo (*Brassica oleracea var. capitata* L.). A avaliação foi realizada por meio de medidas de polarização e impedância eletroquímica efetuadas 1, 2 e 3 meses após o preparo do extrato. Os experimentos foram realizados em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ para verificar a inibição na corrosão do aço-carbono. Os extratos de cascas de laranja e de sementes de mamão, que foram liofilizados e guardados em dessecador, apresentaram boa estabilidade com o tempo, pois foram obtidas eficiências de inibição muito próximas. Entretanto, o extrato de folhas de repolho, que foi armazenado em estado líquido na geladeira, exibiu alta degradação, com uma queda significativa na eficiência de inibição.

A influência do extrato da erva de Santa Maria (*Chenopodium ambrosioides*) na inibição de corrosão do aço-carbono em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ foi avaliada por BAMMOU *et al.* (2014). Foram utilizadas técnicas de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que o extrato atuou como um inibidor catódico e que a eficiência de inibição aumentou com a concentração do inibidor e diminuiu com a temperatura (298-328 K), sendo a EI% máxima de 94%, com 4 g L⁻¹ de extrato, a 298 K.

A ação inibidora de extratos etanólicos de folhas, cascas e raízes de *Nauclea latifolia* na corrosão do aço-carbono imerso em H₂SO₄ foi estudada por meio de técnicas de perda de massa e de evolução de hidrogênio. A eficiência de inibição aumentou com a concentração do extrato, mas diminuiu com o aumento da temperatura (30-60 °C). Observando-se as EI% dos extratos nota-se a seguinte tendência: raízes > folhas > cascas, sendo a maior EI% igual a 94,26 % com 4,0 g/ L de extratos da raiz. A inibição foi devida à adsorção de fitoquímicos sobre a superfície do metal, bloqueando

assim os locais ativos de corrosão, destacando-se a presença de alcaloides no extrato proveniente da raiz (UWAH *et al.*, 2013).

RAJA *et al.* (2013) testaram os extratos de cascas e folhas da planta *Neolamarckia cadamba* e o alcaloide 3b-isodihidrocadambina (principal componente destes materiais vegetais) como inibidores para a corrosão do aço-carbono em HCl 1 mol L⁻¹. Foram utilizadas técnicas de polarização, impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia FTIR e modelagem molecular. Os resultados evidenciaram que os extratos brutos e o alcaloide puro reduziram a taxa de corrosão nas concentrações estudadas, apresentando todas as EI% acima de 80% para concentrações de 5 mg/L de extrato e uma EI% máxima de 91% com 5 mg/L do extrato de cascas.

O efeito da goma arábica na inibição da corrosão do aço API 5L X42 em HCl 1 mol L⁻¹ foi estudado por impedância eletroquímica e curvas de polarização. Os resultados mostraram que a goma é um bom inibidor, sendo que a eficiência máxima foi de 92 %, com 2 g/L de extrato. Os dados de polarização potencioestática indicaram que o extrato afetou catódica e anodicamente os processos, ou seja, atuou como um inibidor misto (BENTRAH *et al.*, 2013).

A madeira da árvore pau-rosa (*Aniba rosaeodora*) foi utilizada para a extração de alcaloides visando verificar a sua eficiência de inibição sobre a corrosão do aço-carbono em ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. As técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliar a inibição da corrosão foram curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. A polarização revelou que o extrato atuou como um inibidor misto e a sua eficiência de inibição aumentou com a concentração de inibidor. Estudos sobre os componentes fitoquímicos do extrato mostraram que ele contém o anibine como o principal alcaloide, sendo o responsável pelas propriedades de inibição da corrosão do extrato vegetal (CHEVALIER *et al.*, 2014).

ADEWUYI *et al.* (2014) sintetizaram o surfactante *succinyl amide gemini* a partir do óleo de semente da planta *Adenopus breviflorus*, para aplicá-lo como inibidor de corrosão do aço-carbono imerso em HCl 0,5 mol L⁻¹. O surfactante apresentou boa capacidade inibidora contra a corrosão, sendo que a eficiência aumentou com a

concentração e diminuiu com a temperatura (25 – 45 °C). A maior EI% obtida foi de 94,22%, com 160 mol L⁻¹ de inibidor, a 25°C.

Pesquisadores da Arábia Saudita analisaram extratos alcoólicos de oito plantas presentes no país: *Lycium shawii*, *Teucrium oliverianum*, *Ochradenus baccatus*, *Anvillea garcinii*, *Cassia italica*, *Artemisia sieberi*, *Carthamus tinctorius*, e *Tripleurospermum auriculatum*, a fim de verificar o seu efeito inibidor na corrosão do aço-carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas e constatou-se que todos os extratos vegetais inibiram a corrosão do aço-carbono em meio ácido, atuando como inibidores mistos. Entretanto, as plantas que apresentaram valores mais expressivos de eficiência foram: *A. sieberi*, *T. auriculatum*, *C. tinctorius*, *L. shawii*, e *O. baccatus*, apresentando eficiências na faixa de 85-91%, obtidas nos ensaios de polarização eletroquímica. Ademais, os extratos das plantas *A. sieberi*, *T. auriculatum* e *C. tinctorius* também foram avaliados com o tempo de imersão: 0, 24 e 48 horas após a imersão na solução. Foi observado que as EI% permaneceram quase inalteradas com o tempo sugerindo que os extratos são estáveis em meio de 0,5 mol L⁻¹ de HCl (AL-OTAIBI *et al.*, 2014).

O extrato da flor de calêndula (*Tagetes erecta*) foi estudado como inibidor de corrosão para o aço-carbono em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, por meio de técnicas gravimétricas, de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica. A flor de calêndula é usada comumente na Índia para fins de decoração, por seu baixíssimo custo. Entretanto, muitas vezes é descartada em grandes quantidades após o uso e, por isso, uma das motivações do trabalho foi investigar a possibilidade de recuperação e utilização bem sucedida destes resíduos naturais como inibidores de corrosão. Os resultados indicaram que a eficiência de inibição aumentou com a concentração, sendo que a maior eficiência obtida foi de 98,19%, com 1 g L⁻¹ de extrato (MOURYA, 2014).

O extrato da casca de melancia foi estudado por ODEWUNMI *et al.* (2014) como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, por meio de técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que o extrato atua como um inibidor misto e que as eficiências de inibição aumentaram com a concentração do extrato, sendo que as EI% máximas obtidas foram 80,71% e 79,90%, com 1,5 g L⁻¹ de extrato em HCl e 2,0 g L⁻¹ do extrato em H₂SO₄, respectivamente.

UMOREN *et al.* (2014) avaliaram os efeitos de um pó proveniente da fibra da casca do coco como inibidor da corrosão do aço-carbono em soluções de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Esse pó, composto de partículas marrons e esponjosas, é geralmente produzido em grande quantidade como um subproduto quando a casca do coco é processada para remoção das fibras longas. O pó corresponde a 70% do peso da casca e é uma rica fonte de ligninas e taninos. Foram realizadas extrações com etanol e acetona e utilizadas as técnicas de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a eficiência do extrato, na faixa de temperatura de 30-60 °C. Os resultados mostraram que a eficiência de inibição aumentou com a concentração, mas diminuiu com o aumento da temperatura, sendo sugestivo de um mecanismo de adsorção física. Além disso, os extratos se comportaram como inibidores mistos e o extrato etanólico apresentou uma eficiência de inibição maior do que o extrato com acetona, nas condições estudadas ($\text{EI}_{\text{etanólico}} = 75,4\%$ e $\text{EI}_{\text{acetona}} = 62,4\%$ com 0,5 g L^{-1} de extrato. Houve também a adição de KI para verificar o efeito sinérgico com os extratos naturais e as eficiências obtidas, com adição de 5×10^{-3} mol. L^{-1} de KI, foram: 97,6% e 97,8%, com os extratos etanólico e de acetona, respectivamente a 30 °C.

Além das referências citadas, podemos mencionar os estudos de inibidores naturais para aço-carbono em meio ácido a partir de cascas de abacate e manga e das folhas de repolho branco (GOMES, 1999), da planta *Hibiscus sabdariffa* (OGUZIE, 2008), de sementes de bananeira (EDDY *et al.*, 2008), de folhas da limeira ácida (SARATHA *et al.*, 2009) e da planta *Justicia gendarussa* (SATAPATHY *et al.*, 2009), do tremoço (ABDEL-GABER *et al.*, 2009), do vegetal *Lasianthera africana* (EDDY *et al.*, 2009), de folhas de *Dacryodis edulis* (OGUZIE *et al.*, 2010), da erva *Artemisia pallens* (KALAISELVI *et al.*, 2010, GARAI *et al.*, 2012), de folhas da *Guatteria ouregou* e de cascas da *Simira tinctoria* (LECANTE *et al.*, 2011), de folhas de tomilho (IBRAHIM *et al.*, 2012), de suco de damasco (YARO *et al.*, 2013) e de folhas de *Euphorbia falcata* (EL BRIBRI *et al.*, 2013).

3.6.1.2. Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em meio neutro

Alguns trabalhos mostraram a utilização de produtos naturais como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio neutro, visando à utilização em diversas operações

industriais, como as águas de resfriamento. FAROOQI *et al.* (1999) estudaram extratos de materiais vegetais denominados latifolia cordia e curcumina, verificando suas eficiências como inibidores de corrosão para aço-carbono em sistemas de resfriamento. Eles investigaram também a eficiência de inibição da corrosão desses compostos naturais misturados com um inibidor comercial, o HEDP, além de compararem com a eficiência do HEDP utilizado isoladamente. As eficiências de inibição encontradas foram: EI% = 99 % para o HEDP, EI% = 92% para a latifolia cordia e EI% = 65% para a curcumina. A mistura de HEDP com cordia latifolia resultou em aumento da eficiência de inibição, mas não houve efeito significativo ao se utilizar a mistura de HEDP com curcumina.

EL-ETRE & ABDALLAH (2000), estudaram o mel como inibidor de corrosão do aço-carbono em solução aquosa com alta salinidade (129.200 ppm de Cl^-). Neste estudo, foram apresentados os resultados dos ensaios de perda de massa e de curvas de polarização anódica e catódica. Observou-se que o percentual de eficiência de inibição (EI%) aumentou com o incremento da concentração e diminuiu com o tempo de imersão. A queda na eficiência de inibição com o tempo de imersão foi justificada pelo crescimento de fungos na solução. Por meio de polarização catódica, os autores verificaram uma eficiência de inibição de 86,8% utilizando-se 400 ppm de mel. Eles mostraram, portanto, que os componentes orgânicos existentes no mel apresentavam ação inibidora de corrosão do aço-carbono no meio estudado. Este meio é semelhante à água de formação proveniente de jazidas de petróleo, onde se encontram significativas concentrações de íons Cl^- , Br^- , SO_4^{-2} .

GONÇALVES & MELLO (2001) testaram a influência do ácido ascórbico puro na corrosão do aço-carbono, em meio neutro com Na_2SO_4 0,50 mol L^{-1} , utilizando soluções aeradas e desaeradas. Eles concluíram que a perda de massa foi 62% menor na presença de 2,0 mmol L^{-1} de ácido ascórbico, em comparação com o branco, depois de um tempo de imersão de 96 horas. Além disso, a interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo não foi afetada pela presença do oxigênio no meio.

Extratos das folhas da planta *Ricinus communis* foram testados como inibidores da corrosão do aço-carbono em solução contendo 100 ppm de NaCl, utilizando-se técnicas de perda de massa e eletroquímicas de polarização e impedância. A eficiência determinada pela perda de massa foi de 84%, na presença de 300 ppm do extrato, e a

polarização indicou que ele age como um inibidor anódico (SATHIYANATHAN *et al.*, 2005).

BUCHWEISHAIJA & MHINZI (2008) estudaram o efeito inibidor do exsudato da goma da planta *Acacia seyal* var. *seyal* na corrosão do aço-carbono em água potável, por meio de técnicas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. O estudo foi motivado pelo problema grave de corrosão de metais em ambientes úmidos em muitas indústrias e serviços públicos. O uso de inibidores é uma das melhores opções para amenizar o problema, embora a escolha de um inibidor de corrosão adequado para esses sistemas seja limitada devido aos critérios da água potável. A EI% foi maior do que 95% na concentração de 400 ppm de goma e a polarização potenciodinâmica mostrou que a goma se comporta predominantemente como um inibidor anódico.

Outras espécies da planta *Acacia* foram estudadas por BUCHWEISHAIJA (2009): *Acacia drepanolobium* e *Acacia senegal*, como inibidoras de corrosão do aço-carbono em água potável. As EI% máximas encontradas pela técnica de impedância eletroquímica, a 30°C, foram de 90,7 % e 99,7 %, para a *A. drepanolobium*, na concentração de 600 ppm, e *A. Senegal*, na concentração de 400 ppm, respectivamente. A eficiência manteve-se acima de 90 % para os dois extratos mesmo com o aumento na temperatura na faixa de 30-70°C.

BADIEA & MOHANA (2009) estudaram os efeitos de extratos de folhas de rabanete (*Raphanus sativus*) e cominho preto (*Cuminum cyminum*) como inibidores de corrosão do aço-carbono em água industrial (65156 ppm Cl⁻; 950 ppm Ca²⁺; 650 ppm SO₄⁻²; 450 ppm Mg²⁺; 61 ppm HCO₃⁻ e 18654 ppm Na⁺, com pH 6,9), utilizando uma faixa de temperatura de 30 - 80 °C e uma faixa de velocidade de 1,44-2,02 m/s. Foram utilizadas técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa. A eficiência de inibição tornou-se maior com o aumento da concentração, até um valor crítico, e da velocidade, mas diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura. As medidas de polarização indicaram que ambos os extratos agiram como inibidores anódicos, sendo que o cominho preto obteve melhores eficiências do que o rabanete: 78,58% e 74,04% com 1,5 g L⁻¹ de cominho e 3,88 g L⁻¹ de rabanete, respectivamente. O estudo foi feito visando à utilização dos

extratos na proteção de tubos permutadores de calor, caldeiras, tubos ou em águas para arrefecimento ou aquecimento de equipamentos.

Extratos de folhas do repolho roxo foram estudados por CARVALHO *et al.* (2010), demonstrando-se uma eficiência de inibição à corrosão do aço-carbono 1020 na faixa de 70,6 %, em meio contendo NaCl 3% (p/v) na presença de 0,7% em volume de extrato de repolho roxo. O mesmo extrato também foi estudado por ANDRADE *et al.*, (2011) em soluções contendo 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm de íons cloreto, com 0,7% (v/v) do extrato. Este trabalho mostrou uma razoável *performance* inibitiva sobre a corrosão no aço-carbono 1020 nessas condições.

O óleo de coco foi utilizado para modificar um inibidor comercial, hidroxietil-imidazolina, e foi comparado com o inibidor comercial puro na corrosão do aço-carbono em solução de NaCl 3%, a 50 ° C, na presença de CO₂. As análises foram realizadas por meio de polarização potenciodinâmica, resistência linear de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de ruído eletroquímico, utilizando 20 ppm de inibidor. Os resultados mostraram que, embora o inibidor comercial apresente uma eficiência muito maior, o inibidor modificado obteve boa eficiência de inibição, igual a 85% (RIVERA-GRAU *et al.*, 2012a). Os mesmos autores também estudaram o inibidor modificado de óleo de coco para o aço-carbono, em meio de NaCl 3% contendo H₂S, além de CO₂. Foi obtida uma eficiência de 97% utilizando-se 20 ppm do inibidor modificado (RIVERA-GRAU *et al.*, 2012b).

3.6.1.3. Inibidores naturais para o aço-carbono avaliados em diferentes meios

Determinados autores utilizam diversos meios para estudar um extrato, objetivando verificar a influência do pH na eficiência de inibição dos produtos. RAJENDRAN *et al.* (2005) utilizaram o extrato aquoso do açafrão em pó (*Curcuma longa* L.), cujo componente principal é a curcumina, visando controlar a corrosão do aço-carbono imerso em meio aquoso contendo 60 ppm de Cl⁻. Também foram verificados os efeitos da adição de íons Zn²⁺ na solução, do tempo de imersão, do pH e da adição de Na₂SO₄. Para 4 mL do extrato e pH neutro, as EI% foram 60%, 45%, 40% e 36% para 1, 3, 5 e 7 dias de imersão, respectivamente, mostrando que quanto maior o

tempo de imersão, menor a EI%. Com a adição de Zn (10 ppm), as eficiências encontradas foram maiores: 88%, 84%, 80% e 78% para 1, 3, 5 e 7 dias de imersão, respectivamente. Comparando-se o pH, com 4 mL de extrato e 3 dias de imersão, as EI% obtidas foram: 83%, 62%, 53%, 45%, 82%, 87% e 89%, para valores de pH iguais a 1, 3, 5, 7, 8, 10 e 12, respectivamente, mostrando que a EI% é menor em pH neutro. A adição de 250 ppm de Na₂SO₄ aumentou a EI% de 45% para 72%, em meio neutro com 4 mL de extrato e de 84% para 97% em meio neutro com a adição de 10 ppm de Zn²⁺.

TORRES (2007) estudou extratos aquosos de coentro e borra de café como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de NaCl com 70.000 ppm e em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Os extratos foram obtidos por dois métodos de extração: decocção e infusão. Os resultados de perda de massa em meio de HCl, na presença de 400 ppm dos extratos de borra de café e de 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 filme pode ser comprometida com o tempo. No seu estudo os extratos obtidos pelo método de decocção apresentaram melhores resultados em praticamente todos os ensaios realizados para os produtos naturais. Além disso, considerando as medidas de impedância eletroquímica, estes extratos mostraram maior estabilidade com o tempo de imersão.

HUSSIN & KASSIM (2010) avaliaram a inibição da corrosão do aço-carbono em soluções aquosas pelo extrato de acetato de etila de uma herbácea nativa do Sudeste Asiático, *Uncaria gambir*. O principal componente da *U. gambir* é o monômero *flavan*, que contém catequinas, epicatequinas e alcaloides. As catequinas são flavonoides encontrados principalmente em frutas e plantas, como folhas de chá, vinho e batatas. Para realizar os experimentos foram utilizadas as técnicas de perda de massa, polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Também foi avaliada a influência do pH (1, 3, 5, 7 e 9) na inibição. Os resultados obtidos mostram que o extrato age como um inibidor misto e que a maior EI%, cerca de 91%, foi encontrada com uma concentração de 150 ppm de extrato, em soluções com pH igual a 5.

ROCHA (2013) voltou a estudar, em sua tese de Doutorado, a influência dos extratos de casca de laranja, semente de mamão e bagaço de uva na corrosão do aço-carbono. Foram estudados os meios ácido, com uma solução de HCl 1 mol L⁻¹, e neutro, contendo 1050 ppm de cloreto, 450 ppm de íon cálcio e 160 ppm de íon bicarbonato e com pH 7,5. Esses estudos foram feitos por meio de técnicas eletroquímicas de curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica e por perda de massa. A eficiência dos extratos foi mais significativa em meio de ácido clorídrico, com eficiências superiores a 90% em 24 horas de imersão. Em meio neutro, o extrato concentrado de bagaço de uva e o infuso de casca de laranja tiveram as melhores eficiências de inibição nos ensaios de perda de massa em 72 horas de imersão, 75% e 60%, respectivamente.

3.6.1.4. Inibidores naturais para outros materiais avaliados em diferentes meios

Além dos trabalhos citados utilizando o aço-carbono, podemos observar estudos sobre a corrosão de outros materiais, como a corrosão do zinco utilizando suco de cebola (*Allium Cepa L*) como inibidor de corrosão em meio de HCl e NaCl (EL-ETRE, 2006b), extrato de *Aloe vera* como inibidor de corrosão em meio de HCl (ABIOLA & JAMES, 2010) e extrato etanólico da planta *Mansoa alliacea* como inibidor em meio de NaCl 3% (SUEDILE *et al.*, 2014).

A inibição da corrosão do estanho também foi estudada utilizando extratos de mel natural e suco de rabanete preto em soluções aquosa e de NaCl (RADOJČIĆ, 2008) e utilizando extratos de folhas de henna, de raiz de alcaçuz e de alfarroba em meio de NaHCO₃ 0,1M (EL-ETRE, 2009).

Utilizando o alumínio, EL-ETRE (2001) estudou a influência do extrato de baunilha (*Vanillin*) na corrosão deste material, no meio de HCl 5 mol L⁻¹, obtendo bons resultados. Depois, avaliou o uso de extrato de talos de figueira-da-Índia (*Opuntia*) como inibidor, em solução de HCl 2 mol L⁻¹ (EL-ETRE, 2003). Extratos de folhas de uma árvore nativa da região dos trópicos americanos (*Spondias mombin*) também foram avaliados por OBI-EGBEDI *et al.* (2012) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A maior EI%

encontrada utilizando-se apenas o extrato foi de 80,3 %, com concentração de 5% (v/v), à 30° C e com a adição de KI foi de 95,1%.

DENG & LI (2012a) verificaram o efeito de extratos de folhas de jasmims como inibidor de corrosão do alumínio em meio de HCl 1 mol L⁻¹. A EI% aumentou com a concentração do inibidor e diminuiu com a temperatura (20, 25, 30, 35°C) e a máxima eficiência encontrada foi 90%, com 1,0 g/L do extrato à 20°C. Eles também estudaram o efeito inibidor de extratos da folha de bambu (*Dendrocalamus brandisii* L.) para o alumínio em meios de HCl e H₃PO₄, por meio de técnicas de perda de massa polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Foram avaliados os efeitos da temperatura, tempo de imersão e concentração dos ácidos. Com os resultados, mostrou-se que o extrato foi um bom inibidor em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (EI% máxima: 91,3%) e um inibidor moderado em meio de H₃PO₄ 1 mol L⁻¹ (EI% máxima: 47,1%) (LI & DENG, 2012).

PRABHU & RAO (2013) estudaram as características de inibição da corrosão do alumínio com o extrato aquoso de sementes de coentro (*Coriandrum sativum* L.) em meio de H₃PO₄ 1 mol L⁻¹ por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. A máxima eficiência encontrada por meio de EIS foi de 72,75%, com 500 ppm de extrato à 30°C. Outro extrato estudado foi o proveniente do óleo essencial de louro (*Laurus nobilis* L.) na inibição da corrosão do alumínio puro e da liga de alumínio AA5754. Foi preparado um extrato etanólico 30% (v/v) que foi testado na solução de NaCl a 3% , por meio de técnicas de polarização potenciodinâmica e linear (HALAMBEK *et al.*, 2013).

Para inibir a corrosão do aço SX 316 em solução de HCl 2M, EL-ETRE (2006a) testou o efeito inibidor do extrato de sementes de bisnaga (*Ammi visnaga*), obtendo ótimos resultados. O aço CRS foi utilizado na investigação da inibição da corrosão por extratos de folhas de jasmims em meio de HCl 1 mol L⁻¹, apresentando bons resultados (LI *et al.*, 2010). DENG & LI (2012b) estudaram extratos de folhas de Ginkgo como inibidores de corrosão em meios de HCl 1 mol L⁻¹ e de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

LI *et al.* (2012b) avaliaram o efeito inibidor do extrato de folhas de bambu na corrosão do aço CRS em meios de ácido clorídrico e sulfúrico. O extrato de bambu, obtido por meio de extração hidroalcoólica com solução de etanol 80% (v/v), contém

flavonoides e aminoácidos formados por átomos de oxigênio e nitrogênio em grupos funcionais: O-H, C = O, C-O, N-H e átomos de oxigênio em anéis heterocíclicos. LI *et al.* (2014) voltaram a estudar o bambu e os efeitos sinérgicos dos principais compostos (rutina e orientin) e do íon iodeto na inibição da corrosão do aço laminado a frio (CRS) em H_3PO_4 0,1 mol L^{-1} , na faixa de temperatura de 25-60 °C. A sequência da eficiência de inibição foi: folhas de bambu > rutina > orientin, sendo que a adição de iodeto melhorou significativamente o desempenho de inibição, produzindo forte efeito sinérgico.

O cobre, frequentemente usado em diferentes aplicações industriais, também possui muitos estudos voltados para a inibição de sua corrosão. Portanto, EL-ETRE (1998) estudou por meio de técnica de perda de massa e de polarização potencioestática o efeito inibidor do mel natural, em soluções aquosas, de pH neutro, na corrosão de cobre. As medidas foram realizadas após 4, 12 e 30 dias de imersão. O mel mostrou-se um bom inibidor no meio utilizado por ele, com 0,5 mol L^{-1} de NaCl, principalmente utilizando-se 1000 ppm do inibidor e no tempo de 4 horas após a imersão (EI% =89%). Entretanto, a eficiência de inibição apresentou uma significativa queda com o tempo de imersão, justificada pelo autor pelo crescimento de micro-organismos durante a realização do ensaio.

Além disso, VALEK & MARTINEZ (2007) estudaram a corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} utilizando extratos de folhas de margosa como inibidor de corrosão. JÚNIOR *et al.* (2011) estudaram o efeito inibidor do extrato do “limãozinho” (*Zanthoxylum syncarpum*) na corrosão do cobre em meio de ácido clorídrico e SOUZA *et al.* (2012) avaliaram os efeitos da cafeína na inibição da corrosão do cobre em soluções aeradas de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Foram utilizadas técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e experimentos de fluorescência. A máxima EI% encontrada foi de 72%, com 10 mmol L^{-1} de extrato.

O alcaçuz egípcio também foi investigado como inibidor natural para o cobre em soluções de HCl 0,1 mol. L^{-1} , por meio de técnicas eletroquímicas de impedância e polarização. As variáveis avaliadas foram concentração do extrato (2%, 4%, 6% e 8% v/v), temperatura e concentração da solução de etanol para extração (10%, 30%, 50%,

70% e 90% v/v). A eficiência de inibição aumentou com a concentração e diminuiu com o aumento da temperatura, sendo que a maior eficiência encontrada na impedância eletroquímica foi de 81,22%, com 8% v/v de extrato obtido na extração com solução de etanol 30% v/v, a 25 °C (DEYAB, 2014).

3.6.1.5. Considerações acerca das pesquisas com inibidores verdes

É possível notar, pelos itens anteriores, que os estudos com inibidores naturais abordam principalmente a corrosão em meio ácido. Portanto, embora exista atualmente uma grande preocupação em minimizar a utilização de produtos tóxicos e não compatíveis com o meio ambiente visando reduzir os impactos ambientais, há poucas pesquisas relatando o comportamento de inibidores verdes em ambientes neutros em comparação com as realizadas em meio ácido (BELLO *et al.*, 2010). A Figura 3.2 ilustra o quantitativo de estudos verificados para o presente trabalho, além do material e meio investigados. Também é importante destacar que poucos estudos utilizam compostos obtidos a partir de rejeitos como inibidores de corrosão e muitos dos inibidores verdes estudados já são utilizados com outras finalidades.

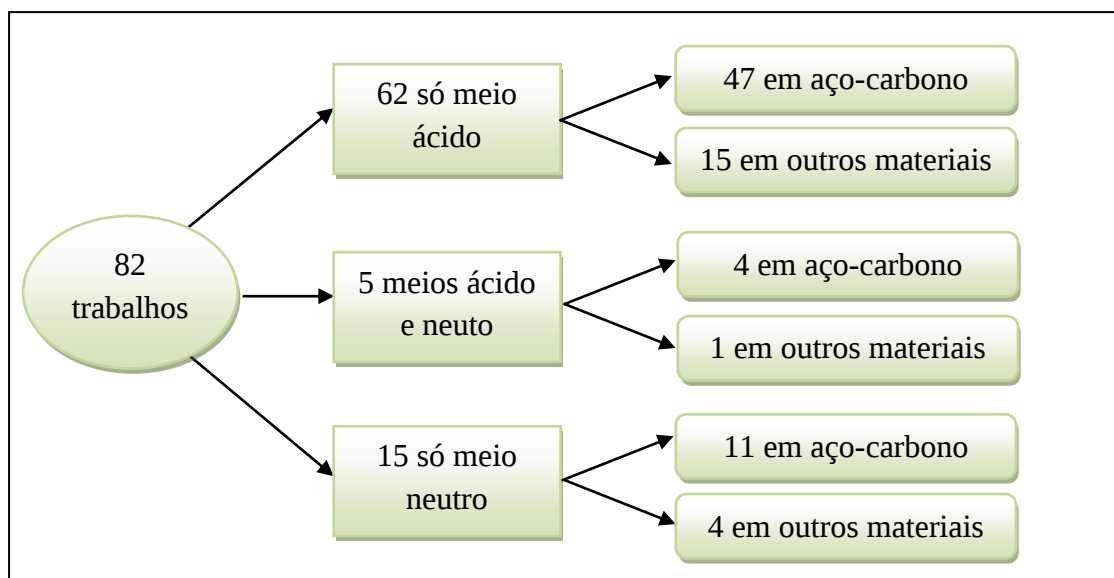


Figura 3.1- Ilustração resumindo algumas características dos trabalhos analisados.

3.7. Material Vegetal

Como já mencionado anteriormente, os compostos fenólicos e os alcaloides são encontrados em vegetais, sendo que esses dois grupos de substâncias são, diversas vezes, apontados como responsáveis pela eficiência de inibição promovida pelos extratos naturais. Visto isso, faz-se importante definir e explicitar as características dessas substâncias. São três os principais grupos de compostos produzidos no metabolismo secundário das plantas, a saber: terpenos, compostos fenólicos e alcaloides (CRUZ, 2013)

Os alcaloides são compostos nitrogenados farmacologicamente ativos que podem ser encontrados em todas as partes da planta, como raízes, caules, folhas, flores, frutos e sementes. Embora todos os alcaloides naturais sejam provenientes de plantas, nem todas as plantas produzem alcaloides (KUTCHAN, 1995; KUMAR *et al.*, 2009). A pimenta preta, o manjeriço e a madeira da árvore de pau-rosa são exemplos de vegetais que possuem alcaloides e que foram avaliados quanto à eficiência inibidora da corrosão (RAJA & SETHURAMAN, 2008; EDDY *et al.*, 2010; CHEVALIER *et al.*, 2014).

Os compostos fenólicos são estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos, nas formas simples ou de polímeros, que os confere o poder antioxidante (ANGELO & JORGE, 2007). Eles podem ser classificados, em função da estrutura química, em duas classes: flavonoides e não flavonoides; e estas duas classes dividem-se em várias subclasses. As uvas são consideradas uma das maiores fontes de compostos fenólicos quando comparadas a outras frutas e vegetais. As principais subclasses dos flavonoides presentes nesse produto natural são: flavanois (catequina, epicatequina e epigallocatequina), flavonois (caempferol, quercetina e miricetina), e antocianinas; e as principais subclasses dos não flavonoides presentes são: ácidos fenólicos, hidroxibenzóicos e hidrocínâmicos, além de taninos, estilbenos, cumarinas, lignanas e neolignanas. Em uvas tintas, as antocianinas constituem a maior porcentagem de compostos fenólicos encontrados (ABE *et al.*, 2007; GARRIDO & BORGES, 2013).

3.7.1. Bagaço de uva

A uva é uma das frutas mais cultivadas no mundo. Dentre as cultivares brancas tem-se a *Chardonnay*, *Moscato Branco*, *Moscato Canelli*, *Proseco*, *Riesling Itálico* e dentre as tintas, a *Pinot Noir*, *Cabernet Sauvignon*, *Cabernet Franc*, *Merlot*, entre outras (CRUZ, 2013). Segundo levantamento feito por MELLO (2013), a produção de uva no país em 2012 foi de cerca de 1,455 milhão de toneladas, estimando-se que mais de 830 mil toneladas sejam destinadas ao processamento (vinho, suco e derivados).

Vinificação pode ser definida como o conjunto de procedimentos e processos empregados para a transformação da uva madura em vinho, englobando as fases de fermentação e estabilização. A fermentação é a transformação dos açúcares da uva dissolvidos no mosto em álcool etílico e subprodutos (GUERRA *et al.*, 2009) e é nesta etapa que ocorre a principal diferença entre os processos de vinificação em tinto e em branco. Na vinificação em tinto, as bagas esmagadas seguem com o mosto para a fermentação, enquanto que na vinificação em branco, o bagaço é removido logo após o processo de esmagamento (CRUZ, 2013).

Os subprodutos da vinificação são o bagaço, as grainhas, o folhelho, o engaço, as borras e o sarro. Para produzir 100 litros de vinho branco obtêm-se 31,17 quilos de subprodutos e 25 quilos para o mesmo volume de vinho tinto (SILVA, 2003).

O bagaço, principal subproduto da vinificação, contém cascas, sementes e engaço, podendo ou não conter etanol. Ele é constituído por compostos com atividade antioxidante, fibras, proteínas e alguns ácidos graxos, tornando-o interessante pela potencialidade de gerar produtos inovadores e funcionais. Isto, além de diminuir os impactos ambientais, pode agregar valor a este coproduto (CRUZ, 2013). Para a produção de 100 litros de vinho, gera-se 17 quilos de bagaço na vinificação em branco e 13,5 quilos na vinificação em tinto (SILVA, 2003).

Tradicionalmente, no Brasil, o bagaço é aproveitado como fertilizante nas lavouras e ingrediente de ração animal. Contudo, esta aplicação tem suas limitações decorrentes da composição química rica em taninos, o que o torna antinutricional. Desta forma, estudos nesta área vêm sendo realizados visando propor novas aplicações para este resíduo (CRUZ, 2013).

Pesquisadores têm avaliado a utilização de bagaço de uva como fonte para combustíveis renováveis, por apresentarem matéria orgânica com alto poder energético, além de sua aplicabilidade nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Na verdade, a maioria dos estudos com o bagaço de uva visa à recuperação dos compostos fenólicos, devido às suas possíveis propriedades biológicas e tecnológicas como ingredientes funcionais, aditivos naturais, dentre outras, as quais em sua maioria estão associadas à atividade antioxidante (CRUZ, 2013). Baseado na atividade antioxidante desse resíduo é possível inferir que sua aplicação como inibidor natural de corrosão é promissora.

4. Materiais e Métodos

4.1. Obtenção do extrato

O extrato da uva utilizado no presente trabalho foi obtido a partir do bagaço de vinho branco proveniente da vinificação em branco da uva tinta *Pinot noir*, oriundo da Vinícola Aurora de Bento Gonçalves no estado do Rio Grande do Sul. O bagaço foi previamente reidratado em água destilada, com uma razão sólido:líquido de 2:1, por uma hora, a 30°C. A extração dos compostos bioativos foi conduzida por 120 minutos, sob agitação mecânica de 48 rpm e temperatura controlada de 50°C em tacho encamisado, utilizando-se uma solução aquosa com 30% de etanol e com o pH ajustado para 3,8 com ácido cítrico na proporção de 9:1. Depois, foi realizada a separação das frações em centrífuga de cestos com rotação de 37,5g, tendo como meio filtrante uma malha de nylon de 150 µm. O extrato, então, foi concentrado em sistema piloto de nanofiltração até atingir um fator de concentração volumétrica igual a 12. Após, o extrato foi mantido armazenado em congelador até o momento da realização das análises.

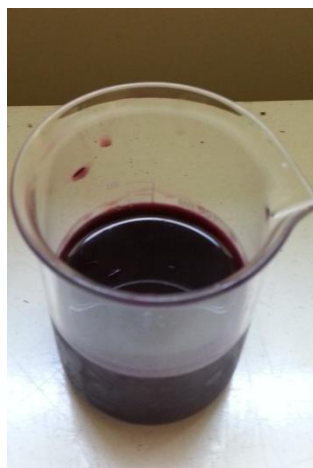


Figura 4.1- Foto do extrato hidroalcoólico do bagaço de uva.

4.2. Meio corrosivo

O meio utilizado para as análises foi uma solução aquosa, naturalmente aerada, com elevada concentração de cloreto (1050 ppm) e cálcio (450 ppm) já estudada anteriormente com inibidores convencionais (SOUZA, 2007), a qual adicionou-se bicarbonato (160 ppm) e o pH foi ajustado para 7,5, visando simular uma solução característica de um sistema de refrigeração com elevado ciclo de concentração. Para tal, foram empregados reagentes de pureza analítica e as soluções foram preparadas a partir de água destilada.

4.3. Ensaio eletroquímico

O material utilizado como corpos-de-prova foi o aço-carbono AISI 1020. Os corpos-de-prova, com área superficial de aproximadamente 1 cm^2 , foram lixados em uma politriz da Panambra, modelo Struers DP-10, utilizando-se lixas d'água de quatro diferentes granulometrias: 320, 400, 500 e 600 mesh. Em seguida, os corpos-de-prova foram lavados com água, visando remover quaisquer resíduos provenientes da lixa, e com etanol P.A., de modo a desengordurar a superfície metálica. Por fim, os corpos-de-

prova foram secos em jato de ar quente e foi aplicada uma fina camada de esmalte na interface metal/resina, com o objetivo de minimizar a formação de frestas.

As medidas eletroquímicas de polarização e impedância foram realizadas em células eletroquímicas convencionais de três eletrodos sendo: o aço carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contraeletrodo. As análises eletroquímicas foram realizadas após 24, 48 e 72 horas de imersão do corpo-de-prova na solução, em temperatura ambiente.



Figura 4.2- Célula eletroquímica de três eletrodos.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em um potenciostato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 302 da Metrohm®, controlado pelo programa NOVA® que permite aquisição e tratamento dos dados, com intervalo de frequência de 10 KHz – 10 mHz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude 10 mV. As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potenciostática.

As curvas de polarização anódica e catódica foram traçadas com velocidade de varredura igual a 20 mV min^{-1} utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTA302 também controlado pelo software NOVA® da Metrohm®.

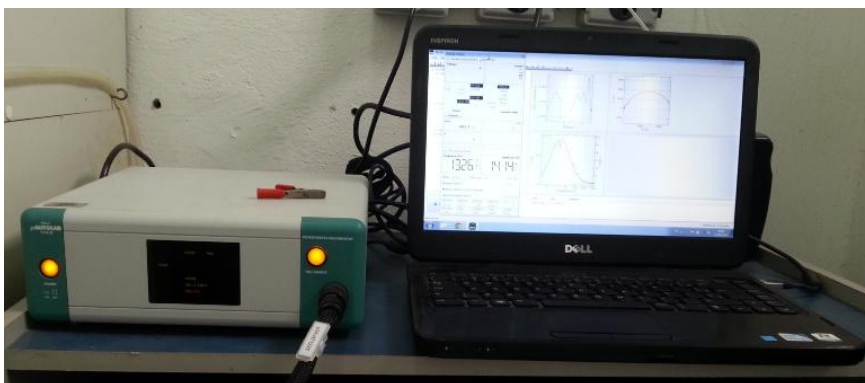


Figura 4.3- Equipamento utilizado para a leitura dos ensaios eletroquímicos.

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir da resistência de polarização (R_p), obtida nos ensaios de impedância eletroquímica, 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. Análises das características do extrato

A avaliação dos compostos fenólicos totais foi realizada segundo a metodologia proposta por SINGLETON & ROSSI (1965) modificada por GEORGÉ *et al.* (2005) que emprega o reagente de Folin-Ciocalteu e a curva de calibração de ácido gálico. Os resultados, portanto, foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico em 100 g de amostra. Para a determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS expresso em *Trolox Equivalent Antioxidant Capacity* (TEAC), baseou-se na metodologia descrita por RUFINO *et al.* (2007) e no procedimento de quantificação de RE *et al.* (1999), utilizando o Trolox® como padrão. Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por grama de amostra. Já para a identificação das antocianinas monoméricas, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, empregando a metodologia proposta por de BRITO *et al.* (2007). Todas as análises de caracterização foram realizadas em laboratórios da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

4.4.1. Compostos fenólicos totais por Folin-Ciocalteu

A primeira etapa para a quantificação dos compostos fenólicos totais consistiu na extração em acetona 70% por trinta minutos sob agitação magnética: em um balão volumétrico âmbar de 5 mL foi pesada uma quantidade de amostra suficiente para que a absorbância da solução final estivesse entre 0,1 e 0,9, sendo o balão posteriormente avolumado com a solução de acetona 70%. Uma alíquota foi retirada e diluída dez vezes em água destilada.

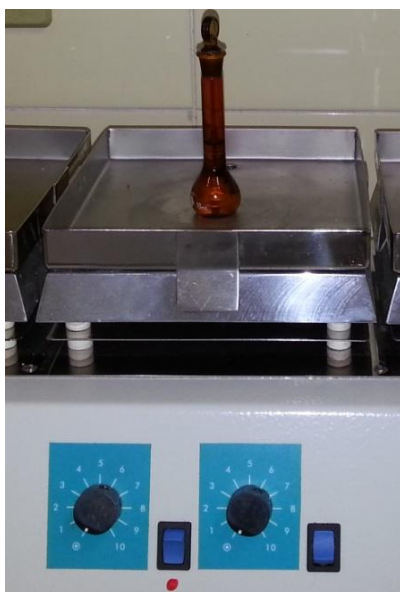


Figura 4.4- Processo de extração para quantificação dos compostos fenólicos totais.

A segunda etapa foi a reação de Folin-Ciocalteu: em tubos de ensaio foram colocados 500 μ L da amostra a ser analisada (ou solução de acetona 7 %, no caso do branco) e 2,5 mL da solução de Folin- Ciocalteu (ácidos fosfomolibdênio - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ - e fosfotugístico - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 10%, agitado no *vortex* e deixado por 2 minutos. Após esse tempo, foram adicionados 2 mL da solução de carbonato de sódio 7,5%, agitado novamente no *vortex* e deixado em banho-maria na temperatura de 50°C por 15 minutos. Depois, os tubos de ensaio foram colocados em banho de gelo por 30 segundos. Toda a segunda etapa foi realizada em triplicata.



Figura 4.5- Amostras em banho-maria em temperatura de 50 °C



Figura 4.6- Estante com os tubos de ensaio após o banho de gelo

A terceira etapa compreendeu as leituras das absorvâncias das amostras. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro da marca Bioespectro® modelo SP-220 em cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico a 760 nm. A quantificação dos compostos fenólicos totais foi realizada utilizando-se de uma curva de calibração de ácido gálico. Com essa curva de calibração e os valores de absorvâncias obtidos é possível encontrar a concentração de ácido gálico na amostra, em mg/L:

$$C = \frac{Abs - b}{a} \quad (4.1)$$

Onde: C= concentração de ácido gálico na amostra (mg/L);

Abs= absorvância da amostra;

a; b = coeficientes obtidos a partir da curva de calibração.

A quantidade de fenólicos totais (FT), expressa em mg de ácido gálico em 100 g de amostra pode ser obtida por meio da equação abaixo, utilizada neste caso:

$$FT = \left(C \cdot \frac{D}{m} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde: C= concentração de ácido gálico na amostra (mg/L);

D= diluição da amostra (L);

m= massa da amostra pesada para extração.

4.4.2. Análise da atividade antioxidante

Considerando-se que as amostras eram líquidas, a primeira etapa para a análise da atividade antioxidante pelo método TEAC consistiu em pesar aproximadamente 1 g de cada amostra, em um balão volumétrico âmbar de 25 mL, e adicionar 10 mL de metanol 50% e 10 mL de acetona 70%. Após a homogeneização, as amostras foram deixadas em repouso por 60 minutos, ao abrigo da luz. Ao término do repouso, avolumou-se o balão com água destilada. As amostras foram congeladas por, no máximo, 7 dias. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.



Figura 4.7- Amostras em triplicata para a análise da atividade antioxidante.

A segunda etapa foi a reação com o radical $ABTS^+$: em tubos de ensaio foram colocados 30 μ L da amostra a ser analisada (ou etanol P.A. no caso do branco) e, em

seguida, foram adicionados 3 mL da solução de ABTS⁺ já diluída em etanol (a diluição foi realizada até que a absorvância da solução estivesse entre 0,680 e 0,720). Os tubos foram homogeneizados com o auxílio de um *vortex* e deixados em repouso por 6 minutos, mantidos ao abrigo da luz.

Antes da reação, foi necessário preparar o radical ABTS⁺. Para tal, foram adicionados, em um frasco âmbar, 5 mL da solução 7 mM de ABTS em água destilada e 88 µL da solução de K₂SO₅ 140mM, homogeneizando a mistura. Depois, o frasco permaneceu fechado à temperatura ambiente e ao abrigo da luz por no mínimo 16 horas, para formação e estabilização do ABTS⁺. Ao final, a solução de ABTS⁺ foi diluída em etanol 95% até atingir a absorvância dentro da faixa supracitada.

A terceira etapa consistiu na leitura das absorvâncias das amostras em espectrofotômetro Bioespectro® modelo SP-220 após o tempo de repouso. Foram utilizadas cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico a 734 nm. A atividade antioxidante foi quantificada utilizando-se uma curva de calibração de Trolox®. Deste modo, a diferença entre a absorvância do branco e da amostra, pôde ser expressa como equivalente de Trolox necessário para uma mesma resposta, utilizando a equação da reta que descreve a variação da absorvância em função da concentração do padrão. Os resultados foram expressos em µM Trolox/g amostra. Portanto a atividade antioxidante pode ser calculada pela Equação (4.3):

$$AA = \frac{(Abs_{branco} - Abs_{extrato}) - b}{a} \cdot \frac{V}{m} \quad (4.3)$$

Onde: AA= atividade antioxidante (µmol trolox/g);

Abs_{branco} = absorvância do branco;

Abs_{extrato} = absorvância do extrato;

a = coeficiente angular da reta da curva padrão de Trolox;

b= coeficiente linear da reta da curva padrão de Trolox;

V = volume do extrato (L);

m = massa do extrato pesada (g).

4.4.3. Identificação das antocianinas monoméricas por HPLC

A primeira etapa para a identificação das antocianinas consistiu na preparação e adição da solução de extração: foram utilizados 450 mL de metanol e 50 mL de solução de ácido fórmico 96%. Depois, pesou-se 1 mL de cada uma das amostras, anotando-se as massas obtidas. Em cada tubo contendo 1 mL de amostra, foram acrescentados 2 mL da solução de extração.

A segunda etapa compreendeu a utilização de ultrassom e centrifugas, de modo a expor as antocianinas e separar as fases, se houvessem mais de duas fases. As amostras permaneceram em ultrassom por 10 minutos e na centrífuga por também 10 minutos, a 3000 g. Após, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL e os volumes foram completados com solução 10% de ácido fórmico em metanol. As amostras foram transferidas para tubos de microcentrifugas (tipo *Eppendorf*) e centrifugadas por 2 minutos, a 8000 rpm.

A terceira etapa consistiu nos processos de evaporação e de resuspensão: 1 mL de cada amostra foi colocado em frascos para secar sob ar comprimido. Após a evaporação, as amostras foram resuspendidas com 100 µL utilizando solução 10% de metanol em ácido fórmico 10%.

A última etapa foi a injeção no cromatógrafo. O cromatógrafo utilizado foi o Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Waters® modelo Alliance 2695 com coluna Thermo® C18 (150 mm x 4,6 mm; 3,5 µm) a 40°C e fluxo de 1,0 mL/min. O volume de injeção foi de 20 µL e o tempo de corrida foi de 20 minutos.

4.5. Medidas de perda de massa

As medidas de perda de massa foram obtidas segundo a norma ASTM G31-72 (1999) que padroniza a metodologia para a utilização desta técnica em laboratório. Para esses ensaios foram utilizados corpos-de-prova de aço-carbono AISI 1020 na forma de retângulos com aproximadamente 16 cm² de área. Esses corpos-de-prova foram preparados por jateamento com areia, lavados com etanol e secos em jato de ar quente.

Em seguida, foi realizada a medida da área superficial de cada corpo-de-prova e, posteriormente, foi determinada a massa inicial, em balança analítica, com precisão de quatro casas decimais.

Após as 72 horas de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados da solução, decapados em solução de Clark (preparada com 1 litro de HCl concentrado, 20 gramas de Sb_2O_3 e 50 gramas de SnCl_2) por 20 segundos, lavados com etanol, secos em jatos de ar quente e pesados novamente. Para cada experimento, foram utilizados quatro corpos-de-prova. Um deles não foi imerso na solução, sendo mantido em dessecador durante o ensaio para servir de controle para a perda de massa proveniente da decapagem. Os outros três, imersos na solução, foram utilizados para o cálculo da taxa de corrosão a partir da média aritmética da perda de massa de cada um.

A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetros por ano (mm/ano), segundo a equação abaixo:

$$W_{corr} = \left(\frac{K \cdot M}{A \cdot t \cdot \rho} \right) \quad (4.4)$$

Onde: K = constante ($8,76 \times 10^4$);

M = perda de massa (g);

A = área exposta (cm^2);

t = tempo de exposição (h);

ρ = massa específica do material (g cm^{-3}) - para o aço-carbono a massa específica é igual a $7,86 \text{ g cm}^{-3}$

O cálculo da eficiência de inibição (EI%), a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa, foi obtido utilizando a equação 4.5:

$$EI\% = \left(\frac{W_{sem\ extrato} - W_{com\ extrato}}{W_{sem\ extrato}} \cdot 100 \right) \quad (4.5)$$

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do extrato

A fim de caracterizar o extrato utilizado nos experimentos, foram realizadas medidas utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). FTIR é uma técnica muito utilizada para determinar o tipo de ligação de inibidores orgânicos que serão absorvidos na superfície do metal (LI *et al.*, 2012a). A Figura 5.1 mostra a espectroscopia do extrato de bagaço de uva. Observa-se uma forte banda próxima a 3428 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de ligações O-H, como as existentes em grupos fenólicos (GARAI *et al.*, 2012). A banda em 2983 cm^{-1} é relativa à vibração da ligação C-H, a banda em 2084 cm^{-1} é referente a ligações C-O e a forte banda que ocorre em 1638 cm^{-1} corresponde a ligações C=O (LI *et al.*, 2010; BOTT-NETO *et al.*, 2014). As bandas que ocorrem em 1451 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} são atribuídas a ligações C-H em C-H₂ e C-H₃, respectivamente (LI *et al.*, 2010; DENG & LI, 2012b). As bandas próximas a 1045 e 1085 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações C-H no anel aromático (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007).

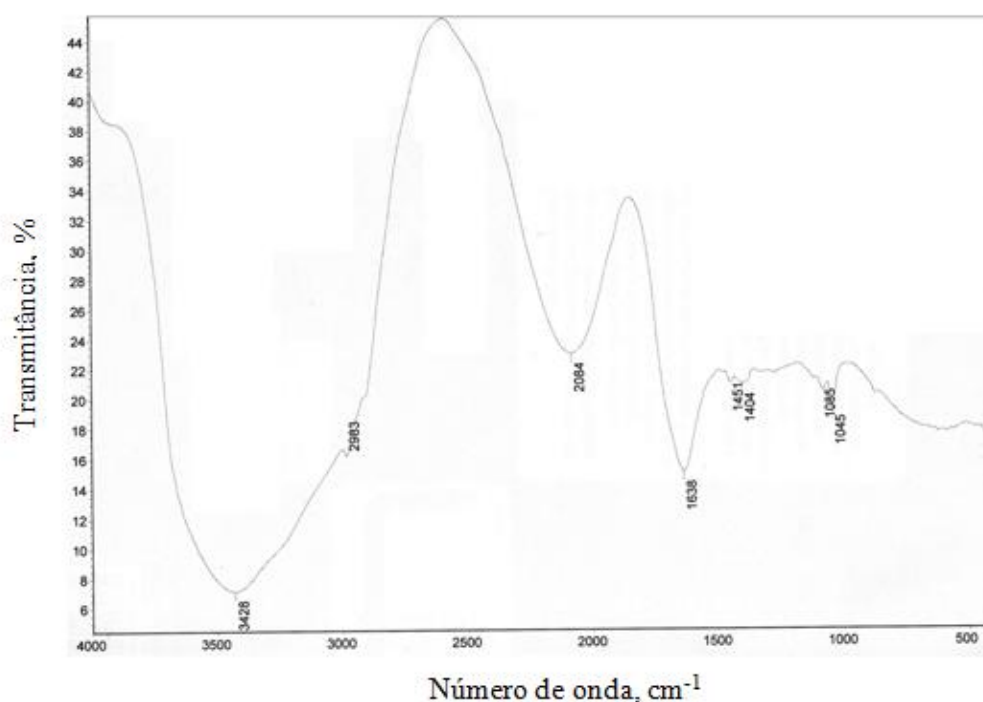


Figura 5.1- Espectro de FTIR do extrato de bagaço de uva.

A Tabela 5.1 apresenta as medidas de fenólicos totais e da atividade antioxidante, mostrando a presença de compostos fenólicos no extrato, à época da caracterização em 2012, por CRUZ (2013).

Tabela 5.1- Totais fenólicos e atividade antioxidante para o extrato concentrado de bagaço uva.

Análises	Fenólicos Totais (mg ácido gálico equivalente.100g ⁻¹)	Atividade antioxidante - ABTS (μmol Trolox equivalente. g ⁻¹)
Extrato de bagaço de uva Concentrado (12 vezes)	996,84 ± 14,30	63,27 ± 3,16

5.2. Resultados eletroquímicos com diferentes concentrações

A Figura 5.2 apresenta o diagrama de *Nyquist* obtido para o aço-carbono 1020 em solução aquosa com 1050 ppm de cloreto, 450 ppm de cálcio e 160 ppm de bicarbonato e com pH ajustado para 7,5; na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, com diferentes concentrações: 0,5%, 1% e 2% (v/v). As medidas foram realizadas após 24 horas de imersão dos corpos-de-prova na solução. Conforme pode ser verificado nessa figura, a presença do extrato aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Os diagramas apresentam um arco capacitivo nas frequências mais altas. Na curva referente à concentração de 2% nota-se que, nas frequências mais baixas, o diagrama apresenta um comportamento capacitivo que pode estar associado a um processo difusional e/ou ser um arco de relaxação de uma espécie intermediária estabilizada por substâncias presente no extrato. ROCHA (2013) observou o mesmo comportamento em extrato similar, porém com concentração menor do que a usada neste trabalho.

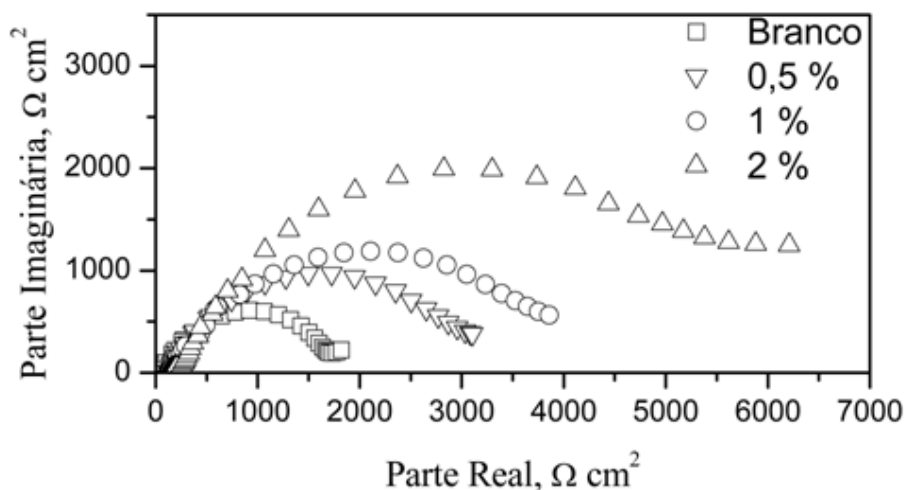


Figura 5.2- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão na solução.

A figura 5.3 mostra as curvas de polarização anódica e catódica, na ausência e presença do extrato do bagaço da uva, nas diferentes concentrações, após transcorridas 24 horas da imersão dos corpos-de-prova na solução. Observa-se que a presença do extrato altera de forma significativa as curvas de polarização anódica em toda faixa de potencial estudada e que, quanto maior a concentração do extrato, menor é a densidade de corrente anódica para um dado potencial. Em relação às curvas de polarização catódica, pode-se visualizar que o extrato promove a inibição da densidade de corrente na concentração de 2%. A partir das curvas de polarização relativas à concentração de 2%, não é possível verificar comportamento referente ao transporte de massa, mas sabe-se que o processo catódico da corrosão do aço-carbono em solução naturalmente aerada de cloreto de sódio é a redução do O_2 dissolvido na solução. Esse processo é controlado pelo transporte de massa devido à sua baixa concentração na solução (ROCHA, 2013).

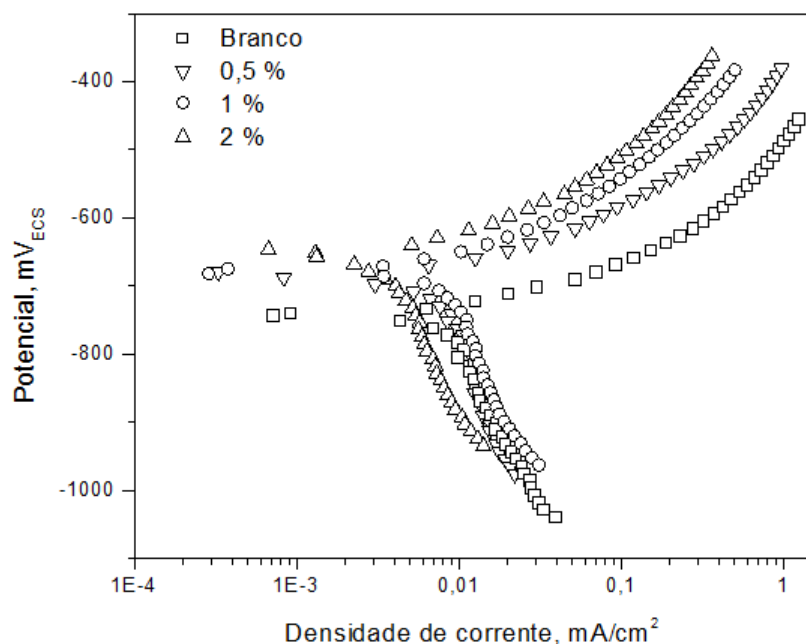


Figura 5.3- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24 horas de imersão na solução.

A tabela 5.2 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão na solução. O potencial de corrosão obtido na ausência do extrato foi de aproximadamente $-744 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Com a adição dos extratos nota-se um aumento significativo no valor de potencial, alcançando 100 mV de diferença no caso de 2% de extrato, o que corrobora com os resultados da Figura 5.3. É importante destacar que o aumento da concentração do extrato promove o aumento da eficiência de inibição e o aumento do valor de potencial de corrosão, sugerindo uma ação mais anódica. A maioria dos produtos naturais estudados geralmente atua como inibidores mistos (HUSSIN *et al.*, 2011). Entretanto, há outros produtos naturais que foram relatados como inibidores anódicos tanto em meios com pH ácido, quanto em soluções com pH neutro (HUSSIN *et al.*, 2011; SATHIYANATHAN *et al.*, 2005; BUCHWEISHAJA & MHINZI, 2008; BADIEA & MOHANA, 2009). Além disso, ZNINI *et al.* (2012) também concluíram que o produto natural estudado por eles (óleo essencial de partes aéreas do vegetal *Salvia aucheri* Boiss. var. *mesatlantica*) possui um comportamento de inibidor misto, mas com maior influência sobre as reações anódicas, semelhante ao extrato avaliado neste trabalho.

Tabela 5.2- Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão na solução.

Meio	Concentração do inibidor (%)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E.I (%)
Branco	-----	-744	1710,69	0,518	179,6048	-----
Extrato	0,5	- 685	3020,05	0,294	181,7676	43
	1,0	- 673	3879,31	0,222	191,8150	56
	2,0	- 644	5877,71	0,168	155,9773	71

5.3.Resultados eletroquímicos com diferentes tempos de imersão

Tendo em vista os resultados obtidos com as diferentes concentrações, escolheu-se a concentração de 2% para que fosse avaliada a estabilidade do filme formado na superfície do metal ao longo do tempo: 24, 48 e 72 horas após a imersão. A Figura 5.4 apresenta o diagrama de *Nyquist* obtido para o aço-carbono na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24 horas. Conforme pode ser verificado nessa figura, a presença do extrato aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Neste diagrama também é possível visualizar o arco capacitivo nas frequências mais altas e um comportamento capacitivo, já discutido anteriormente, nas frequências mais baixas.

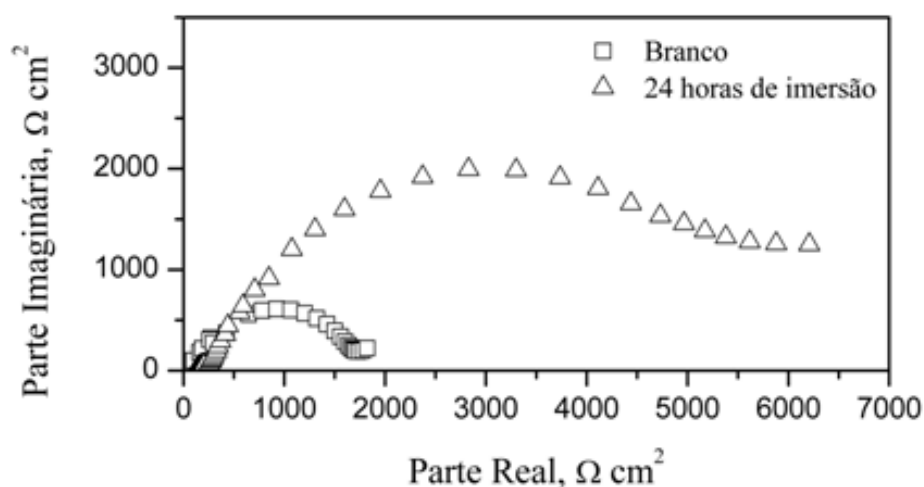


Figura 5.4- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva: após 24 horas de imersão.

A Figura 5.5 mostra as curvas de polarização anódicas e catódicas na ausência e presença de 2 % do extrato de bagaço de uva após 24 horas de imersão dos corpos-de-prova. Observa-se que a presença do extrato faz diminuir bastante a densidade de corrente anódica e levemente a densidade de corrente catódica.

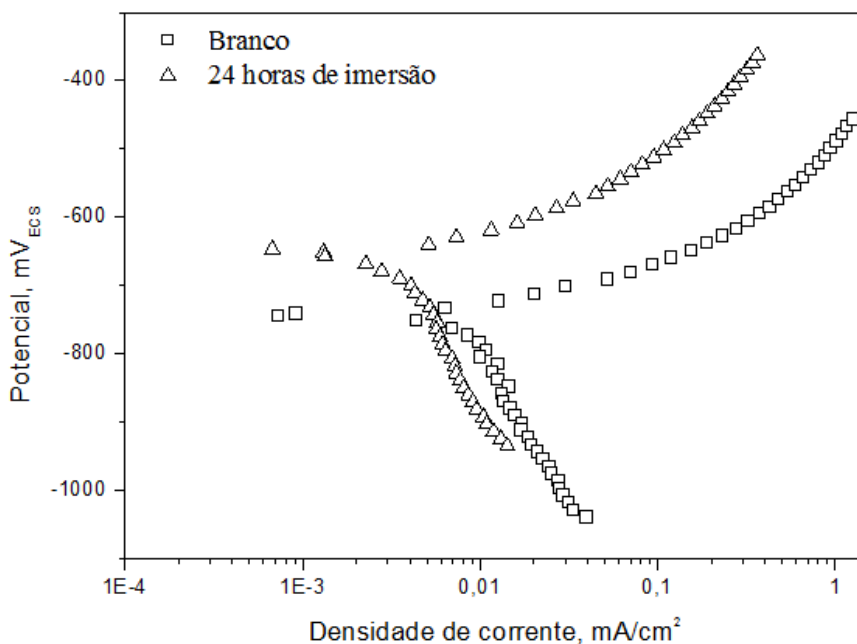


Figura 5.5- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24 horas de imersão.

A Figura 5.6 apresenta o diagrama de *Nyquist* obtido para o aço-carbono na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 48 horas de ensaio. Pode ser verificado que o valor da resistência de polarização na curva que representa a presença do extrato aumenta significativamente em comparação com o branco, mostrando sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Entretanto, essa resistência de polarização da curva do extrato diminuiu em relação ao obtido com 24 horas de imersão. Neste diagrama também é possível verificar o mesmo comportamento capacitivo nas frequências mais baixas.

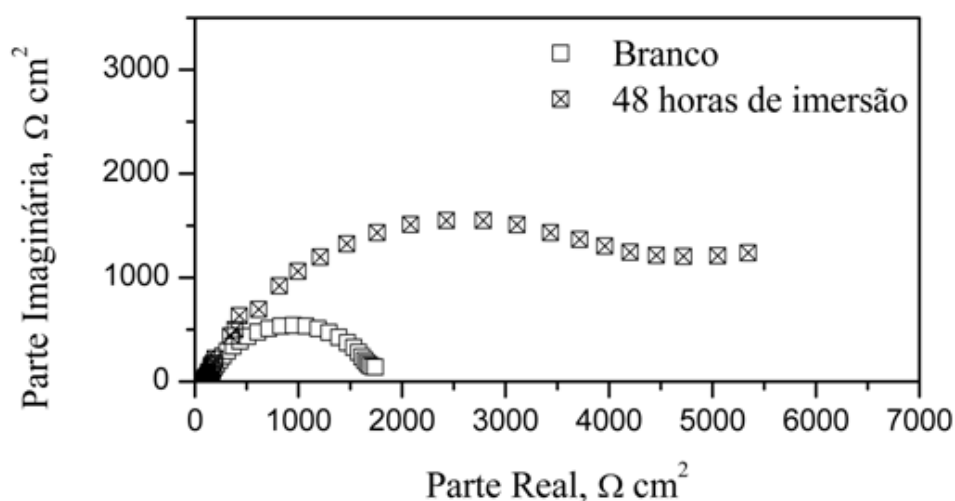


Figura 5.6- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 48 horas de imersão.

A Figura 5.7 mostra as curvas de polarização anódica e catódicas na ausência e presença de 2 % do extrato de bagaço de uva após 48 horas de imersão dos corpos-de-prova. Nota-se que a presença do extrato faz diminuir as densidades de corrente anódica e catódica. Porém, se comparadas com as curvas obtidas após 24 horas, verifica-se que a diminuição da densidade de corrente foi menor, principalmente em relação à curva anódica.

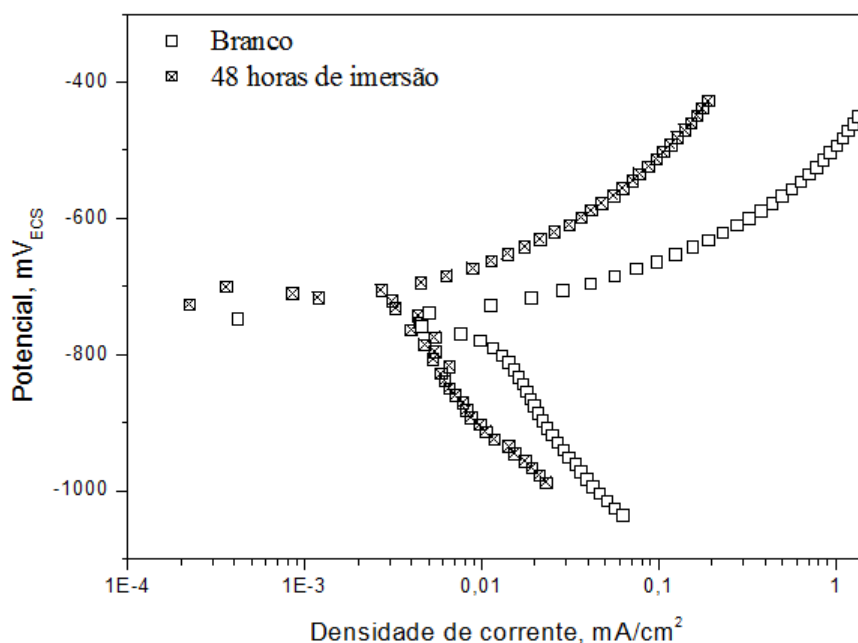


Figura 5.7- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 48 horas de imersão.

A Figura 5.8 apresenta o diagrama de *Nyquist* obtido para o aço-carbono na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 72 horas de imersão dos corpos-de-prova. O valor da resistência de polarização na curva que representa a presença do extrato aumenta significativamente em comparação com o branco, mostrando sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Entretanto, essa resistência de polarização da curva do extrato diminuiu em relação ao obtido com 24 e 48 horas de imersão. Neste diagrama não se verifica o comportamento capacitivo nas frequências mais baixas.

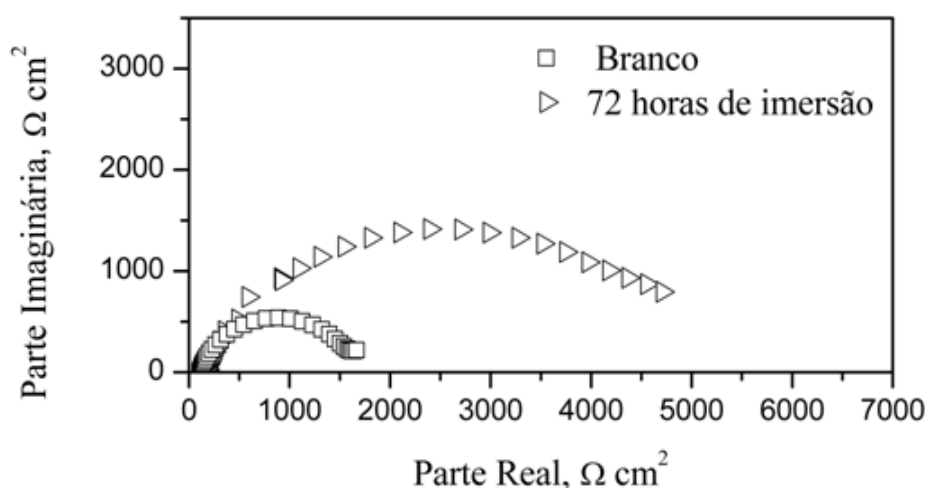


Figura 5.8- Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 72 horas de imersão.

As curvas de polarização anódicas e catódicas na ausência e presença de 2 % do extrato de bagaço de uva após 72 horas de imersão dos corpos-de-prova são ilustradas na Figura 5.9. A presença do extrato acarreta em uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica. O E_{corr} do meio com inibidor diminuiu com o tempo de imersão, atingindo praticamente o mesmo valor do E_{corr} do branco em 72h.

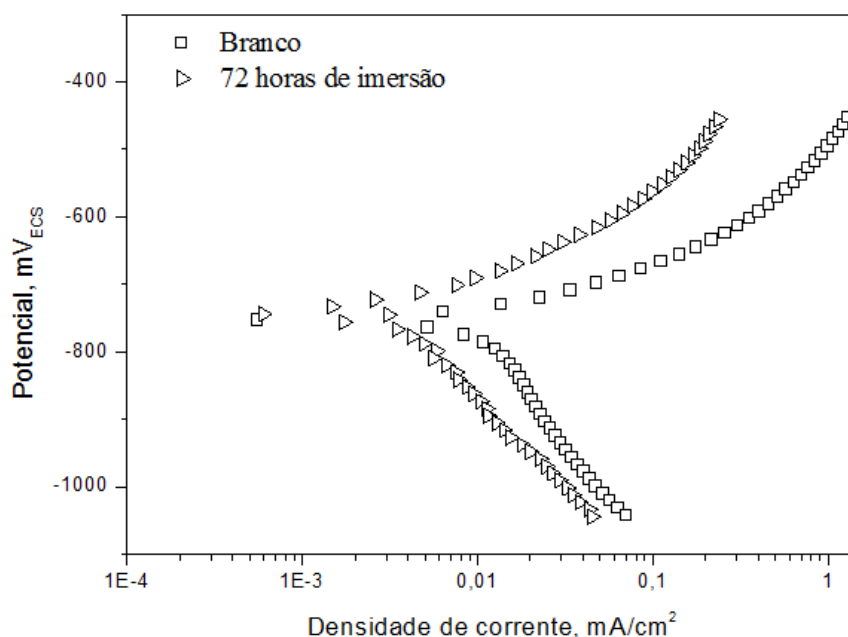


Figura 5.9- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 72 horas de imersão.

A Figura 5.10 apresenta os Diagramas de *Nyquist*, a Figura 5.11 mostra as curvas de polarização anódicas e catódicas e a tabela 5.3 contém os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24, 48 e 72 horas de imersão na solução. É importante destacar que o aumento do tempo de imersão promove a diminuição da resistência de polarização, tanto nas curvas relativas ao branco quanto nas curvas dos extratos.

Entretanto, ao compararmos as curvas de cada extrato com as curvas relativas ao branco dos respectivos tempos, nota-se que o valor calculado da eficiência de inibição permaneceu praticamente constante. Isso indica que o filme formado permaneceu estável até às 72 horas de ensaio.

Seria importante, portanto, verificar em estudos futuros se o filme permanece estável após as 72 horas de ensaio ou se ocorre a degradação do inibidor. SOUZA (2007) usa o tempo limite de 72 horas em seu estudo com o HEDP, inibidor usado comercialmente neste sistema, por ter verificado na literatura que a degradação desse inibidor ocorre após esse período. O HEDP, por pertencer à classe conhecida como fosfonato, tem maior estabilidade hidrolítica do que os polifosfatos, mas no mínimo 50% do HEDP é degradado a ortofosfato em concentrações de cloro residual de 0,2 a

0,5 ppm. Por isso, o inibidor tem que ser repostado no sistema, já que, em tempos maiores que 72 horas, ocorre a degradação deste inibidor.

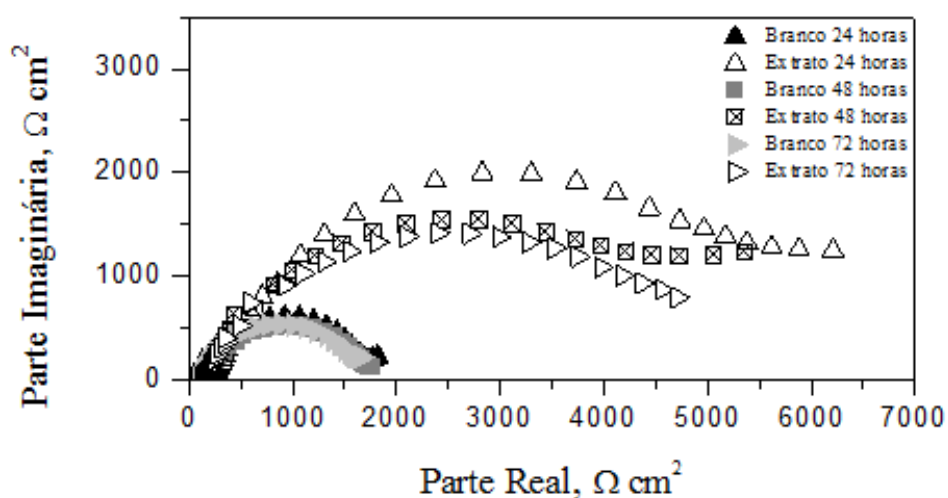


Figura 5.10 - Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24, 48 e 72 horas de imersão.

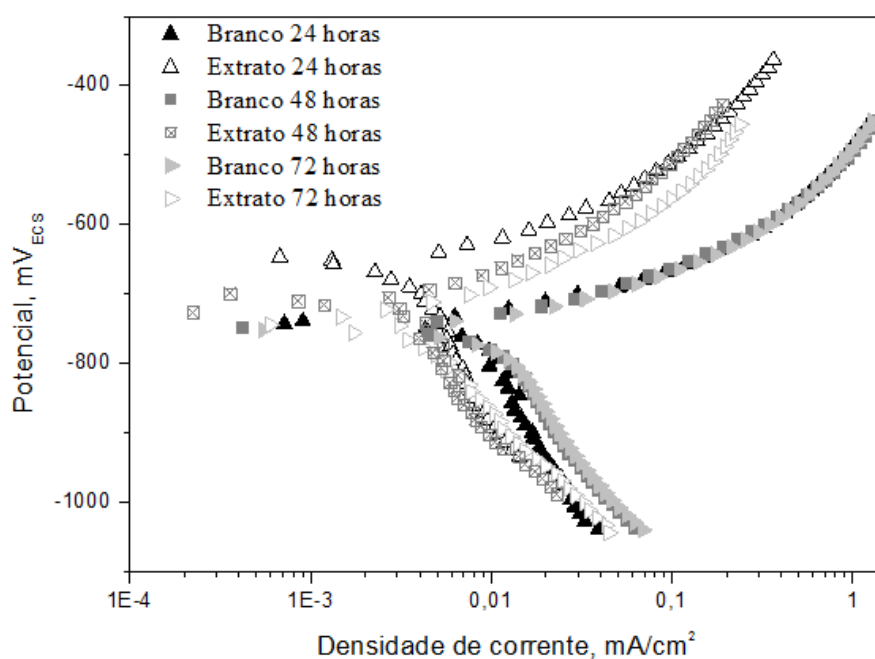


Figura 5.11- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva, após 24, 48 e 72 horas de imersão.

Tabela 5.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva após 24, 48 e 72 horas de imersão na solução.

Meio	Tempo de imersão (h)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E.I (%)
Branco	24	-744	1710,69	0,518	179,6048	-----
	48	-747	1646,23	0,391	251,6118	-----
	72	-750	1583,52	0,391	261,1187	-----
Extrato	24	- 644	5877,71	0,168	155,9773	71
	48	- 698	5460,24	0,126	242,1959	70
	72	- 744	5311,85	0,168	206,6908	70

5.4. Resultados dos ensaios de perda de massa

A tabela 5.4 mostra os resultados dos ensaios de perda de massa obtidos para o aço-carbono 1020 em meio neutro após 72 horas de imersão à temperatura ambiente, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva. Foi encontrada uma eficiência de inibição de 73%.

Tabela 5.4 - Dados de perda de massa para o aço-carbono 1020 em solução neutra, na ausência e presença de 2% do extrato de bagaço de uva depois de 72 horas de imersão.

Meio	W_{corr} (mm/ano)	Eficiência de inibição (%)
Branco	0,0905	---
Extrato	0,0240	73



Figura 5.12 - Ensaio de perda de massa para o aço-carbono 1020 na solução estudada, na ausência e presença do extrato de bagaço de uva: com 0 horas e com 72 horas de imersão.

Na inspeção visual dos corpos-de-prova observou-se que as superfícies foram caracterizadas por uma corrosão uniforme, tanto no meio sem inibidor como no meio contendo inibidor, sendo que o extrato reduziu a taxa de corrosão no meio estudado. O resultado encontrado no ensaio gravimétrico foi compatível com os resultados obtidos nas análises eletroquímicas, já que a eficiência de inibição atingida no ensaio de perda de massa foi apenas ligeiramente maior do que a obtida com a impedância eletroquímica, para o mesmo período de tempo (72 horas).

O valor encontrado foi estatisticamente igual ao obtido por ROCHA (2013): 75 % com 2% de extrato de bagaço de uva após 72 horas de experimento na mesma solução. O extrato era semelhante, mas concentrado 8 vezes durante o processamento, e não 12, como no presente trabalho. Outro fator a considerar é o tempo de armazenamento, já que o extrato utilizado neste trabalho foi mantido por quase 2 anos em congelador antes da realização dos experimentos. Observando-se apenas esses valores obtidos nos ensaios de perda de massa, pode-se inferir que: ou o fator de concentração e o tempo de armazenamento pouco influenciaram na eficiência de inibição ou a maior concentração do extrato compensou a degradação decorrente do armazenamento. Estudos futuros serão necessários para melhor elucidação.

5.5. Resultados das análises de compostos fenólicos totais

A Tabela 5.5 mostra a quantidade de amostra pesada na primeira etapa da análise e a Tabela 5.6. contém os dados de absorvância de cada uma das amostras em triplicata.

Tabela 5.5- Quantidade de amostra pesada na primeira etapa da análise de fenólicos totais.

Amostra	T_N: extrato	T₀: alíquota retirada em t= 0h	T₁: alíquota retirada em t= 24 h	T₂: alíquota retirada em t= 48 h	T₃: alíquota retirada em t= 72 h
Massa (g)	0,6299	2,5685	1,7467	2,5276	2,6283
	0,6299	2,5685	1,7467	2,5276	2,6283
	0,6299	2,5685	1,7467	2,5276	2,6283

Tabela 5.6- Medidas de absorvância obtidas para as amostras em triplicata.

Amostra	Abs_{extrato}	Abs_{extrato} - Abs_{Brancco}
T _N : extrato	0,607	0,594
	0,631	0,618
	0,646	0,633
T ₀ : alíquota retirada em t= 0h	0,049	0,036
	0,046	0,033
	0,048	0,035
T ₁ : alíquota retirada em t= 24 h	0,037	0,024
	0,034	0,021
	0,034	0,021
T ₂ : alíquota retirada em t= 48 h	0,041	0,028
	0,039	0,026
	0,042	0,029
T ₃ : alíquota retirada em t= 72 h	0,033	0,020
	0,038	0,025
	0,029	0,016

A Tabela 5.7 mostra a medida de fenólicos totais (em mg ácido gálico/ 100 g) para cada uma das amostras e suas triplicatas.

Tabela 5.7 - Fenólicos totais obtidos em cada amostra.

Amostra	Concentração Ácido gálico (mg/L)	Fenólicos Totais (mg ácido gálico/100g)	Média	Desvio Padrão
T _N : extrato	56,42	44,78	46,42	1,53
	58,77	46,65		
	60,24	47,82		
T ₀ : alíquota retirada em t= 0h	1,66	0,32	0,30	0,03
	1,36	0,27		
	1,56	0,30		
T ₁ : alíquota retirada em t= 24 h	0,48	0,14	0,08	0,05
	0,18	0,05		
	0,18	0,05		
T ₂ : alíquota retirada em t= 48 h	0,87	0,17	0,17	0,03
	0,68	0,13		
	0,97	0,19		
T ₃ : alíquota retirada em t= 72 h	0,09	0,02	0,02	0,08
	0,58	0,11		
	-0,31	-0,06		

Analisando estes resultados observa-se uma grande diminuição do valor a partir do tempo T_0 que pode ser relacionada com a diluição do extrato na solução teste. Além disso, nota-se que as amostras T_1 , T_2 e T_3 apresentaram um quantitativo de fenólicos totais abaixo da amostra T_0 . Isso pode ter sido causado por uma degradação do extrato, embora a mesma não tenha influenciado as eficiências de inibição calculadas nos ensaios eletroquímicos. Há também a possibilidade desses três valores estarem compreendidos dentro do erro experimental ou limite da técnica, considerando a diluição que houve do extrato.

Verificando-se os valores de fenólicos totais obtidos para o extrato (amostra T_N) neste ensaio atual e os valores encontrados no ensaio preliminar de caracterização realizado em outubro de 2012 (CRUZ, 2013), pode-se observar, na Tabela 5.8, que houve uma significativa diminuição do valor com o tempo de armazenamento. Isso é um indicativo de que houve degradação parcial do extrato, mesmo tendo sido armazenado em congelador durante esse período.

Tabela 5.8- Comparativo dos valores de totais fenólicos obtidos nas duas análises realizadas.

Análise	Valor obtido em 2012	Valor obtido em 2014
Fenólicos Totais (mg ácido gálico equivalente.100g ⁻¹)	996,84 ± 14,30	46,42 ± 1,53

5.6.Resultados das análises de atividade antioxidante

A Tabela 5.9 mostra as quantidades dos extratos, em triplicatas, pesadas na primeira etapa da análise:

Tabela 5.9- Quantidade de amostra pesada na primeira etapa da análise de atividade antioxidante.

Amostra	Massa (g)	Volume do balão (mL)	Concentração da amostra (g/L)
T _N : extrato	1,0016	25,00	40,0640
	1,0110	25,00	40,4400
	1,0041	25,00	40,1640
T ₀ : alíquota retirada em t= 0h	1,0191	25,00	40,7640
	1,0472	25,00	41,8880
	1,0352	25,00	41,4080
T ₁ : alíquota retirada em t= 24 h	1,0483	25,00	41,9320
	1,0537	25,00	42,1480
	1,0956	25,00	43,8240
T ₂ : alíquota retirada em t= 48 h	1,0187	25,00	40,7480
	1,0259	25,00	41,0360
	1,0335	25,00	41,3400
T ₃ : alíquota retirada em t= 72 h	1,2250	25,00	49,0000
	1,0772	25,00	43,0880
	1,1637	25,00	46,5480

Após a reação com o radical ABTS⁺, foi realizada a leitura das absorvâncias das amostras. A Tabela 5.10 mostra os resultados de absorvância obtidos para cada um dos brancos e para cada uma das amostras. A Tabela 5.11 expõe os resultados de atividade antioxidante de cada uma das triplicatas e a média obtida para cada amostra.

Tabela 5.10- Medidas de absorvância obtidas para as amostras em triplicata.

Amostra	Abs controle	Abs	Abs - Abs_{controle}
T _N : extrato	0,685	0,338	0,347
	0,685	0,300	0,385
	0,685	0,309	0,376
T ₀ : alíquota retirada em t= 0h	0,688	0,679	0,009
	0,688	0,676	0,012
	0,688	0,678	0,010
T ₁ : alíquota retirada em t= 24 h	0,698	0,700	-0,002
	0,698	0,699	-0,001
	0,698	0,697	0,001
T ₂ : alíquota retirada em t= 48 h	0,704	0,711	-0,007
	0,704	0,706	-0,002
	0,704	0,716	-0,012
T ₃ : alíquota retirada em t= 72 h	0,697	0,712	-0,015
	0,697	0,707	-0,010
	0,697	0,702	-0,005

Tabela 5.11- Valores de atividade antioxidante obtidos em cada amostra.

Amostra	Trolox (μM) eq	AA (μmol trolox/g)	Média	Desvio Padrão
T _N : extrato	1145,00	28,58	30,31	1,53
	1271,67	31,45		
	1241,67	30,91		
T ₀ : alíquota retirada em t= 0h	18,33	0,45	0,55	0,12
	28,33	0,68		
	21,67	0,52		
T ₁ : alíquota retirada em t= 24 h	-18,33	-0,44	-0,33	0,13
	-15,00	-0,36		
	-8,33	-0,19		
T ₂ : alíquota retirada em t= 48 h	-35,00	-0,86	-0,85	0,40
	-18,33	-0,45		
	-51,67	-1,25		
T ₃ : alíquota retirada em t= 72 h	-61,67	-1,26	-0,97	0,33
	-45,00	-1,04		
	-28,33	-0,61		

Os dados do extrato em análise realizada em outubro de 2012 mostram que a atividade antioxidante era maior àquela época: $63,27 \pm 3,16 \mu\text{mol Trolox equivalente. g}^{-1}$ (CRUZ, 2013). Isso mostra que, provavelmente, o extrato (amostra T_N), que ficou armazenado em congelador por 22 meses, sofreu degradação também em relação à sua atividade antioxidante, já que o valor obtido nessa análise foi apenas $30,31 \pm 1,53 \mu\text{mol Trolox equivalente. g}^{-1}$. Quanto aos resultados encontrados com as amostras retiradas da mistura solução com 2% de extrato de uva (T₀, T₁, T₂ e T₃), apenas para o T₀ foi possível determinar as atividades antioxidantes de forma coerente utilizando essa metodologia. Como o extrato estava diluído, o valor encontrado foi baixo, aproximadamente 2% do valor encontrado para o extrato antes da diluição. A partir de T₁ a absorção encontrada foi maior do que a absorção do controle, gerando os resultados negativos. Nesses três tempos, além do efeito da diluição provavelmente houve interferência do metal corroído na solução.

5.7. Resultados das análises para identificação das antocianinas monoméricas por HPLC

Primeiramente foi realizada a análise da amostra T_N (extrato) que apresentava coloração fortemente roxa. A Figura 5.13 mostra o cromatograma da análise de antocianinas da amostra T_N, e a Tabela 5.12 apresenta os tipos e quantidades de antocianinas encontradas.

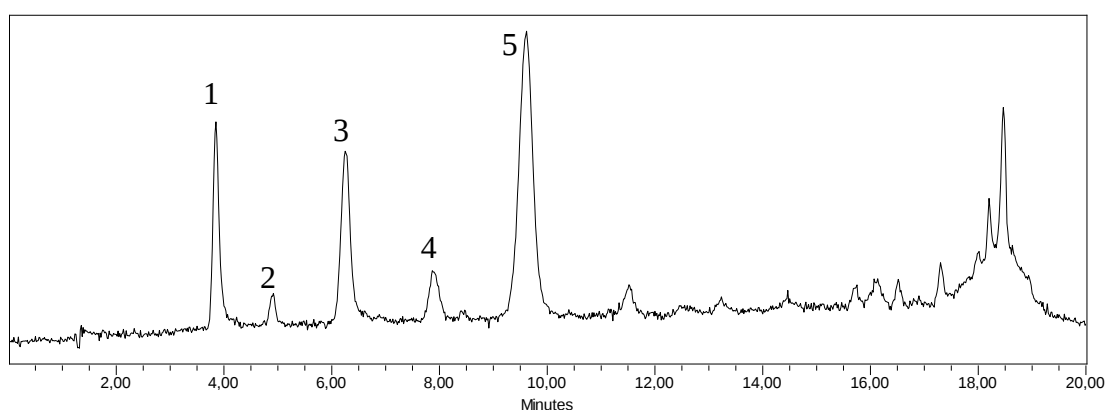


Figura 5.13- Cromatograma da amostra T_N.

Tabela 5.12- Quantificação dos tipos de antocianinas presentes na amostra T_N.

Pico	Tipo de antocianina	Quantidade de antocianinas (mg/100 g de amostra)
1	Delfinidina-3-glicosídeo	0,61
2	Cianidina-3-glicosídeo	0,03
3	Petunidina-3-glicosídeo	2,40
4	Antocianina não identificada (sugere-se peonidina-3-glicosídeo)	0,46
5	Malvidina-3-glicosídeo	5,94

A amostra T₀ apresentava coloração ligeiramente azulada, devido à diluição do extrato na solução teste e do pH igual à 7,5. A amostra, ao ser colocada em contato com a solução de extração (metanol acidificado) utilizada na análise de antocianinas, apresentou imediatamente leve coloração rosa, indicando a presença de antocianinas na mesma. Entretanto, a baixa concentração resultou em uma baixa magnitude dos picos, o que impossibilitou a integração e quantificação dos mesmos, como apresentado no cromatograma a seguir, Figura 5.14.

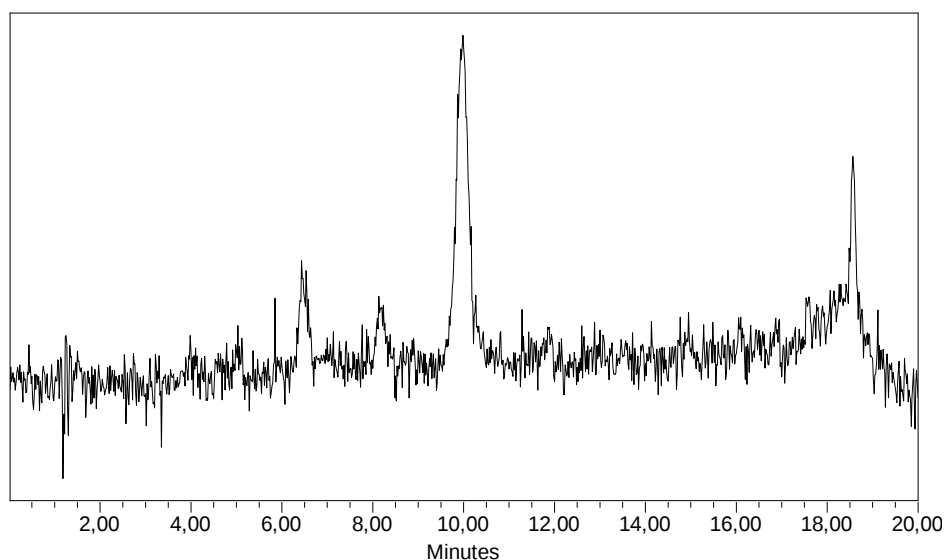


Figura 5.14- Cromatograma da amostra T₀

Em relação às amostras T₁, T₂ e T₃, mesmo com a adição da solução acidificada, para realizar as análises de cromatografia, nenhuma coloração foi observada, indicando, portanto, ausência de antocianinas, que podem ter sofrido alguma reação durante o experimento no processo corrosivo.

6. Conclusões

- O extrato de bagaço de uva testado mostrou novamente ser um possível inibidor natural de corrosão para o aço-carbono em meio neutro com dureza, já que a presença do extrato aumentou o valor da resistência de polarização em relação ao branco em todos os casos;
- A eficiência de inibição do extrato foi decrescente com a diminuição da concentração e praticamente constante com o aumento do tempo de imersão.
- O extrato atuou como um inibidor misto, sendo mais efetivo no ramo anódico. Isso porque os resultados das curvas de polarização mostraram inibição tanto na polarização anódica quanto na catódica, mas a diminuição da densidade de corrente foi mais significativa na região anódica;
- Em relação à estabilidade do filme, verificou-se que, com a adição de 2% do extrato, houve uma eficiência de inibição de 71%, 70 % e 70% após 24, 48 e 72 horas de ensaio, respectivamente;
- No ensaio gravimétrico, observou-se que as superfícies dos corpos-de-prova foram caracterizadas por uma corrosão uniforme, tanto no meio sem inibidor como no meio contendo inibidor. Além disso, o valor encontrado corroborou com o valor obtido nos ensaios eletroquímicos;
- Em relação ao tempo de armazenamento, verificou-se que os valores de fenólicos totais e atividade antioxidante obtidos para o extrato diminuíram significativamente com o tempo, indicando uma degradação parcial do mesmo durante esse período de estocagem. Entretanto, comparando-se os valores de eficiência de inibição encontrados nos ensaios de perda de massa observou-se que não houve mudança significativa nesse período;
- Na análise de atividade antioxidante, apenas foi possível determinar as atividades antioxidantes de forma coerente para o extrato e para a amostra T_0 , por conta do efeito da diluição e da interferência do metal corroído na solução.
- Na cromatografia, além do extrato original, foi possível identificar visualmente a presença de antocianinas apenas na amostra T_0 , mas as mesmas não puderam ser identificadas ou quantificadas por causa do baixo teor. Além disso, pela ausência de coloração das amostras T_1 , T_2 e T_3 , concluiu-se que não havia antocianinas nas mesmas, que podem ter sofrido alguma reação durante o processo corrosivo.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo da natureza química do filme formado, utilizando-se, por exemplo, técnicas de superfície como a espectroscopia Raman *in situ* e XPS. Mostra-se importante também o estudo da composição da camada formada para uma melhor compreensão da interação dos extratos com a mesma, por meio de análises de EDS e DRX;
- Realização de medidas com convecção forçada, já que os resultados de impedância eletroquímica mostraram um controle por transporte de massa. Poder-se-ia utilizar, por exemplo, um eletrodo de disco rotatório para comprovar qual processo é responsável por este fenômeno (catódico e/ou anódico);
- Estudo sobre outras questões cruciais para a aplicabilidade dos inibidores naturais como: estudos complementares para verificação da estabilidade de prateleira com o tempo e estudos para viabilizar a produção do extrato em maior escala com intuito de utilizá-lo em plantas piloto.

8. Referências Bibliográficas

- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SAADAWY, M., 2009, “The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract”, *Corrosion Science* 51, pp. 1038–1042.
- ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SIDAHMED, I.M., *et al.*, 2006, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media”, *Corrosion Science* 48, pp. 2765–2779.
- ABE, L. T., DA MOTA, R. V., LAJOLO, F. M. *et al.*, 2007, “Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L.”, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 27, pp. 394-400.
- ABIOLA, O. K., JAMES, A. O., 2010, "The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 52, pp. 661–664.
- ADEWUYI, A., GÖPFERT, A., WOLFF, T., 2014, "Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium", *Industrial Crops and Products*, v. 52, pp. 439– 449.
- AL-OTAIBI, M. S. AL-MAYOUF, A. M., KHAN, M., *et al.*, 2014, “Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, pp. 340–346.
- AMIN, M. A., IBRAHIM, M. M., 2010, "Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative", *Corrosion Science*, v. 53, pp. 873–885.
- ANDRADE, D., REZNIK, L. Y., CARVALHO, L. J., 2011, “Avaliação de aplicabilidade de inibidor ecológico de corrosão para o aço-carbono AISI 1020 em soluções com diferentes concentrações de íons cloreto”. *Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Porto de Galinhas, PE, Brasil, Maio 2011.

- ANGELO, P. M., JORGE, N., 2007, “Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão”, *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 66, pp. 1-9.
- BADIEA, A.M., MOHANA, K.N., 2009, "Corrosion Mechanism of Low-Carbon Steel in Industrial Water and Adsorption Thermodynamics in the Presence of Some Plant Extracts", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.18, pp. 1264–1271.
- BAMMOU, L., BELKHAOUA, M., SALGHI, R. *et al.*, 2014, "Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts", *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v.16, pp. 83–90.
- BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., KHAYATKASHANI, M., *et al.*, 2012, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents", *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, pp. 621– 633.
- BELLO, M., OCHOA, N., BALSAMO, V. *et al.*, 2010, "Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach", *Carbohydrate Polymers*, v.82, pp. 561–568.
- BENTRAH, H., RAHALI, Y., CHALA, A., 2013, “Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium”, *Corrosion Science*, v. 82, pp. 426-431.
- BOTT-NETO, J. L., GARCIA, A. C., OLIVEIRA, V. L. *et al.*, 2014, “Au/C catalysts prepared by a green method towards C3 alcohol electrooxidation: A cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.735, pp. 57–62.
- BRITO, E. S., ARAÚJO, M. C., ALVES, R. E. *et al.*, 2007, “Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jabolão, jussara and guajiru.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 23, pp.9389–9394.

- BUCHWEISHAIJA, J., 2009, "Plants as a source of green corrosion inhibitors: the case of gum exudates from *Acacia* species (*A. Drepanolobium* and *A. Senegal*)", *Tanz. J. Sci.*, v. 35, pp. 93-106.
- BUCHWEISHAIJA, J., MHINZI, G.S., 2008, "Natural Products as a Source of Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors: The Case of Gum Exudate from *Acacia seyal* var. *seyal*", *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 26, pp. 257-265.
- BUENO, G. V., 2008, *Otimização e formulação de uma mistura de inibidores de corrosão para o aço-carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico*, Dissertação de M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.
- 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.
- CARVALHO, L. J., BRASIL, S. L. D., ROCHA, G. M., *et al.*, "Uso de extrato de repolho roxo como inibidor de corrosão para aço-carbono". *Anais do INTERCORR*, paper nº 364, Fortaleza, Brasil, 2010.
- CHEVALIER, M., ROBERT, F., AMUSANT, N. *et al.*, 2014, "Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies", *Electrochimica Acta*, v. 131, pp. 96-105.
- CRUZ, A. P. G., 2013, *Recuperação de compostos bioativos a partir de resíduos da indústria vitivinícola*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DENG, S., LI, X., 2012a, "Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 64, pp. 253–262.
- DENG, S., LI, X., 2012b, "Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl", *Corrosion Science*, v. 55, pp. 407–415.

- DEYAB, M. A., 2014, "Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.036>.
- EDDY, N.O., ODOEMELAM, S.A., AMA, I.N., 2010, "Ethanol extract of *Ocimum gratissimum* as a Green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H_2SO_4 ", *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 3, pp. 165-172.
- EDDY, N. O., ODOEMELAM, S. A., ODIONGENYI, A. O., 2009, "Joint effect of halides and ethanol extract of *Lasianthera africana* on inhibition of corrosion of mild steel in H_2SO_4 ", *Journal Applied Electrochemistry*, v. 39, pp. 849–857.
- EDDY, N.O., ODOEMELAM, S.A, ODIONGENYI, A.O., 2008, "Ethanol Extract of *Musa acuminata* peel as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of mild steel in H_2SO_4 ", *Advances in Natural and Applied Sciences*, v. 2(1), pp. 35-42.
- EDUOK, U.M., UMOREN, S.A., UDOH, A.P., 2012, "Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1 M H_2SO_4 solutions", *Arabian Journal of Chemistry*, v.5, pp.325–337.
- EL BRIBRI, A., TABYAOUI, M., TABYAOUI, B. *et al.*, 2013, "The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution", *Materials Chemistry and Physics*, v.141, pp. 240-247.
- EL-ETRE, A. Y., 1998, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution", *Corrosion Science*, v. 40, pp. 1845-1850.
- EL-ETRE, A. Y., 2001, "Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin", *Corrosion Science*, v. 43, pp. 1031-1039.
- EL-ETRE, A. Y., 2003, "Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract", *Corrosion Science*, v. 45, pp. 2485–2495.
- EL-ETRE, A. Y., 2006a, "Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel", *Applied Surface Science*, v.252, pp. 8521–8525.

- EL-ETRE, A. Y., 2006b, "Natural onion juice as inhibitor for zinc corrosion", *Bulletin of Electrochemistry*, v. 22, pp. 75-80.
- EL-ETRE, A. Y., 2007, "Inhibition for acid Corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.314, pp. 578-583.
- EL-ETRE, A. Y., 2008, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Materials Chemistry and Physics*, v.108, pp. 278-282.
- EL-ETRE, A. Y., 2009, "Natural occurring substances as corrosion inhibitors for tin in sodium bicarbonate solutions", *Journal of the Korean Chemical Society*, v. 53, pp. 485-490.
- 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*, v. 42, pp. 731-738.
- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWY, Z. E., 2005, "Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract", *Corrosion Science*, v.47, pp.385–395.
- ELIAS, E. C. S., 2010, *Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físico-químicas. Estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo*. Tese de D.Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FAROOQI, I. H., HUSSAIN, A., QURAISHI, M. A., *et al.*, 1999, "Study of Low Cost Eco-Friendly Compounds as Corrosion Inhibitors for Cooling Systems", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 46, n. 5, pp. 328-331.
- FAROOQI, I. H., QUARAISHI, M.A., SAINI, P.A., 2000, "Recents Trends in Cooling Water Inhibitors", *Corrosion 2000 – Paper N° 00332*.

- FERNÁNDEZ, K., AGOSTIN, E., 2007, "Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry", *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, pp. 5-7.
- GARAI, S., GARAI, S., JAISANKAR, P., *et al.*, 2012, "A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution", *Corrosion Science*, v. 60, pp. 193-204.
- GARRIDO, J., BORGES, F., 2013, "Wine and grape polyphenols — A chemical perspective", *Food Research International*, v. 54, pp. 1844–1858.
- GENTIL, V., 2011, *Corrosão*. 6 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- GEORGÉ, S., BRAT, P., ALTER, P., *et al.*, 2005, "Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, pp. 1370-1373.
- GOMES, A., 1999, *Inibidores naturais de corrosão extraídos de vegetais tropicais*. Tese de D.Sc., IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- GONÇALVES, R.S., MELLO, L.D., 2001, "Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions", *Corrosion Science*, v. 43, pp. 457-470.
- GUERRA, C. C., MANDELLI, F., TONIETTO, J., *et al.*, 2009, *Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos*, In: Documentos nº 48, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Uva e Vinho, RS, Brasil.
- HALAMBEK, J., BERKOVIĆ, K., VORKAPIĆ-FURAČ, J., 2013, "*Laurus nobilis* L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution", *Materials Chemistry and Physics*, v. 137, pp. 788-795.
- HUSSIN, M. H., KASSIM, M. J., RAZALI, N. *et al.*, 2011, "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution", *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.

- HUSSIN, M. H., KASSIM, M. J., 2010, "Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by *Uncaria gambir* Extract", *Journal of Physical Science*, v. 21(1), pp. 1–13.
- HUSSIN, M. H., KASSIM, M. J., 2011, "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1M HCl", *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, pp. 461–468.
- IBRAHIM, T., ALAYAN, H., AL MOWAQET, Y., 2012, "The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl", *Progress in Organic Coatings*, v. 75, pp. 456– 462.
- JÚNIOR, E., LIMA, G., MORAIS, S., *et al.*, "Extrato do “limãozinho” como inibidor da corrosão do cobre em meio ácido". *Congresso da Associação Norte Nordeste de Química*, Natal, RN, Brasil, Abril 2011.
- KALAISELVI, P., CHELLAMMAL, S., PALANICHAMY, S., *et al.*, 2010, "Artemisia pallens as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium", *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, pp. 643–648.
- KAMAL, C., SETHURAMAN, M. G., 2012, "*Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel", *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, pp. 155–161.
- KUMAR, K. P. V., PILLAI, M. S. N., THUSNAVIS, G. R., 2011, "Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium", *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 27, pp. 1143-1149.
- KUMAR, P., SHARMA, B., BAKSHI, N., 2009, "Biological activity of alkaloids from *Solanum dulcamara* L.", *Natural Product Research*, v. 23, pp. 719–723.
- KUTCHAN, T. M., 1995, "Alkaloid Biosynthesis - The Basis for Metabolic Engineering of Medicinal Plants", *The Plant Cell*, v. 7, pp. 1059-1070.
- LECANTE, A., ROBERT, F., & BLANDINIÈRES, P.A., *et al.*, 2011, "Anti-corrosive properties of *S. tinctoria* and *G. ouregou* alkaloid extracts on low carbon steel", *Current Applied Physics*, v.11, pp. 714-724.

- LI, L., ZHANG, X., LEI, J., *et al.*, 2012a, "Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel", *Corrosion Science*, v. 63, pp. 82-90.
- LI, X., DENG, S., 2012, "Inhibition effect of *Dendrocalamus brandisii* leaves extract on aluminum in HCl, H₃PO₄ solutions", *Corrosion Science*, v.65, pp.299-308.
- LI, X., DENG, S., FU, H., 2010, "Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution", *Journal Applied Electrochemistry*, v. 40, pp. 1641-1649.
- LI, X., DENG, S., FU, H. *et al.*, 2014, "Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution", *Corrosion Science*, v.78, pp. 29–42.
- LI, X., DENG, S., FU, H., 2012b, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corrosion Science*, v.62, pp. 163–175.
- LI, Y., ZHAO, Q., BAORONG, H., 2005, "Berberine as a Natural source inhibitor for Mild Steel in 1 M H₂SO₄", *Applied Surface Science*, v. 252, pp. 1245-1253.
- MELLO, L. M. R., 2013, "Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012", In: Comunicado Técnico 137, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, RS, Brasil.
- MONTEIRO, M. V. C., 2012, *Avaliação da estabilidade de prateleira de produtos naturais para aplicação como inibidores de corrosão através de técnicas eletroquímicas*, Trabalho de Conclusão de Curso, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MOURYA, P., BANERJEE, S., SINGH, M. M., 2014, "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor", *Corrosion Science*, v. 85, pp. 352–363.
- OBI-EGBEDI, N. O., OBOT, I.B., UMOREN, S.A., 2012, "*Spondias mombin* L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory", *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, pp. 361-373.

- ODEWUNMI, N. A., UMOREN, S. A., GASEM, Z. M., 2014, "Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.030>
- OGUZIE, E. E., ENENEBEAKU, C. K., AKALEZI, C. O., *et al.*, 2010, "Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 349, pp. 283–292.
- OGUZIE, E. E., 2008, "Corrosion Inhibitive Effect and Adsorption Behaviour of *Hibiscus Sabdariffa* Extract on Mild Steel in Acidic Media". *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 26, pp. 303-314.
- OKAFOR, P. C., IKPI, M. E., UWAH, I. E., 2008, "Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", *Corrosion Science*, v. 50, pp. 2310–2317.
- OSTOVARI, A., HOSEINIEH, S. M., PEIKARI, M., *et al.*, 2009, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)", *Corrosion Science*, v. 51, pp. 1935–1949.
- QURASHI, M. A., SINGH, A., SINGH, V. K., *et al.*, 2010, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves", *Materials Chemistry and Physics*, v. 122, pp. 114–122.
- PEREIRA, S. S., 2009, *Óleo de Alho e Extratos da Casca de Alho como Inibidores Naturais de Corrosão*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRABHU, D., RAO, P., 2013, "*Coriandrum sativum* L.—A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.1, pp. 676–683.

- RADOJČIĆ, I., BERKOVIĆ, K., KOVAČ, S., *et al.*, 2008, "Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors", *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1498–1504.
- RAJA, P. B., QURESHI, A. K., RAHIM, A. A. *et al.*, 2013, "Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media", *Corrosion Science*, v.69, pp. 292–301.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2009, "Strychnos nux-vomica an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M sulfuric acid medium". *Materials and Corrosion*, v. 60, pp. 22-28.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G., 2008, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Materials Letters* 62, pp. 2977-2979.
- RAJENDRAN, S., SHANMUGAPRIYA, S., RAJALAKSHMI, T. *et al.*, 2005, "Corrosion Inhibition by an Aqueous Extract of Rhizome Powder", *Corrosion Science*, v. 61, pp. 685-692.
- RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., *et al.*, 1999, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Rad. Biol. Med.*, v. 26, pp.1231-1237.
- REVIE, R. W., UHLIG, H. H., 2008, *Corrosion and Corrosion Control*. 4 ed. New Jersey, Estados Unidos, Wiley-Interscience.
- RIEDER, E. S., BRUSAMARELLO, V., BIANCHI, A. L., *et al.*, 2009, "Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS", *Matéria (Rio J.)*, v.14, pp. 1000-1014.
- RIVERA-GRAU, L.M., CASALES, M., REGLA, I. *et al.*, 2012a, "CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, pp. 13044-13057.
- RIVERA-GRAU, L.M., CASALES, M., REGLA, I. *et al.*, 2012b, "Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined

Effect of CO₂ and H₂S", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, pp. 12610-12620.

ROCHA, J. C., 2009, *Aplicação de produtos naturais como inibidores de corrosão em meio ácido*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROCHA, J. C., 2013, *Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROCHA, J. C., GOMES, J. A. C. P., D'ELIA, E., 2010, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts", *Corrosion Science*, v. 52, pp. 2341–2348.

RUFINO, M. S. M., ALVES, R. E., BRITO, E. S., *et al.*, 2007, "Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS ^{•+}." *Comunicado Técnico on line - Embrapa Agorindústria Tropical*, v. 128, pp. 1-4.

SARATHA, R., PRIYA, S.V., THILAGAVATHY, P., 2009, "Investigation of *Citrus aurantiifolia* Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl". *E-Journal of Chemistry*, v. 6(3), pp. 785-795.

SATAPATHY, A. K., GUNASEKARAN, G., SAHOO, C. S., *et al.*, 2009, "Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, v. 51, pp. 2848–2856.

SATHIYANATHAN, R. A. L., MARUTHAMUTHU, S., SELVANAYAGAM, M. *et al.*, 2005, "Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus communis* leaves" *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 12, pp. 356-360.

SHAEMILA, A., PREMA, A. A., SAHAYARAJ, P. A., 2010, "Influence of *Murraya koenigii* (Curry leaves) extract on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution", *Rasayan Journal of Chemistry*, v. 3, pp. 74-81.

SILVA, M. L. L. R., 2003, "Caracterização dos subprodutos da vinificação", *Millenium - Revista ISPV*, pp. 123-133.

- SINGLETON, V. L., ROSSI, J.A., 1965, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic-acid reagents." *American Journal of Enology and Viticulture*. pp. 144-168.
- SOUZA, E.A., 2007, *Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com elevado ciclo de concentração*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUZA, F.S., GIACOMELLI, C., GONÇALVES, R. G., *et al.*, 2012, "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper", *Materials Science and Engineering C*, v. 32, pp. 2436–2444.
- SUEDILE, F., ROBERT, F., ROOS, C., LEBRINI, M., 2014, "Corrosion inhibition of zinc by *Mansoa alliacea* plant extract in sodium chloride media: Extraction, Characterization and Electrochemical Studies", *Electrochimica Acta.*, v. 133, pp. 631–638.
- TORRES, V. V., 2007, *Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- UMOREN, S. A., OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O., 2009, "*Raphia hookeri* gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid", *Journal of the Materials Science*, v. 44, pp. 274–279.
- UMOREN, S. A., SOLOMON, M. M., EDUOK, U. M. *et al.*, 2014, "Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, pp. 1048–1060
- UWAH, I.E., OKAFOR, P.C., EBIEKPE, V.E., 2013, "Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics", *Arabian Journal of Chemistry*, v.6, pp. 285–293.

- VALEK, L., MARTINEZ, S., 2007, "Copper corrosion inhibitor by *Azadirachia indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid", *Materials Letters*, v. 61, pp. 148-151.
- WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EdUSP.
- YARO, A. S., KHADOM, A. A., WAEL, R. K., 2013, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid", *Alexandria Engineering Journal*, v.52, pp. 129–135.
- ZNINI, M., MAJIDI, L., BOUYANZER, A. *et al.*, 2012, "Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄", *Arabian Journal of Chemistry*, v.5, pp. 467–474.
- ANÔNIMO (1999), *ASTM G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials.