



Avaliação da estabilidade de prateleira de
produtos naturais para aplicação como
inibidores de corrosão através de técnicas
eletroquímicas

Mariana Vieira Casanova Monteiro

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Leila Yone Reznik, D.Sc.

Janaina Cardozo da Rocha, M.Sc.

Novembro de 2012

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE PRATELEIRA DE PRODUTOS NATURAIS PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

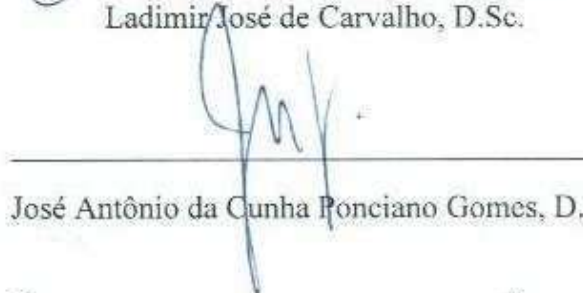
Mariana Vieira Casanova Monteiro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:



Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

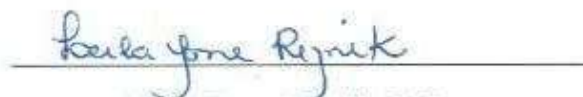


José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

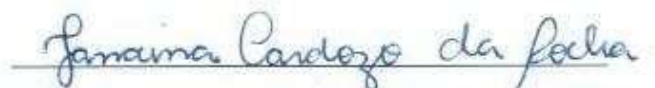


Adriana Barbosa da Silva, M.Sc.

Orientado por:



Leila Yone Reznik, D.Sc.



Janaina Cardozo da Rocha, M.Sc.

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Novembro de 2012

Monteiro, Mariana Vieira Casanova.

Avaliação da estabilidade de prateleira de produtos naturais para aplicação como inibidores de corrosão através de técnicas eletroquímicas. / Mariana Vieira Casanova Monteiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xii, 71 p; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Leila Yone Reznik e Janaina Cardozo da Rocha

1. Inibidores de Corrosão. 2. Produtos naturais. 3. Aço- carbono. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Leila Yone Reznik; Janaina Cardozo da Rocha. I. 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 e por terem sido meus exemplos para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje;

À minha avó, Aparecida, por todo carinho e dedicação, tendo sido minha segunda mãe desde que nasci. E ao meu irmão, Rodrigo, por ser meu amigo e por estar sempre torcendo por mim;

Ao meu namorado, Henrique, por ter dividido comigo a maior parte dessa jornada na Escola de Química, sempre me contagiando com sua alegria e amor;

À minha coorientadora, Janaina, por toda confiança, força, amizade e incentivo. E por dividir comigo seus conhecimentos, contribuindo muito para o desenvolvimento deste trabalho;

À Professora Leila Yone Reznik, pela fundamental orientação, confiança e apoio para que eu pudesse desenvolver o presente trabalho;

Ao Professor José Antônio da C. Ponciano Gomes pelos ensinamentos transmitidos e pelas importantes sugestões ao longo do desenvolvimento das pesquisas;

Aos demais professores da Escola de Química por terem contribuído para a minha formação de forma fundamental no Curso de Engenharia Química;

À equipe do Laboratório de Corrosão, LabCorr, por toda simpatia, ajuda e amizade;

Aos meus amigos, especialmente, à Cinthia, Clara, Isabela, Fernanda, William e Allan, por terem dividido comigo dias de alegrias e angústias durante esses anos de estudo;

À banca examinadora pelas contribuições a melhoria deste trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE PRATELEIRA DE PRODUTOS
NATURAIS PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO
ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Mariana Vieira Casanova Monteiro

Novembro, 2012

Orientadores: Prof^a Leila Yone Reznik, D.Sc.

Janaina Cardozo da Rocha, M.Sc.

Esse trabalho investigou, através de técnicas eletroquímicas, a estabilidade química de prateleira da eficiência inibidora de extratos naturais na inibição à corrosão do aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} durante três meses de armazenagem, após a preparação do extrato. Os extratos analisados foram de cascas de laranja, sementes de mamão e folhas de repolho roxo. Foram realizadas extrações hidroalcoólicas e por meio de infusões. Todos os extratos foram liofilizados, sendo que os hidroalcoólicos foram rotaevaporados primeiramente a fim de remover o etanol. Após a liofilização, os extratos provenientes da laranja e do mamão foram armazenados em dessecadores, porém os extratos provenientes do repolho tiveram que ser ressuspendidos e armazenados em geladeira. O comportamento eletroquímico do aço-carbono foi investigado por meio de medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica e catódica em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) para cada solução. Os extratos das cascas da laranja e das sementes do mamão demonstraram alta estabilidade, o que pode indicar a possibilidade de aplicação como inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono no meio estudado. Entretanto, os extratos do repolho roxo apresentaram uma degradação com o tempo de armazenagem. O melhor resultado de eficiência de inibição desses extratos, a partir da resistência de polarização, foi obtido para o extrato infuso das sementes do mamão, com uma eficiência igual a 91% para um tempo de armazenagem de 1 mês. As eficiências dos extratos infusos de cascas de laranja e de folhas de repolho roxo foram de 88% e 83%, respectivamente. Já os extratos hidroalcoólicos apresentaram eficiências iguais a 90%, 83% e 65% para os extratos de cascas de laranja, sementes de mamão e folhas de repolho, respectivamente, para o mesmo tempo de armazenagem citado anteriormente. Portanto, a presença dos extratos aumentou o valor da resistência de polarização em todos os casos. Porém, esse efeito foi decrescente com o tempo de armazenagem para os extratos provenientes do repolho.

ÍNDICE

I-	INTRODUÇÃO	1
II-	OBJETIVOS	3
II.1-	Objetivo Geral.....	3
II.2-	Objetivos Específicos	4
III-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III.1-	Corrosão	4
III.2-	Formas de Corrosão.....	5
III.3-	Meios Corrosivos.....	6
III.4-	Corrosão do Aço em Meio Ácido.....	7
III.5-	Variáveis Importantes na Proteção à Corrosão.....	9
III.6-	Inibidores de Corrosão.....	9
III.7-	Inibidores Naturais	11
III.8-	Material Vegetal	21
III.8.1-	Casca da Laranja “Pera”	21
III.8.2-	Sementes do mamão papaia	23
III.8.3-	Folhas do Repolho Roxo.....	25
III.8.4-	Preparo do Material Vegetal	27
III.9-	Métodos Eletroquímicos: Espectroscopia de Impedância eletroquímica e Curvas de Polarização	28
IV-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
IV.1-	Obtenção dos extratos	33
IV. 2-	Meio Corrosivo	35
IV. 3-	Ensaio Eletroquímicos	35
V-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
V.1-	Resultados experimentais obtidos dos extratos	37

V.2- Resultados obtidos das medidas eletroquímicas dos extratos	42
V.2.1- Resultados obtidos com os extratos da casca da laranja	42
V.2.2- Resultados obtidos com os extratos das sementes do mamão	48
V.2.3- Resultados obtidos com os extratos das folhas do repolho roxo.....	54
V.3- Relação entre a estabilidade e eficiência de inibição de todos os extratos.....	60
VI- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
VII- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III. 1- Formas de Corrosão	6
Figura III.2- Laranja "Pera".....	22
Figura III. 3- Estrutura química de dois dos principais constituintes encontrados nas cascas de laranja (Naringina à esquerda e hesperidina à direita)	23
Figura III. 4- Mamão papaia.....	24
Figura III. 5- Morfologia do repolho roxo.....	26
Figura III. 6- Estrutura química das antocianinas.....	27
Figura III. 7- Representação esquemática das curvas de polarização.	30
Figura III. 8- Representação esquemática do diagrama de <i>Nyquist</i>	32
Figura III. 9- Representação esquemática dos Diagramas de <i>Bode</i>	32
Figura IV. 1- Filtração a vácuo.....	34
Figura IV. 2- Liofilizador.	34
Figura IV. 3- Rotaevaporador.....	35
Figura IV. 4-AUTOLAB – PGSTA302	36
Figura V. 1- Espectro FTIR do extrato infuso da casca da laranja.....	37
Figura V. 2- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.....	38
Figura V. 3- Espectro FTIR do extrato infuso das sementes do mamão.....	39
Figura V. 4- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão.....	40
Figura V. 5- Espectro FTIR do extrato infuso das folhas do repolho.	41
Figura V. 6- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho.	41
Figura V. 7- Diagramas de <i>Nyquist</i> obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja, em diferentes tempos de armazenamento.	43
Figura V. 8- Diagramas de <i>Bode</i> obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato infuso da laranja para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses(□) e 3 meses (Δ).	44
Figura V. 9- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja em diferentes tempos de armazenamento.....	45

- Figura V. 10- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja, em diferentes tempos de armazenamento..... 46
- Figura V. 11- Diagramas de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico da laranja para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses(□) e 3 meses (Δ)..... 47
- Figura V. 12- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja em diferentes tempos de armazenamento. 48
- Figura V. 13- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento. 49
- Figura V. 14- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (-) e na presença do extrato infuso das sementes do mamão para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ)... 50
- Figura V. 15- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento. 51
- Figura V. 16- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento..... 52
- Figura V. 17- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ). 53
- Figura V. 18- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento. 54
- Figura V. 19- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento. 55
- Figura V. 20- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (-) e na presença do extrato infuso das folhas de repolho roxo para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ). .. 56
- Figura V. 21- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso das folhas de repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento. 57

- Figura V. 22- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento..... 58
- Figura V. 23- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L-1 na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo para tempo de armazenamento de 1 mês (○), 2 meses (□) e 3 meses (Δ). 59
- Figura V. 24- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L-1, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento. 60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela V.1: Valores de Potencial de Corrosão em função dos diferentes extratos, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹	42
Tabela V.2: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso da casca da laranja, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	43
Tabela V.3: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico da casca da laranja, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	46
Tabela V.4: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso das sementes do mamão obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	49
Tabela V.5: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	52
Tabela V.6: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso das folhas do repolho obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	55
Tabela V.7: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ , e suas respectivas eficiências de inibição.....	58
Tabela V.8: Valores de eficiências de inibição em função do tipo de extrato e do tempo de armazenamento do mesmo.....	62

I- INTRODUÇÃO

A corrosão geralmente é um processo espontâneo, que transforma os materiais metálicos, de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer aos fins a que se destinam. Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário e marítimo, nos meios de comunicação, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Os prejuízos causados pelos danos de corrosão, do ponto de vista econômico, atingem custos extremamente altos, tanto diretos como indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas, provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos (ROCHA, 2009). Por isso, a corrosão tem sido alvo de estudos extensos, objetivando controlá-la com menor custo e mínimo de agressão ambiental possível (PEREIRA, 2009).

As soluções de ácido são amplamente utilizadas na indústria, com importantes áreas de aplicação. Entre meios ácidos, o ácido clorídrico, utilizado na decapagem de metais, como ferro e aço, e na acidificação de poços de petróleo, é mais econômico, eficiente e simples, se comparado a outros ácidos minerais (ROCHA *et al.*, 2010).

Muitos metais e ligas usadas em diferentes atividades humanas são suscetíveis a diferentes mecanismos de corrosão devido à exposição a diferentes meios corrosivos. (EL-ETRE *et al.*, 2005). O aço-carbono é uma das ligas mais importantes e frequentemente usadas em grandes aplicações industriais (EL-ETRE, 2008). Nestas últimas décadas, tem havido progressos consideráveis, tanto na fabricação de novas ligas ferrosas quanto no desenvolvimento de novos materiais (ROCHA, 2009). Em particular, o aço-carbono 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, 2000). Pelo seu baixo custo e pela amplitude do seu uso é de se esperar que o campo de exposição e deterioração do aço-carbono também ocorra de maneira ampla (ROCHA, 2009). Problemas de corrosão podem surgir como resultado da interação das soluções aquosas agressivas com o material. Assim, as soluções de

ácido devem conter alguns compostos para prevenir a corrosão deste metal (EL-ETRE, 2008, EL-ETRE, 2000).

A corrosão pode ser minimizada por meio de estratégias adequadas que, por sua vez, reprimam, retardem ou eliminem completamente as reações anódicas ou catódicas ou, até mesmo ambas (RAJA & SETHURAMAN, 2008). Cada tipo de corrosão tem um método adequado para combatê-la. Os métodos de proteção contra o processo corrosivo não são espontâneos, tendo, assim, um custo (GOMES, 1999). Entre os vários métodos de controle e prevenção da corrosão, o uso de inibidores de corrosão é muito popular, sendo um dos os métodos utilizados para reduzir a taxa de corrosão metálica (RAJA & SETHURAMAN, 2008, EL-ETRE *et al.*, 2005).

Inibidores de corrosão 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, reduzem, evitam, previnem ou impedem 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). A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores de corrosão, largamente utilizados na indústria, depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio. 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 (PEREIRA, 2009, ROCHA *et al.*, 2010, EL-ETRE, 2008, EL-ETRE, 1998).

A natureza tóxica desses inibidores sintéticos exigiu atividades de pesquisa visando encontrar uma alternativa mais ambientalmente limpa (AMIN & IBRAHIM, 2010). Assim, se destacam os inibidores provenientes de extratos naturais, conhecidos como inibidores verdes ou ecológicos. PEREIRA (2009) mostra que na literatura têm sido relatados estudos sobre o efeito antioxidante de vegetais. 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 de raízes têm sido relatados como eficazes

inibidores de corrosão em diferentes ambientes agressivos (ROCHA *et al.*, 2010). Além disso, esses extratos são geralmente baratos e podem ser obtidos por simples processo de extração (EI-ETRE, 2008, EL-ETRE, 2007).

No Brasil, o processamento de produtos agrícolas gera uma grande quantidade de subprodutos oriundos do tratamento industrial, tais como sementes, polpas e cascas. Surge então o problema da geração de resíduos, agravando a situação da poluição ambiental (ROCHA, 2009). PEREIRA (2009) afirma que muitos materiais que poderiam ser reaproveitados acabam sendo inutilizados, inclusive compostos orgânicos. Além disso, se mal processados, os rejeitos podem trazer consequências danosas ao meio ambiente, pois a água que sai desses resíduos, por exemplo, pode gerar um escoamento de outros materiais nocivos presente no meio.

Por isso, a tecnologia limpa, objetivando minimizar a geração de resíduos de forma preventiva, intervém visando aprimorar a produção de alimentos com a diminuição de poluentes. Poucos são os trabalhos que ressaltam a importância do reaproveitamento dos resíduos descartados pela indústria. Considerando que a quantidade de resíduos é muito grande, seus subprodutos podem agregar valor, havendo, portanto, um interesse econômico, científico e tecnológico (ROCHA, 2009).

Somando a necessidade de se aproveitar resíduos alimentícios gerados com a busca por alternativas ao uso de compostos tóxicos como inibidores de corrosão, o presente trabalho visa estudar a ação inibidora de certos extratos oriundos de produtos naturais na corrosão do aço-carbono em meio ácido.

II- OBJETIVOS

II.1- Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar a estabilidade do efeito inibidor dos extratos de cascas de laranja, das sementes do mamão e das folhas de repolho roxo na corrosão do aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , armazenados durante

três meses. Para isso, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de curvas de polarização anódica e catódica e impedância eletroquímica.

II.2- Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos desse trabalho estão:

- Avaliação de diferentes métodos de extração (infusão e hidroalcoólica) visando constatar a metodologia mais eficiente.

- Estudo da estabilidade dos extratos com o tempo (1, 2 e 3 meses).

- Comparação do poder inibidor dos extratos dos produtos naturais supracitados.

III-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1- Corrosão

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

Com exceção de alguns metais nobres que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos, sendo comuns as ocorrências de óxidos e sulfetos metálicos. Isso ocorre porque os metais, nas suas formas refinadas, se encontram em um nível energético superior ao do composto. Esta é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão. Logo, a maioria dos compostos, que possuem conteúdo energético inferior ao dos metais, é relativamente estável. Desse modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos e gases do meio ambiente em que são colocados (GENTIL, 2011).

Também estão sendo desenvolvidas pesquisas visando diminuir a biocorrosão, que afeta muitas atividades, principalmente as relacionadas à indústria petrolífera na produção e perfuração de poços de petróleo, o que ocasiona expressivas perdas econômicas (MOTA & PRANTERA, 2009). Estudos permitem concluir que quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado o seu gasto com corrosão; daí poder-se considerar que a corrosão avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico e, por isso, as medidas para sua prevenção e combate não podem ser relegadas a plano secundário (GENTIL, 2011).

Em relação ao Brasil, apesar de não existirem estudos completos sobre os prejuízos causados pela corrosão, é possível fazer-se uma estimativa considerando-se um estudo que conclui que o custo da corrosão para um país industrializado é de aproximadamente 3,5% do seu PIB. Estima-se, então, que no país os prejuízos decorrentes da corrosão ultrapassem 30 bilhões de dólares anuais (RIEDER *et al.*, 2009).

III.2- Formas de Corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. GENTIL (2011) explica que 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.

Morfologicamente, a corrosão pode ser classificada em: uniforme; por placas; alveolar; puntiforme ou por pite; intergranular; intragranular; filiforme; por esfoliação; grafítica; dezincificação; empolamento por hidrogênio e em torno de cordão de solda (GENTIL, 2011). As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são: a corrosão uniforme, a corrosão galvânica, a corrosão por frestas e a corrosão por pites (ROCHA, 2009).



Figura III. 1- Formas de Corrosão (GENTIL, 2011).

Entretanto, o ataque uniformemente distribuído por grandes regiões da superfície metálica é certamente a forma mais comum de corrosão. Ela se distribui, em geral, por grandes áreas da superfície metálica e a velocidade com que progride, por ser uniforme, pode ser estimada (ROCHA, 2009).

III.3- Meios Corrosivos

GENTIL (2011) descreve que 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.

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

Percebe-se, então, que a corrosão em meios aquosos é a mais comum, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o

principal solvente. Atualmente se aceita que a corrosão em meios aquosos e por oxidação e corrosão quente são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos. Já a natureza dos processos de corrosão em meios orgânicos e de corrosão por metais líquidos não pode ser precisada, uma vez que os seus mecanismos não foram ainda devidamente estabelecidos (WOLYNEC, 2003).

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, formando, assim, uma pilha de corrosão. Esse processo pode ser decomposto em três etapas principais:

- **processo anódico** – passagem dos íons para a solução;
- **deslocamento dos elétrons e íons**- transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e difusão de ânions e cátions na solução;
- **processo catódico**- recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução (GENTIL, 2011).

III.4- Corrosão do Aço em Meio Ácido

Soluções ácidas são utilizadas em processos de acidificação de poços de petróleo. A acidificação de matriz é uma técnica de estimulação na qual se injeta uma 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, proporcionam 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.

No caso de formações carbonáticas, por exemplo, pode-se utilizar ácido clorídrico, ácido acético e ácido fórmico, ácido sulfônico e cloroacético. Entretanto, o ácido clorídrico é o mais utilizado em dissoluções de rochas com alto teor de carbonato (maior que 20%), na forma de solução com concentração entre 15% a 28% (p/v). A dissolução da rocha é proveniente da reação entre o ácido clorídrico e a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Os ácidos orgânicos apresentam como vantagem a característica de serem menos corrosivos que o ácido clorídrico, tornando-os indicados

para situações onde as perdas por corrosão são mais acentuadas. Contudo, por serem ácidos mais fracos, necessitam de maior tempo de contato com a formação rochosa.

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 é através do uso de inibidores de corrosão, cuja natureza e concentração dependem do tipo de fluido de acidificação usado, da composição dos metais e da temperatura à qual serão submetidos (ELIAS, 2010).

Além disso, soluções aquosas de ácidos são usadas para remover contaminantes de superfícies (carepa ou casca de laminação, produtos de corrosão, entre outros), em um processo denominado decapagem ácida. Isto porque uma superfície metálica destinada a receber um tratamento qualquer de acabamento necessita sofrer processos de limpeza e preparo da superfície. A presença de óleos, graxas e de outros materiais gordurosos, por exemplo, não só prejudica a aderência de revestimentos, como também pode acarretar o aparecimento de defeitos graves no mesmo. (GENTIL, 2011).

Ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico, nítrico e fluorídrico são empregados na limpeza e tratamento da superfície dos aços. Entretanto 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).

A carepa presente na superfície metálica contém óxidos FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , sendo o FeO o mais solúvel, que é também o que se encontra adjacente à superfície do metal. Com a solubilização da camada de FeO , as outras se desprendem expondo o material metálico 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 empolamento ocasionados pelo hidrogênio (GENTIL, 2011).

Para atenuar esses problemas são utilizados tensoativos (umectantes) e inibidores de corrosão. A adição de inibidores em banhos ácidos permite reduzir fortemente a corrosão do metal, sem afetar a dissolução dos óxidos que é a principal finalidade da operação. A indústria dos inibidores de decapagem adquiriu grande

dimensão, sendo que os inibidores mais utilizados são compostos orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio (ROCHA, 2009).

III.5- Variáveis Importantes na Proteção à Corrosão

Para prevenir o processo corrosivo, se devem levar em consideração, principalmente, três aspectos: o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais. Considerando-se o material metálico, tem-se como variáveis importantes: variação da composição química; impurezas; processo de obtenção; tratamento térmico; estado da superfície; forma; tratamento mecânico; junção de materiais e contato com outros metais. Para o meio corrosivo, pode-se considerar: composição química; concentração; impurezas; pH; temperatura; teor de gás oxigênio; pressão e suspensão. Já as condições operacionais apresentam as variáveis: esforço mecânico; movimento entre o material metálico e o meio; condições de imersão; meios de proteção contra a corrosão e operação contínua (GOMES, 1999).

Os métodos práticos, adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos podem ser, portanto, esquematizados baseados em quatro grupos: modificação do processo (projeto de estrutura, condições da superfície, aplicação de proteção catódica); modificação do metal (aumento da pureza, adição de elementos, tratamento térmico); utilização de revestimentos protetores (com produtos da reação, orgânicos, inorgânicos, metálicos, temporários) e modificação do meio corrosivo (desaeração da água, purificação ou diminuição da umidade do ar, adição de inibidores de corrosão) (GENTIL, 2011).

III.6- Inibidores de Corrosão

O 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. Para que um inibidor seja eficiente, deve-se considerar às causas da corrosão, o custo de sua utilização, as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, além das condições adequadas de

adição e controle. Para o custo da utilização dos inibidores de corrosão, deve-se avaliar o aumento de vida útil do equipamento, eliminação de paradas não programadas, prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão, aspectos decorativos de superfícies metálicas e a ausência de contaminação de produtos.

Além da classificação pela composição (orgânico ou inorgânico), um inibidor pode ser classificado tendo como critério o seu comportamento. Assim, ele pode ser denominado inibidor anódico, catódico, misto ou de adsorção. Os inibidores anódicos têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. 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, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões e deslocando o 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 possuidores de 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).

ROCHA (2009) explica que para selecionar um inibidor a ser adicionado no meio ácido é preciso avaliar a solução a ser utilizada, verificando sua concentração, temperatura e velocidade do fluxo, além da presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas e da natureza do metal. Além disso, é importante ressaltar que a relação eficiência/concentração é o critério mais relevante para verificar a eficiência de um inibidor. Isto porque a alta proteção utilizando baixa concentração de inibidor é

recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada.

III.7- Inibidores Naturais

Atualmente, existe uma preocupação grande que visa minimizar a utilização de produtos tóxicos e não compatíveis com o meio ambiente, evitando, desse modo, impactos ambientais. Por isso, há a necessidade de se desenvolver tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão.

Muitos inibidores de corrosão sintéticos têm demonstrado boa atividade anticorrosiva (PEREIRA, 2009). Compostos inorgânicos, como por exemplo, nitrito e nitrato são utilizados como inibidores de corrosão em diversos meios. Porém, a biotoxicidade desses produtos limita a sua aplicação (ROCHA, 2009).

O uso de produtos naturais como agentes anticorrosivos mostra-se uma alternativa, já que os mesmos são ecologicamente corretos e inofensivos. Dentre eles, se destacam os compostos orgânicos extraídos de vegetais, os denominados inibidores verdes ou ecológicos (PEREIRA, 2009). Extratos aquosos das plantas contêm proteínas, carboidratos, tiaminas, ácido ascórbico e riboflavinas, sendo estes constituintes formados de nitrogênio e oxigênio. A adsorção torna-se possível por meio dos centros ativos destes átomos. Além disso, estes complexos podem causar a obstrução dos microanodos e microcatodos que são gerados na superfície sob condições corrosivas, retardando, então, a dissolução do metal (ROCHA, 2009).

Devido ao baixo custo no desenvolvimento dos inibidores naturais, os pesquisadores vêm investigando o uso de extratos de diferentes vegetais. Geralmente, o desempenho desses inibidores tem sido avaliado por meio de medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas como curvas de polarização e impedância eletroquímica (ROCHA, 2009).

GOMES (1999) avaliou extratos aquosos e etanólicos das cascas de abacate e manga e das folhas de repolho branco e constatou que todos apresentaram um bom efeito inibidor para o aço-carbono 1020, em meio contendo H_2SO_4 . O extrato que

apresentou a melhor eficiência inibidora foi o da casca de manga com 91% em 15 minutos de imersão. O autor verificou também que a eficiência inibidora diminuiu com o tempo de imersão para os três extratos estudados, mostrando uma diminuição da sua estabilidade.

Visando encontrar também um inibidor barato e ambientalmente seguro para a corrosão em diversos materiais, o pesquisador El-Etre vem desenvolvendo desde 1998, seus estudos no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Benha, no Egito. Sua pesquisa é bastante ampla e tem como foco o estudo de inibidores de corrosão naturais. EL-ETRE & ABDALLAH (2000), estudaram o mel como inibidor de corrosão do aço-carbono em solução aquosa com alta salinidade. 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 aumento da concentração e diminuiu com o tempo de imersão. 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} .

O ácido clorídrico é um dos agentes mais utilizados em o setor industrial. Porém, devido à agressividade da solução de ácido no aço-carbono, a utilização de inibidor para evitar a dissolução do metal no processo é inevitável (HUSSIN *et al.*, 2011). Pensando nisso, vários pesquisadores desenvolveram estudos de inibidores de corrosão do aço-carbono, em meio de HCl. Utilizando folhas de henna (*Lawsonia*), EL-ETRE *et al.* (2005) verificaram a boa eficiência de inibição desse extrato na corrosão do aço-carbono tipo L-52, imerso em meio de ácido clorídrico 0,1 M. Eles obtiveram uma EI% de 95% para 800 mg/L de extrato e constataram que o extrato atua como um inibidor misto, com suas moléculas se adsorvendo nos sítios anódicos e nos sítios catódicos na superfície metálica. Os principais componentes dos extratos de henna são os compostos aromáticos hidroxilados como os taninos e a 2-hidroxi-1,4-naftilquinona.

Os autores também realizaram esse estudo utilizando outros meios: alcalino (NaOH 0,1 mol L^{-1}) e neutro (NaCl 3,5%), encontrando eficiência abaixo da encontrada

em meio ácido: 91,1% em meio neutro e 65,6% em meio básico para 800 mg/L de extrato, mostrando que a adsorção depende do meio utilizado. Além disso, outros materiais (níquel e zinco) foram igualmente testados, obtendo eficiências de inibição um pouco menores para o meio ácido e maiores para o meio básico, se comparadas às obtidas com o aço-carbono.

TORRES (2007) estudou extratos aquosos de coentro e borra de café como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 M. Os extratos foram obtidos por dois métodos de extração: decocção e infusão. Os resultados de perda de massa em meio de HCl, obtidos 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 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.

El-Etre avaliou os extratos de folhas de oliveira (*Olea europaea* L) e de raízes de zallouh (*Férula hermonis*) na inibição da corrosão do aço-carbono em solução de HCl 2 M. Foi encontrada uma EI% de 91% com 900 mg/L do extrato de folhas de oliveira. A atividade antioxidante e anticorrosiva desse extrato foram relacionadas à presença de compostos fenólicos adsorvidos na superfície do aço-carbono (EL-ETRE, 2007). A eficiência do extrato das raízes de zallouh foi similar, de 93%, para a mesma concentração de 900 ppm. A substância benzoato de ferutanol das raízes de zallouh foi apontada, pelo autor, como a responsável pela filmagem (EL-ETRE, 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 meio de ácido clorídrico, utilizando as técnicas de perda de massa e gasometria. Comparando as eficiências máximas dos extratos analisados observou-se que o extrato de folhas foi o que obteve a maior EI%, seguido do extrato de folhas e sementes. A eficiência obtida para o extrato de folhas foi 94,1% para o HCl 2M utilizando-se uma concentração de 4,0 g/L de extrato. Os autores também estudaram a inibição da

corrosão do aço-carbono em meio de ácido sulfúrico, obtendo, entretanto, eficiências menores do que as obtidas para o ácido clorídrico (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. As cascas dessas frutas mostraram serem possíveis inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1M, já que a presença desses extratos aumentou significativamente o valor da resistência de polarização. O melhor resultado de eficiência de inibição foi obtido para o extrato de casca de laranja, com uma eficiência igual a 95% para uma concentração de 400 ppm de extrato. A eficiência dos extratos de casca de maracujá, manga e caju foram 88%, 83%, 75% e respectivamente, todos se utilizando a concentração de 400 ppm. Observou-se também que, o efeito de inibição foi crescente com a concentração.

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 1M. Foi verificado, 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% para o aço-carbono, obtido através de técnica de impedância eletroquímica. Nos testes de perda de massa, a EI% atingiu valores de até 93%. Além disso, foram realizadas análises de Cromatografia Gasosa, que mostraram a presença de compostos organossulfurados, 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% aumentou 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 (PEREIRA 2009).

SATAPATHY *et al.* (2009) investigaram o efeito de inibição de corrosão do extrato de folhas da planta *Justicia gendarussa*, encontrada em regiões da Índia, em aço-carbono imerso em meio de HCl 1 M. Foram utilizadas técnicas de perda de massa

e eletroquímicas e concluiu-se que o extrato da planta atua como inibidor misto. Os resultados foram bons, mostrando que este extrato é efetivo na redução de corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico na faixa de temperatura de 25-70 °C. Conforme o esperado, a EI% aumenta com o aumento da concentração de inibidor, sendo encontrada uma eficiência de inibição de 93% utilizando-se uma concentração de 150 ppm do extrato, à temperatura de 25 °C.

Pesquisadores de uma universidade do Irã avaliaram a eficiência do extrato de henna, já estudado anteriormente por El-Etre, na corrosão do aço-carbono. Eles acrescentaram ao estudo a observação do poder inibidor dos principais constituintes do extrato: lawsone, ácido gálico, α -D-glicose e ácido tânico. Os experimentos foram realizados utilizando o ácido clorídrico 1M como meio corrosivo e as análises foram feitas a partir de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. Os autores constataram que a maior eficiência de inibição utilizando-se o extrato de henna foi de 92,06%, obtida em concentração de 1,2 g/L de extrato. Se considerados todos os componentes analisados, o aumento da eficiência de inibição ocorreu na 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).

OGUZIE *et al.* (2010) estudaram o efeito de inibição de extratos de folhas de *Dacryodis edulis* na corrosão do aço-carbono utilizando meio de HCl 1 M, através de gravimetria e técnicas eletroquímicas. Resultados de impedância eletroquímica mostraram uma eficiência um pouco baixa, de 66%, para 800 ppm de extrato em meio de ácido clorídrico. Os autores também estudaram, neste mesmo trabalho, o ácido sulfúrico como meio corrosivo, sendo que, neste meio, a EI% foi maior (79,1%).

Extrato metanólico de folhas de uma pequena erva (*Artemisia pallens*) foi testado como inibidor de corrosão para aço-carbono em meio de HCl 4N e concentrado. Foram utilizadas técnicas de perda de massa e de polarização. Novamente, a eficiência de inibição mostrou-se proporcional à concentração do extrato, sendo encontrada uma EI% de 93% em concentrações de 1,5 g/L no meio de HCl 4N e 96,5% utilizando-se 40 g/L do ácido clorídrico concentrado (KALAISELVI *et al.*, 2010).

QURAIISHI *et al.* (2010) investigaram a inibição da corrosão do aço-carbono em soluções de ácido clorídrico pelo extrato aquoso de folhas de *Murraya koenigii*, usando técnicas de perda de massa, impedância eletroquímica e polarização. Foi estudado o efeito da temperatura, do tempo de imersão e da concentração do ácido sobre o comportamento da corrosão do aço-carbono. Os resultados obtidos 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 de inibidor, a EI% encontrada foi de 97,02 %.

Extratos de folhas do repolho roxo foram estudados por CARVALHO *et al.* (2010), demonstrando-se uma eficiência de inibição à corrosão do aço-carbono AISI 1020 na faixa de 70,6 %, em meio contendo 3% p/v de NaCl 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 inibitória sobre a corrosão no aço-carbono AISI 1020 nessas condições.

Os efeitos de extratos de alcalóides de duas árvores da Amazônia, *Guatteria ouregou* e *Simira tinctoria*, na corrosão de aço-carbono em meio de HCl foram estudados utilizando-se técnicas electroquímicas. Verificou-se uma inibição da corrosão em soluções de HCl 0,1M, tendo-se encontrado, por meio de impedância eletroquímica, uma EI% de cerca de 92% para concentrações de 250 mg/L dos dois extratos. Entretanto, o extrato de cascas de *S. tinctoria* pareceu ser ligeiramente mais eficaz do que o extrato de folhas de *G. ouregou* (LEXANTE *et al.*, 2011).

LEBRINI *et al.* (2011) estudaram o efeito de inibição de folhas da planta *Oxandra asbeckii* sobre a corrosão do aço C38 em solução de ácido clorídrico 1M, por meio de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A eficácia de inibição de corrosão aumentou proporcionalmente à concentração do extrato. Além disso, foi estudado também o efeito da temperatura, na faixa de 25-55 °C, sobre o comportamento de corrosão do material, sendo que, com 50 mg/L do extrato, as eficiências de inibição diminuíram de 91% para 89%, com o aumento da temperatura nesta faixa.

Outro produto natural foi estudado por TORRES *et al.* (2011), o pó de café. Os extratos foram obtidos por meio de decocção e infusão e a inibição à corrosão foi avaliada no aço-carbono em meio de HCl 1M. Por meio da técnica de impedância, constatou-se que a EI% aumentou com o aumento da concentração do extrato, chegando a 95% com 400 mg/L do extrato obtido por meio de infusão. Medidas de perda de massa revelaram que a EI% diminuiu com o tempo de imersão, porém aumentou com a temperatura.

KUMAR *et al.* (2011) avaliaram as características anticorrosivas das sementes de goiaba (*Psidium guajava*) em aço-carbono em meio de ácido clorídrico 5% (v/v). Além das técnicas de perda de massa, impedância e polarização, foram utilizados espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) a fim de investigar os grupos funcionais responsáveis pela inibição. Os dados de perda de massa indicaram que a eficiência de inibição da corrosão aumenta com o aumento da concentração de inibidor e diminui à medida que a temperatura é elevada. O estudo revelou que o extrato apresenta boa eficiência na corrosão para aço-carbono em meio de HCl, já que as técnicas eletroquímicas mostraram uma EI% de 97,54%, utilizando-se uma concentração de 10% de inibidor.

O efeito inibidor do extrato de *Uncaria gambir* sobre a corrosão do aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1M foi verificado por HUSSIN & KASSIM (2011). O extrato desta planta nativa do sudeste da Ásia foi preparado por meio de extração com acetato de etila. Concluiu-se que a presença do extrato fez com que a taxa de corrosão fosse reduzida neste meio e que o mesmo atuou como um inibidor misto. Percebeu-se também que houve uma concentração ótima de extrato em 1000 ppm (EI= 97,25%) e que a EI% diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de 30-60°C.

HUSSIN *et al.*, (2011) avaliaram o poder inibidor de extratos aquosos e de acetona-água de caules de uma planta trepadeira (*Tinospora crispa*), na corrosão do aço carbono em HCl 1M. A máxima eficiência de inibição foi alcançada com concentrações de 800 e 1000 ppm para o extrato aquoso e para o acetona-água, respectivamente. As técnicas eletroquímicas mostraram que a inibição máxima foi de cerca de 70-80%. A polarização revelou que os extratos de *T. crispa* se comportam como

predominantemente um inibidor anódico, diferentemente da maioria dos produtos verdes estudados.

Extratos metanólicos da pequena erva *Artemisia pallens* foram novamente estudados, desta vez por GARAI *et al.* (2012). Foram avaliados os efeitos de inibição do extrato e do princípio ativo do mesmo (Arbutin), em aço-carbono imerso em meio de HCl 1M. As maiores eficiências de inibição foram de 93% e 98% em 400 mg/L do princípio ativo e do extrato, respectivamente a 30 ° C.

LI *et al.* (2012a) constataram o poder de inibição do extrato de folhas da mais popular planta de jardins da China: *Osmanthus fragran*, na corrosão do aço-carbono em ácido clorídrico 1M. As técnicas utilizadas foram polarização, impedância eletroquímica, microscopia (AFM) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O extrato agiu como um inibidor misto e as maiores eficiências encontradas com a impedância foram: 95,3% e 96,8% em temperaturas de 25°C e 45°C respectivamente, utilizando-se uma concentração de 0,34g/L do extrato.

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 M. 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* (AL-OTAIBI *et al.*, 2012).

BEHPOUR *et al.* (2012) estudaram os efeitos do extrato de cascas de *Punica granatum* e dos seus constituintes principais: ácido elágico e ácido tânico, como inibidores de corrosão de aço-carbono em meio de HCl 2 M. A maior EI% encontrada foi 95,8%, utilizando-se 1 g/L do extrato de cascas de *P. granatum*. Entretanto, os resultados obtidos a partir das medidas de perda de massa indicam que, utilizando-se o ácido tânico, a eficiência de inibição encontrada é muito baixa: 35,0% utilizando-se 1,6g/L.

PEREIRA *et al.* (2012) examinaram o efeito do extrato aquoso de casca de alho no processo de corrosão do aço-carbono em HCl 1M. O extrato foi obtido por meio de infusão. A eficiência de inibição aumentou com a concentração de extrato e com a temperatura, sendo que a maior EI% encontrada foi 97% com 400 mg/L de extrato e 24 horas de imersão em temperatura de 25°C.

A inibição da corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1M também pode ser realizada pela alga *Spirulina platensis*, segundo KAMAL & SETHURAMAN (2012). O extrato foi obtido por extração com etanol em um aparelho de Soxhlet, seguido de destilação para que restasse somente o pó. Os autores estudaram o efeito inibidor em diferentes temperaturas (30°C, 40°C e 50°C) pelos métodos de perda de massa e eletroquímicos e a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor e diminuiu com a temperatura.

IBRAHIM *et al.* (2012) investigaram o efeito de inibição de extrato aquoso de folhas de tomilho na corrosão do aço-carbono em HCl 2M, usando medidas de perda de massa e várias técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que a inibição de corrosão aumentou com a concentração do extrato e a maior EI% foi de 84% com 2 M de HCl. Além disso, mostrou-se que o extrato atua como inibidor misto.

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) e utilizando extrato de *Aloe vera* como inibidor de corrosão em meio de HCl (ABIOLA & JAMES, 2010). 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 5M, obtendo bons resultados. Depois, avaliou o uso de extrato de talos de figueira-da-Índia (*Opuntia*) como inibidor, em solução de HCl 2M (EL-ETRE, 2003). DENG & LI (2012a) também verificaram o efeito de extratos de folhas de jasmims como inibidor de corrosão do

alumínio, material que possui muitas aplicações em engenharia, já que apresenta baixa densidade, alta resistência mecânica e condutividades térmica e elétrica elevadas.

Para o aço CRS, extratos de folhas de Ginkgo foram testados como inibidores de corrosão para o aço CRS em meios de HCl 1M e de H₂SO₄ 0,5M (DENG & LI, 2012b). LI *et al.* (2012b) avaliaram o efeito inibidor do extrato de folhas de bambu na corrosão deste material 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. O aço CRS também foi utilizado na investigação da inibição da corrosão por extratos de folhas de jasmim em meio de HCl 1M, apresentando bons resultados (LI *et al.*, 2010). Além disso, 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 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, extraído de diferentes tipos de flores específicas da região do Egito, 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 M 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 0,5M 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.

III.8- Material Vegetal

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

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

III.8.1- Casca da Laranja “Pera”

O Brasil é um dos três maiores produtores mundiais de frutas, com uma produção que supera os 34 milhões de toneladas, sendo, ainda, o maior produtor mundial de frutas cítricas, tendo a laranja como uma das mais produzidas. A laranja “Pera” destaca-se pelo sabor suave e por ser produzida durante praticamente todo o ano (ROCHA, 2009).

Esta laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck), pertence à família das Rutaceae, subtribo Citrinae. Sua produção atinge em média 250 kg de frutos por planta. Os frutos apresentam forma ovalada e peso médio de 145 g. A casca é de cor alaranjada, de

espessura fina a média, com pequenas rugosidades e com vesículas de óleo. A polpa da fruta possui cor laranja e textura firme. Ela apresenta, em média, de 50 a 55% de suco, 40 a 50% de albedo, 5 a 10% de polpa e 3 a 4 sementes.



Figura III.2- Laranja "Pera".

Sua composição química é bastante complexa, apresentando em sua composição principalmente: água (86 a 92%), açúcares (5 a 8%), pectina (1 a 2%), componentes nitrogenados (0,7 a 0,8%), lipídeos (0,2 a 0,5%), óleo essencial (0,2 a 0,5%), minerais (0,5 a 0,9%) e outros componentes como flavonoides, enzimas, pigmentos, constituintes voláteis, e vitaminas.

Considerando a enorme produção brasileira, os prejuízos decorrentes dos desperdícios de frutas e hortaliças são próximos a 30 - 40% da produção. Durante o processamento de suco de frutas, a casca é o principal subproduto, que, se não processada, torna-se um resíduo e uma fonte provável de poluição ambiental (ROCHA, 2009).

Cascas de laranja são ricas fontes de compostos antioxidantes, como os polifenóis. Os compostos fenólicos, particularmente os flavonoides, têm uma importante atividade antioxidante, associada as suas características estruturais (número e posição de hidroxilas fenólicas, outros grupos, conjugação). A laranja também é uma abundante fonte de pectina, que é uma classe de polissacarídeos complexos. Os principais flavonoides encontrados nas cascas de laranja são a naringina, hesperidina e a neohesperidina (ROCHA *et al.*, 2010).

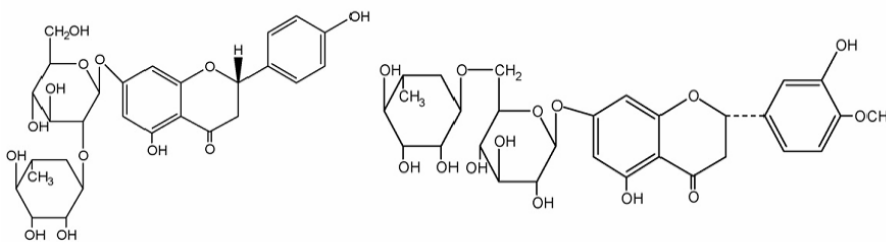


Figura III. 3- Estrutura química de dois dos principais constituintes encontrados nas cascas de laranja (Naringina à esquerda e hesperidina à direita) (ROCHA, 2009).

III.8.2- Sementes do mamão papaia

O mamoeiro (*Carica papaya*), pertencente à classe Dicotiledônea, ordem Vidales e família Caricaceae, é uma planta herbácea, tipicamente tropical e que está difundida em regiões que apresentam pluviosidade elevada, solos férteis e bem drenados. Esta espécie é uma das poucas plantas frutíferas capazes de produzir durante todo o ano (VIANA, 2009).

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

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

formato elipsóide, com protuberâncias e coloração externo marrom escuro (SANTOS *et al.*, 2009).

SILVA *et al.* (2007) apresentaram em seu trabalho a composição centesimal da polpa, casca e sementes do mamão papaia em dois estágios de maturação. A polpa apresentou valores médios de 4,69 % de proteína; 68,88 % de carboidrato; 1,00 % de extrato etéreo; 8,44% de umidade; 7,25% de cinzas e 10,74% de fibras, considerando-se o primeiro estágio de maturação. No quinto estágio de maturação, os valores de proteína, extrato etéreo, cinzas e fibras diminuem. Já os valores de carboidratos e umidade aumentam.

Para a casca do mamão, a composição centesimal média é da seguinte forma: 6,48% de proteína; 50,55% de carboidrato; 2,02% de extrato etéreo; 9,24% de umidade; 12,13% de cinzas e 19,57% de fibras; no primeiro estágio de maturação. No quinto estágio, os valores percentuais de carboidratos, cinzas e fibras diminuem. Já os valores de proteína, extrato etéreo e umidade aumentam.

Considerando agora as sementes, a composição centesimal média foi: 19,22% de proteína; 22,45% de carboidrato; 22,45% de extrato etéreo; 14,29% de umidade; 7,10% de cinzas e 14,58% de fibras; no primeiro estágio de maturação. No quinto estágio, os valores percentuais de carboidratos (17,97%), proteína (17,90%), extrato etéreo (17,97%), umidade (13,2%) e cinzas (6,97%) diminuem. Já o valor percentual de fibras (29,89%) aumentam.



Figura III. 4- Mamão papaia.

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

representando, em 2007, somente 2% da produção nacional e 4,6% do total de frutos frescos exportados pelo país (SILVA *et al.*, 2007).

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

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

III.8.3- Folhas do Repolho Roxo

O repolho (*Brassica oleracea var. capitata* L.) é considerado a hortaliça mais importante da família Brassicaceae (LÉDO *et al.*, 2000). É uma hortaliça de fácil cultivo, baixo custo de produção e alta produtividade, além de possui grande capacidade de adaptação às distintas situações do meio ambiente e elevada taxa de crescimento e geração de alimentos (OLIVEIRA *et al.*, 1999a). O cultivo do repolho pode ser realizado ao longo de todo o ano, sendo que a temperatura ótima para o desenvolvimento da planta é 23°C, exceto para as cultivares de outono-inverno, onde essa temperatura é de 15 a 21°C (MORAES *et al.*, 2008). O repolho também se constitui em uma das hortaliças mais saudáveis na dieta humana, destacando-se pelo alto valor nutricional, sobretudo pelo teor de cálcio e de vitamina C (OLIVEIRA *et al.*, 1999a, LÉDO *et al.*, 2000). Com o repolho roxo pode ser produzido um suco nutritivo e concentrado, porém, que se deteriora facilmente devido ao açúcar altamente redutor presente (LOPES, 2011).

A planta de repolho é herbácea, formada por inúmeras folhas que, unidas, dão origem à parte comestível da planta. A formação da cabeça do repolho começa com a cessão de crescimento do broto apical e das suas folhas internas. O broto terminal fica no centro da cabeça, submerso dentro das folhas, que o rodeiam com firmeza. Os grupos varietais do repolho podem ser organizados de acordo com o formato (arredondado, achatado, e cônico), com a coloração da folha externa (verde e roxa), com a textura da folha (lisa e crespa) e com tamanho (grande, médio e pequeno). O formato é considerado arredondado quando a relação entre a altura e o maior diâmetro da cabeça é igual ou menor a 0,80; achatado quando esta for superior a 0,80; e cônico, quando o formato se assemelha a um cone ou coração. O tamanho é caracterizado pelo seu peso: é considerado grande quando acima de 2,5 kg, médio de 2,0 a 2,5 kg e pequeno abaixo de 2 kg (BORGES & GUTIERREZ, 2010). A textura da folha, taxonomicamente, define duas espécies de repolho, o repolho liso (*B. oleracea L. var. capitata L.*), de maior expressão comercial no Brasil, e o repolho crespo (*Brassica oleracea L. var. sabauda Martens*) (TIVELLI & PURQUERIO, 2011). A Figura III.5 mostra, esquematicamente, a morfologia do repolho.



Figura III. 5- Morfologia do repolho roxo (BORGES & GUTIERREZ, 2010).

O repolho roxo é uma rica fonte de antocianinas, um subgrupo dos flavonoides, que possuem muitos benefícios para a saúde humana, tais como o efeito cardio-protetor, que está relacionado com a capacidade de inibir a peroxidação de lipídios. Também estão relacionadas à diminuição de outros processos que envolvam reações com espécies de oxigênio (LOPES, 2011).

Além disso, as antocianinas são moléculas polares com grupos hidroxila, carboxila e metoxila ligados a anéis aromáticos (XAVIER *et al.*, 2008). A cor das

antocianinas é dependente de sua estrutura, do número e da posição dos grupos hidroxila e metoxilas que a compõem. O repolho roxo possui como antocianina predominante a Cianidina (LOPES, 2002).

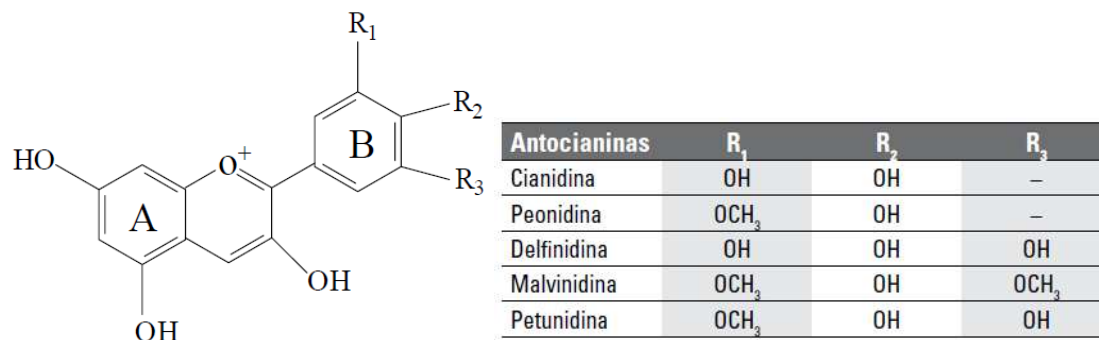


Figura III. 6- Estrutura química das antocianinas (VOLP *et al.*, 2008).

As antocianinas são mais solúveis em água do que em solventes não polares e esta característica é favorável para processos de extração e separação. Ácido clorídrico diluído em metanol era, geralmente, utilizado para extrair antocianinas. Porém, considerando as características tóxicas do metanol, pesquisadores começaram a preferir outros sistemas de extração. Por exemplo, uma mistura de água: etanol de 80: 27 (v/v) é preferencialmente utilizada como um solvente na indústria de alimentos, tendo capacidade de extração similar ao metanol aquoso. Em extrações aquosas, os ácidos mais utilizados e eficazes são os acético, cítrico, tartárico e clorídrico (XAVIER *et al.*, 2008). Outro aspecto importante a destacar é que a deficiência natural de elétrons das antocianinas faz com que esses compostos sejam particularmente reativos, apresentando também uma grande sensibilidade a mudanças de pH e temperatura (VOLP *et al.*, 2008).

III.8.4- Preparo do Material Vegetal

A extração é um dos processos mais utilizados para o isolamento de produtos ativos presentes em uma planta. Um extrato de planta pode ser definido como um composto ou mistura de compostos obtidos de plantas frescas ou secas, ou parte das plantas (raízes, folhas, flores, sementes e cascas), por diferentes métodos de extração. Dentre os métodos de extração sólido-líquidos mais comumente empregados, destacam-

se: maceração, percolação e a extração com Soxhlet (convencionais), além de ultra-som, extração com fluido supercrítico e extração com líquido pressurizado (não convencionais) (ROCHA, 2009).

Para uma única extração usa-se, geralmente, um solvente polar (metanol ou etanol). Porém, para mais de uma extração utilizam-se três tipos de solventes: apolar (hexano ou éter de petróleo), de polaridade moderada (clorofórmio ou diclorometano) e polar (metanol ou etanol). (ROCHA, 2009). Atualmente, considerando os problemas ambientais e as substâncias a serem extraídas, água e etanol são os solventes mais empregados para a extração de antioxidantes. Com relação ao tempo de extração, este deve variar em torno de 1 minuto a 24 horas, pois longos períodos de extração aumentam a possibilidade de oxidação dos fenólicos (ANDREO & JORGE, 2006).

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

III.9- Métodos Eletroquímicos: Espectroscopia de Impedância eletroquímica e Curvas de Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) característico da interface do material, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão (E_{corr}). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface

metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa, pois há uma etapa de oxidação irreversível do metal, que se corrói. Os ensaios eletroquímicos visam, então, determinar a intensidade da oxidação irreversível. O potencial de corrosão (E_{corr}) é um dos parâmetros eletroquímicos mais facilmente determinado de forma experimental e pode ser medido em relação a um eletrodo de referência (ROCHA, 2009).

A técnica eletroquímica de polarização pode constituir uma importante ferramenta de investigação de processos corrosivos. O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é importante tanto do ponto de vista prático quanto teórico. Quando, por um processo qualquer, como a imposição de um potencial externo, o potencial de equilíbrio for alterado, considera-se que o eletrodo sofreu polarização. Um eletrodo metálico, ao ser polarizado, não mantém mais as condições de equilíbrio.

A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η . Assim, η é resultado da diferença entre o potencial resultante da polarização e o potencial de equilíbrio. Se η for positivo a polarização é denominada anódica e se η for negativo a polarização é catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c).

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). As curvas que se obtêm são chamadas de curvas de polarização. Uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E vs. $\log |i|$ (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta da corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos e/ou catódicos (ROCHA, 2009).

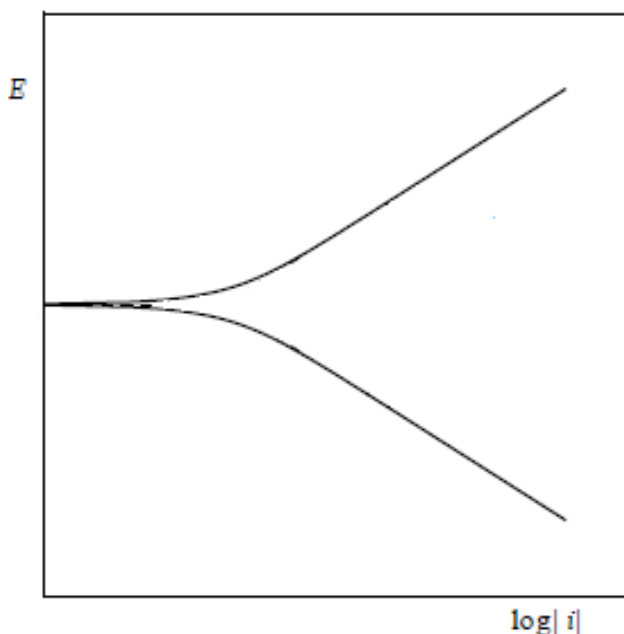


Figura III. 7- Representação esquemática das curvas de polarização.

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso haver fontes externas de potencial, como com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial. Assim, são obtidas as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E_{corr} , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica é neutralizada pela corrente catódica. Contudo, em um potencial maior ou menor o potenciostato supre e registra a diferença (WOLYNEC, 2003).

Outra técnica utilizada na avaliação da corrosão em materiais metálicos é a espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS). É uma técnica não destrutiva e que estuda os processos que ocorrem na interface metal/meio, como as reações eletroquímicas. Sistemas eletroquímicos também podem ser estudados a partir de métodos baseados em medidas de impedância do eletrodo de trabalho, tendo como

princípio a imposição de uma perturbação de um estado estacionário (ROCHA, 2009). Em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003).

A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente irá depender da frequência da senóide aplicada, definindo, assim, a grandeza impedância, que é representada por um número complexo, contendo uma componente real e uma imaginária. A impedância pode ser determinada como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE , e a resposta em variação de corrente ΔI .

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser obtidas através de representações gráficas. A mais usual é o diagrama chamado de *Nyquist*, onde o gráfico $Z = Z' + jZ''$ (representação em coordenadas cartesianas), parte real e parte imaginária, respectivamente, é medido em diferentes frequências. O Diagrama de *Nyquist* é obtido ao se representar a parte real da impedância no eixo das abscissas e o inverso da parte imaginária nas ordenadas. Cada ponto do Diagrama representa um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo Z e ângulo de fase φ entre o vetor e o eixo das abscissas.

Para mecanismos simples, pode-se considerar que a formação de arcos capacitivos significa a presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada à liberação de íons com a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico. A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência à polarização (ROCHA, 2009).

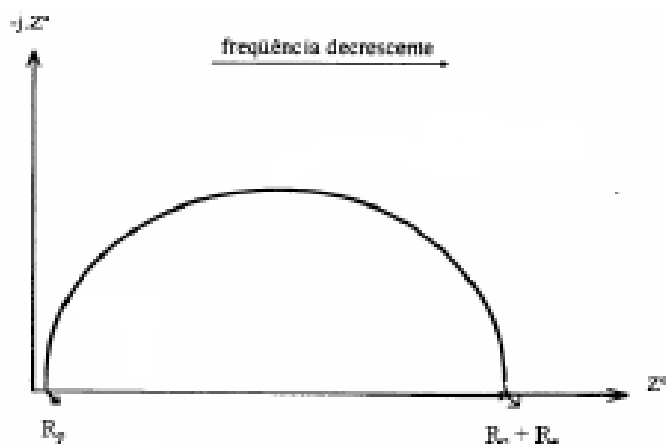


Figura III. 8 - Representação esquemática do diagrama de *Nyquist*.

Outras representações possíveis são as Representações de *Bode* que, juntamente com as de *Nyquist*, são as mais utilizadas. Elas consistem na representação de módulo e de fase, com $\log |Z|$ versus $\log \Omega$ e $-\varphi$ versus $\log \Omega$, conforme mostra a figura a seguir. Na figura, R_e é a resistência elétrica do eletrólito, R_p é resistência de polarização e φ é diferença de fase entre a perturbação ΔE e a resposta em ΔI .

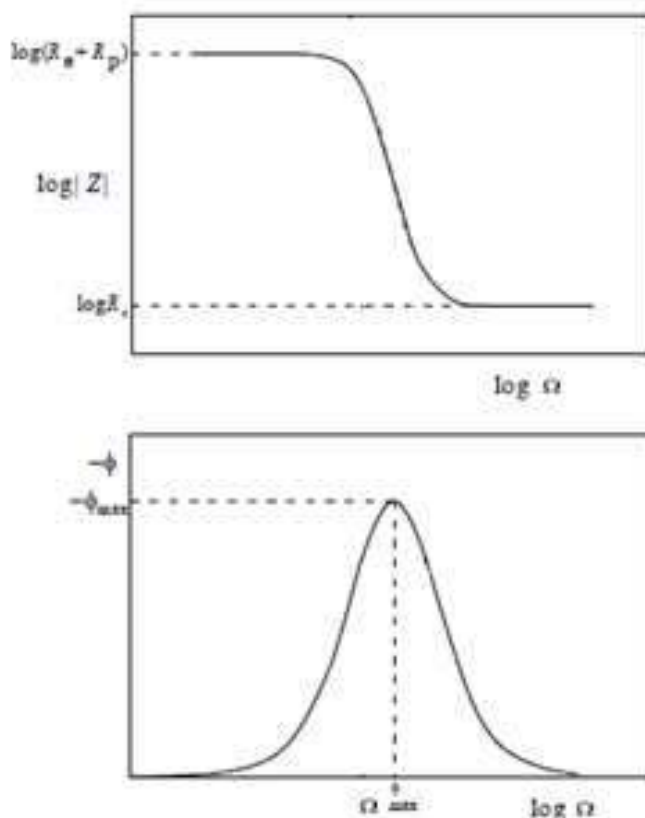


Figura III. 9 - Representação esquemática dos Diagramas de *Bode*.

O mecanismo de corrosão e/ou inibição determina o perfil do diagrama de impedância eletroquímica, seja ele, na representação de *Nyquist* ou de *Bode*. Diagramas formados sempre pela mesma sequência de arcos sugerem um mesmo mecanismo reacional. Nesse caso, embora o módulo de impedância possa variar, o perfil do ângulo de fase em função da frequência se mantém o mesmo. Entretanto, mudanças de ângulo de fase em função da frequência apontam alterações do mecanismo reacional (COELHO, 2005).

IV- MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1- Obtenção dos extratos

A laranja e o mamão foram obtidos no comércio varejo de São João de Meriti, Baixada Fluminense-RJ, enquanto o repolho foi obtido no comércio varejo da cidade do Rio de Janeiro. A laranja foi lavada em água corrente, descascada e a casca foi secada ao ar e triturada utilizando um liquidificador. As sementes do mamão, bem como as folhas do repolho, também foram lavadas em água corrente e secadas ao ar. Antes de efetuar as extrações, as sementes de mamão foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo e as folhas de repolho foram picotadas em pedaços com aproximadamente 0,5 cm² de área.

Os extratos foram obtidos de dois modos: por infusão em água e por extração hidoalcoólica. Para realizar a infusão, uma massa de aproximadamente 5g de cada componente estudado dos vegetais foi adicionada em um becher contendo 100 mL de água destilada quente recém-fervida e deixou-se em repouso por 30 minutos, fora de aquecimento, agitando-se esporadicamente. Após a extração, foi feita uma filtração a vácuo e a liofilização. Esta última foi empregada para remover a água, visando obter um extrato sólido. A Figura IV.1 mostra os equipamentos utilizados na filtração à vácuo e a Figura IV.2 apresenta um liofilizador.



Figura IV. 1- Filtração a vácuo.



Figura IV. 2- Liofilizador.

Para realizar a extração hidroalcoólica pesou-se novamente 5g de cada componente estudado dos vegetais, que foram adicionados em um becher contendo 100 mL de solução aquosa com 70% (v/v) de etanol a 45°C. Deixou-se em agitação lenta por 30 minutos, mantendo-se a temperatura de 45°C. Após a extração, foi realizada a filtração a vácuo e a rotaevaporação, visando remover o etanol para que, assim, fosse possível liofilizar o extrato ao final. A rotaevaporação foi feita com banho de aquecimento de aproximadamente 45°C e mantida até a total remoção do álcool. A Figura IV.3 mostra um rotaevaporador.



Figura IV. 3- Rotaevaporador.

Os extratos das cascas da laranja e das sementes do mamão obtidos após a liofilização foram guardados em dessecador até o momento da análise. Os extratos das folhas de repolho, porém, ficaram com aspecto gorduroso, tendo que ser ressuspensos em 10 mL de água destilada e armazenados em geladeira.

IV. 2-Meio Corrosivo

Foram empregados no presente trabalho reagentes de pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas a partir de água destilada. O meio estudado neste trabalho foi uma solução aquosa naturalmente aerada de ácido clorídrico P. A. (Merck) 1 mol L⁻¹.

IV. 3- Ensaio Eletroquímico

A liga utilizada nos corpos-de-prova foi o aço-carbono AISI 1020. A área superficial dos corpos-de-prova foi de aproximadamente 1 cm², e foram lixados em uma poltriz da Panambra, modelo Struers DP-10, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 320, 400, 500 e 600 mesh. Após este processo, os corpos-de-prova foram lavados com água para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol P.A., visando desengordurar a superfície metálica. Ao final, foram secos em jato de ar quente.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: o aço carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. Todas as análises foram feitas à temperatura ambiente. As análises eletroquímicas foram realizadas após meia hora de imersão do corpo-de-prova na solução teste, quando o potencial já estava estável.

Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica em um potenciostato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 302 da Metrohm (Figura IV.4), controlado pelo programa FRA (Frequency Response Anlyzer System) que permite aquisição e tratamento dos dados, com intervalo de frequência de 10KHz – 10mHz distribuído de forma logarítmica em 50 pontos com amplitude 10mV. As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potenciostática.

As curvas de polarização anódica e catódica foram traçadas com velocidade de varredura igual a 20 mV min⁻¹ utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTA302 controlado pelo programa GPES (General Purpose Electrochemical System), que, além de controlar o experimento, permite a aquisição e tratamento dos dados.



Figura IV. 4-AUTOLAB – PGSTA302

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

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

As concentrações utilizadas dos extratos provenientes da laranja e do mamão foram de 400 ppm, pois Rocha (2009) concluiu que esta era a melhor concentração para a inibição de corrosão pelo extrato de cascas de laranja. Para os extratos do repolho, foi

utilizada uma concentração de 1% v/v, correspondente a 400 ppm de extrato recém liofilizado, antes de ser ressuspendido.

V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1- Resultados experimentais obtidos dos extratos

A fim de caracterizar os extratos utilizados nos experimentos, foram realizadas medidas utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). FTIR é uma técnica muito utilizada para determinar o tipo de ligação de inibidores orgânicos que serão absorvidos na superfície do metal (LI *et al.*, 2012a). A Figura V.1 mostra a espectroscopia do extrato infuso e liofilizado da casca da laranja.

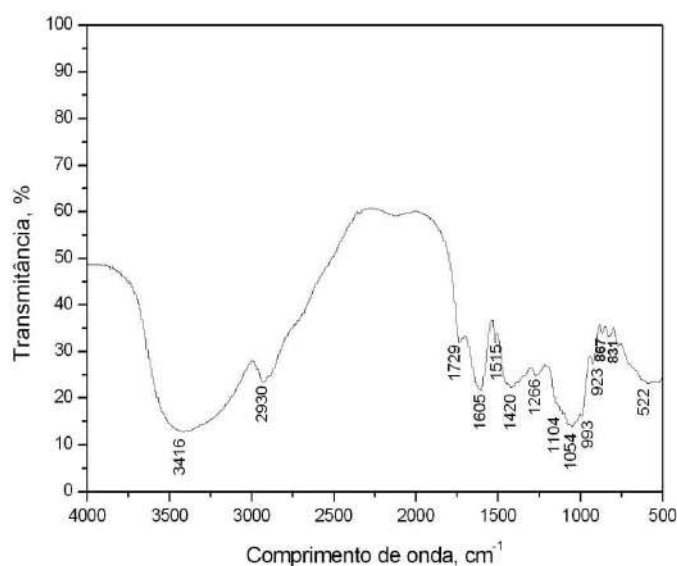


Figura V. 1- Espectro FTIR do extrato infuso da casca da laranja.

Observa-se uma forte banda próxima a 3416 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de ligações O-H, como as existentes em grupos fenólicos (GARAI *et al.*, 2012). A banda em 2930 cm^{-1} é relativa à vibração da ligação C-H e a fraca banda que ocorre em 1729 cm^{-1} corresponde a ligações C=O (LI *et al.*, 2010). A forte banda que ocorre em 1605 cm^{-1} , bem como as que ocorrem em 1515 e 1420 cm^{-1} , é atribuída a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010). O pico em 1266 cm^{-1} é atribuído à vibração do anel de um grupo epóxi e o que ocorre próximo a 1104 cm^{-1} é

atribuído a ligações C-O (LI *et al.*, 2012a). A banda próxima a 1054 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações C-H no anel aromático, enquanto as bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010, FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007).

A Figura V.2 mostra a espectroscopia do extrato hidroalcoólico e liofilizado da casca da laranja.

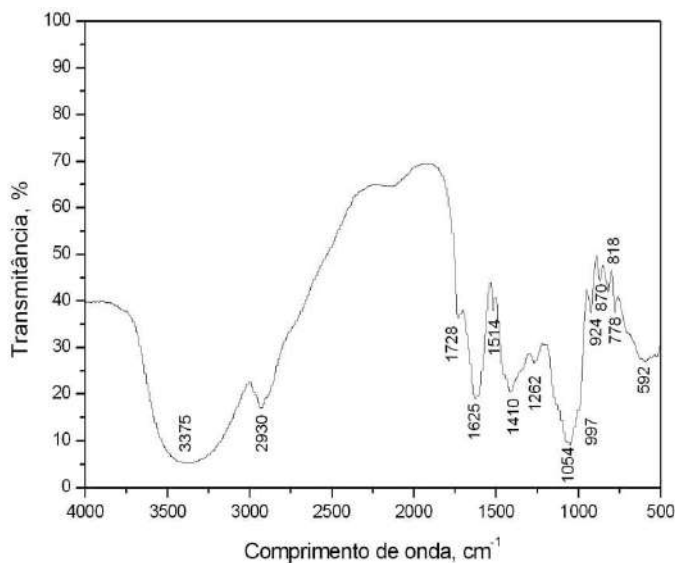


Figura V. 2- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico da casca da laranja.

A forte banda próxima a 3375 cm^{-1} pode ser associada a vibrações de ligações O-H, como as existentes em grupos fenólicos, conforme dito anteriormente (GOMES, 1999). A banda em 2930 cm^{-1} é relativa à vibração da ligação C-H e a fraca banda que ocorre em 1728 cm^{-1} corresponde a ligações C=O (LI *et al.*, 2010). A forte banda que ocorre em 1625 cm^{-1} , bem como as que ocorrem em 1514 e 1410 cm^{-1} , é atribuída a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010). O pico em 1262 cm^{-1} é atribuído à vibração do anel de um grupo epóxi (LI *et al.*, 2012a). A banda próxima a 1054 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações C-H no anel aromático, enquanto as bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010, FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007).

A Figura V.3 mostra a espectroscopia do extrato infuso e liofilizado das sementes do mamão.

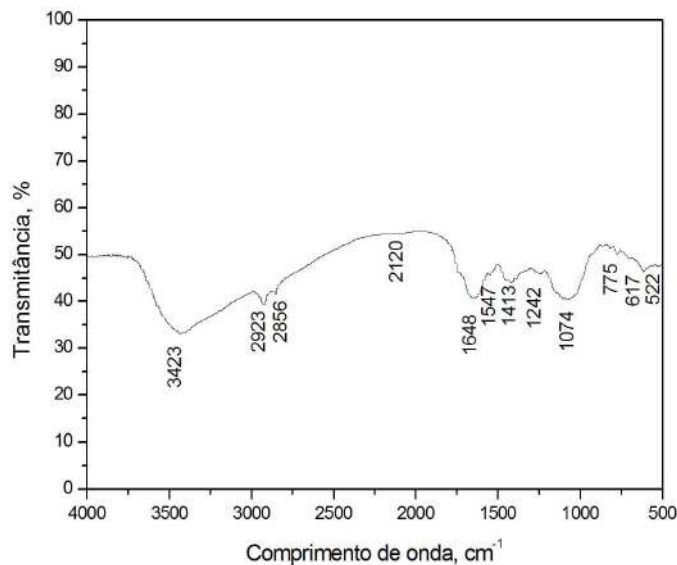


Figura V. 3- Espectro FTIR do extrato infuso das sementes do mamão.

Nota-se uma forte banda próxima a 3423 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de ligações O-H (GARAI *et al.*, 2012). Já as fracas bandas em 2923 cm^{-1} e em 2856 cm^{-1} são relativas às vibrações assimétricas e simétricas das ligações alifáticas C-H, respectivamente (LI *et al.*, 2010). A banda que ocorre em 1648 cm^{-1} corresponde a vibrações das ligações C=O (OLIVEIRA *et al.*, 1999b). A banda próxima a 1547 cm^{-1} , bem como a que ocorre em 1413 cm^{-1} , é atribuída a vibrações de ligações C=C (GARAI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2010, GALIANI *et al.*, 2007). O pico em 1242 cm^{-1} é atribuído à vibração de ligações C-O-C, enquanto a banda próxima a 1074 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações C-O (LI *et al.*, 2010, ARAGÓN *et al.*, 2010). As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010).

A Figura V.4 mostra a espectroscopia do extrato hidroalcoólico e liofilizado das sementes do mamão.

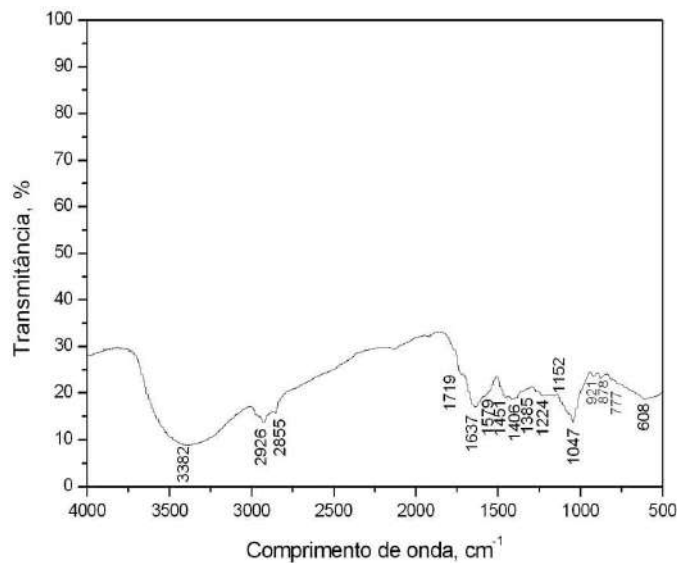


Figura V. 4- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão

A forte banda próxima a 3382 cm^{-1} pode ser associada a vibrações de ligações O-H (GARAI *et al.*, 2012). As fracas bandas em 2926 cm^{-1} e em 2855 cm^{-1} são relativas às vibrações assimétricas e simétricas das ligações alifáticas C-H, respectivamente, conforme dito anteriormente. A banda que ocorre em 1719 cm^{-1} corresponde a vibrações das ligações C=O, enquanto as bandas próximas a 1637 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações C=C (LI *et al.*, 2010, GALIANI *et al.*, 2007). As pequenas bandas em 1451 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} referem-se a ligações C-H, sendo a primeira relacionada a ligações C-H₂ e as duas últimas a C-H₃. O discreto pico em 1224 cm^{-1} é atribuído à vibração de ligações em anéis aromáticos, enquanto a banda próxima a 1152 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações C-O (LI *et al.*, 2010). A banda próxima a 1047 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações C-H no anel aromático (FERNÁNDEZ & AGOSTIN, 2007). As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações C-H (LI *et al.*, 2010).

A Figura V.5 mostra a espectroscopia do extrato infuso das folhas do repolho.

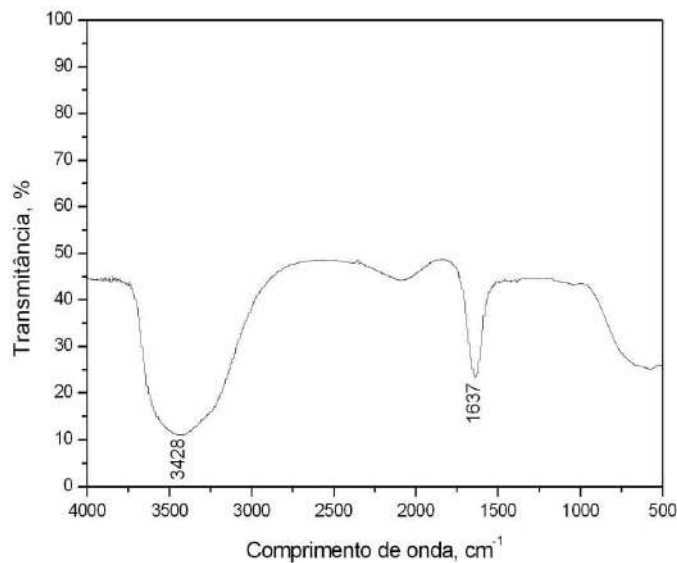


Figura V. 5- Espectro FTIR do extrato infuso das folhas do repolho.

As fortes bandas próximas a 3428 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações de ligações O-H, provavelmente proveniente das moléculas de água, já que os extratos das folhas de repolho foram utilizados ressuspensos (GARAI *et al.*, 2012). A banda próxima a 1637 cm^{-1} é atribuída a vibrações de ligações C=C (LI *et al.*, 2010).

A Figura V.6 mostra a espectroscopia do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho, bastante semelhante à espectroscopia do extrato infuso das folhas do repolho.

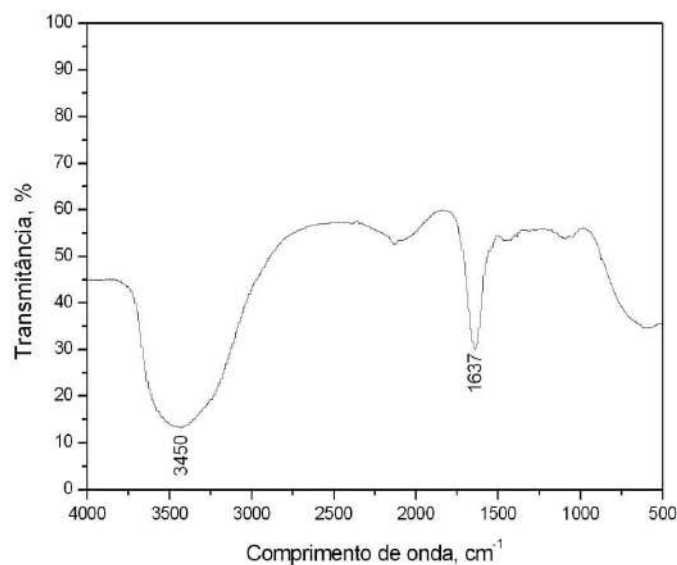


Figura V. 6- Espectro FTIR do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho.

V.2- Resultados obtidos das medidas eletroquímicas dos extratos

O potencial de corrosão foi obtido da média aritmética do potencial de circuito aberto de dois corpos-de-prova, após meia hora de estabilização. Os ensaios de polarização e impedância foram realizados em duplicata e os resultados encontrados foram concordantes. Para a construção dos gráficos foram escolhidas as curvas mais representativas, não sendo considerados valores médios.

A Tabela V.1 apresenta os resultados de potencial de corrosão do aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , obtidos na ausência e na presença de cada um dos diferentes extratos. Conforme pode ser visto nesta tabela, os resultados obtidos com os extratos estão próximos ao potencial de corrosão do ensaio em branco. Portanto, não houve modificações significativas dos potenciais de corrosão com a adição dos extratos em meio ácido.

Tabela V.1: Valores de Potencial de Corrosão em função dos diferentes extratos, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} .

Extrato	Potencial de Corrosão, mV
Branco	-488
Laranja (extração por infusão)	- 481
Laranja (extração hidroalcoólica)	- 480
Mamão (extração por infusão)	- 479
Mamão (extração hidroalcoólica)	- 481
Repolho (extração por infusão)	- 482
Repolho (extração hidroalcoólica)	- 483

V.2.1- Resultados obtidos com os extratos da casca da laranja

A Figura V.7 apresenta o diagrama de *Nyquist* obtido para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. Conforme pode ser visto nesta Figura, a presença desse extrato aumenta significativamente o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Nota-se que não houve diferenças significativas entre as curvas relativas aos extratos nos três tempos de armazenamento.

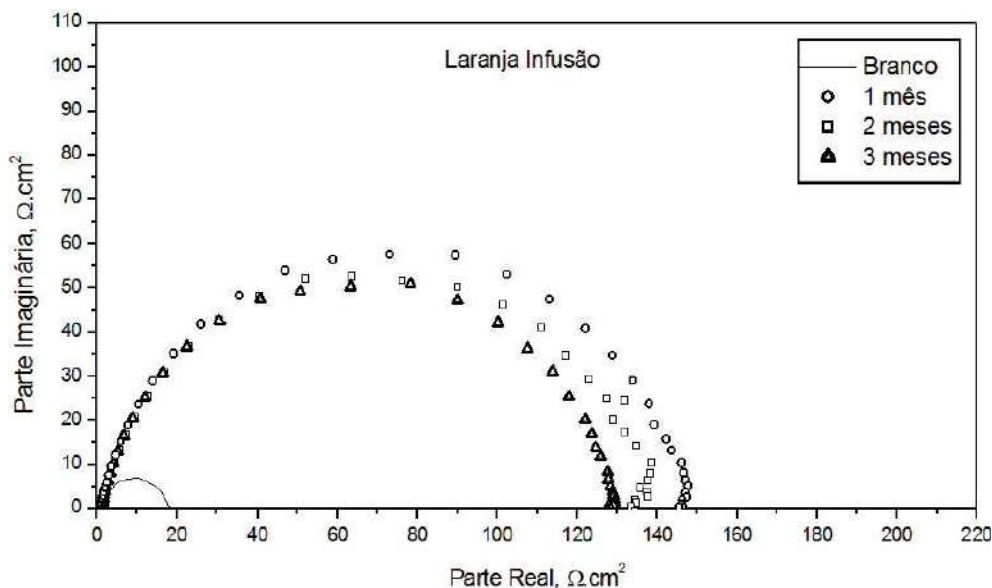


Figura V. 7- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.2. Observa-se que o melhor resultado de EI% obtido com o extrato infuso da casca de laranja, calculado a partir da resistência de polarização, foi igual a 88% para a tempo de armazenamento de 1 mês. Já para os tempos de armazenamento de 2 e 3 meses, as eficiências de inibição foram de 86%.

Tabela V.2: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso da casca da laranja, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	146,2	88
Extrato após 2 meses	133,4	86
Extrato após 3 meses	127,9	86

A Figura V.8 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtidos para o aço-carbono em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença do extrato infuso da laranja, para os três tempos de armazenamento. Verifica-se com as curvas que há apenas uma

constante de tempo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 450 e 597 Hz.

Para as três curvas de módulo de impedância, a tendência é semelhante: para baixas frequências o valor de $|Z|$ quase independe de f , enquanto que para frequências intermediárias e altas, $|Z|$ é inversamente proporcional à f .

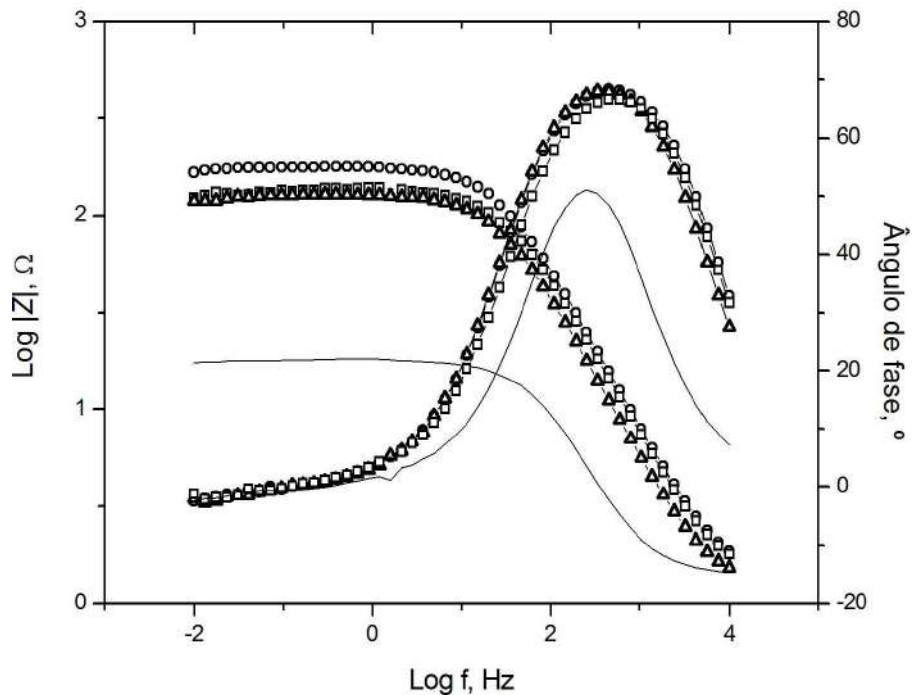


Figura V. 8- Diagramas de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato infuso da laranja para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.9 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja. Observa-se que a presença do extrato faz inibir bastante a densidade de corrente, anódica e catódica, sendo essa diminuição mais acentuada no ramo catódico. Provavelmente isso ocorra devido à adsorção de determinadas substâncias presentes no extrato na superfície metálica.

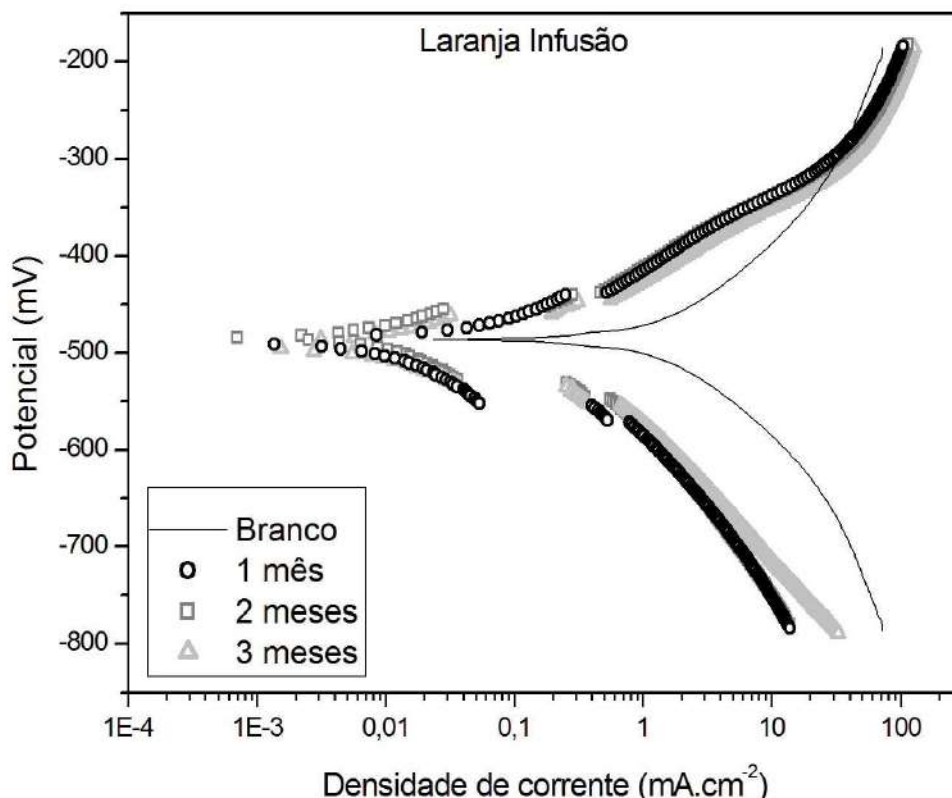


Figura V. 9- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso da casca da laranja em diferentes tempos de armazenamento.

A Figura V.10 apresenta os diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Conforme pode ser visto nesta Figura, a presença desse extrato também aumenta o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Novamente, não foram observadas diferenças significativas entre as curvas com diferentes tempos de armazenamento dos extratos.

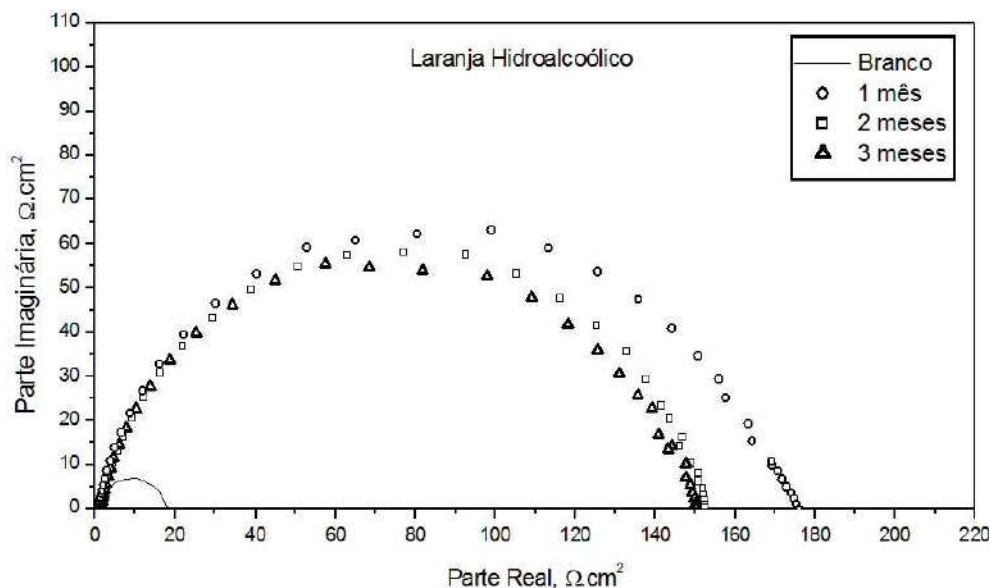


Figura V. 10- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.3. Observa-se que o melhor resultado de EI% obtido com o extrato hidroalcoólico da casca de laranja, calculado a partir da resistência de polarização, foi igual a 90% para a tempo de armazenamento de 1 mês. Já para os tempos de armazenamento de 2 e 3 meses, as eficiências de inibição foram de 88%.

Tabela V.3: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico da casca da laranja, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	175,4	90
Extrato após 2 meses	152,6	88
Extrato após 3 meses	150,3	88

A Figura V.11 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na presença do extrato hidroalcoólico da laranja, para os três tempos de armazenamento. Verifica-se, novamente, com as curvas

que há apenas uma constante de tempo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 450 e 597 Hz.

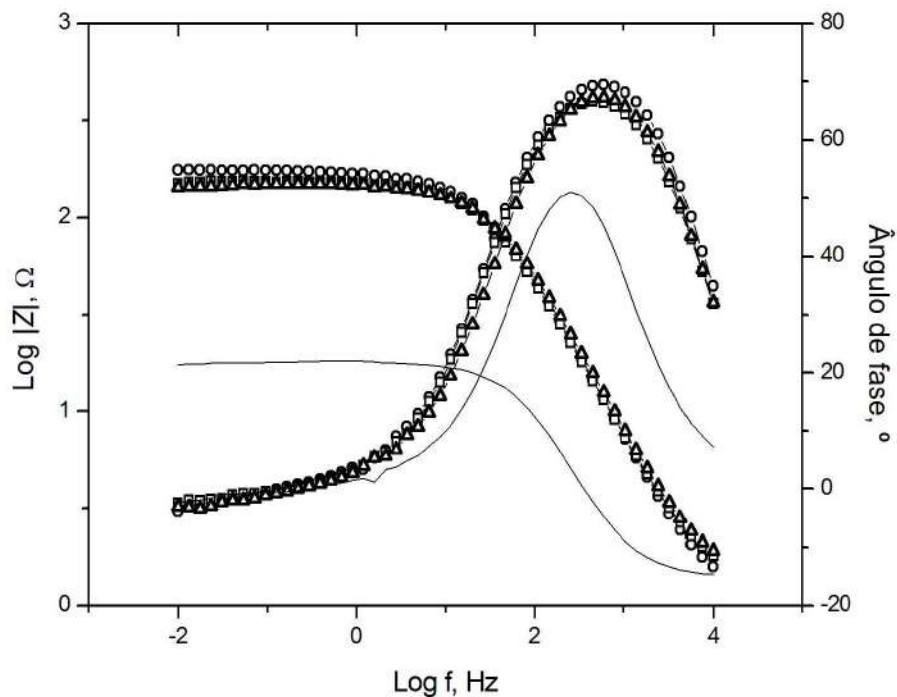


Figura V. 11- Diagramas de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico da laranja para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses(□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.12 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja. Observa-se que a presença do extrato faz inibir significativamente a densidade de corrente anódica e catódica, sendo essa diminuição mais acentuada no ramo catódico. Além disso, observou-se que, a ação inibidora foi novamente bastante similar entre as medidas dos extratos com diferentes tempos de armazenamento.

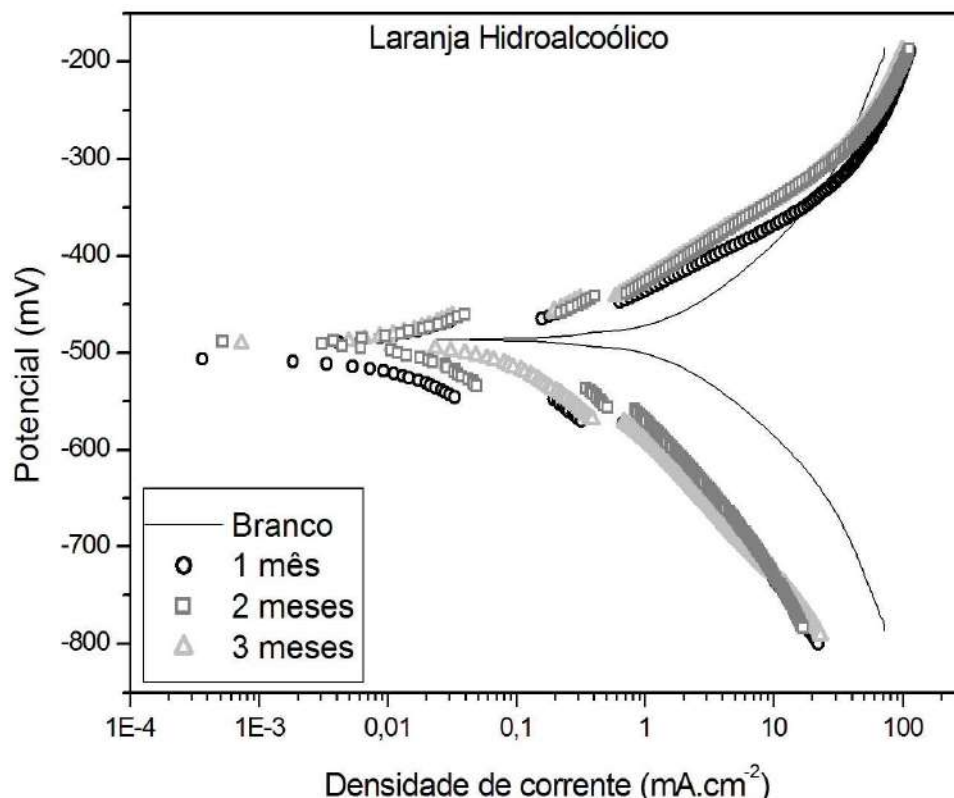


Figura V. 12- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico da casca da laranja em diferentes tempos de armazenamento.

V.2.2- Resultados obtidos com os extratos das sementes do mamão

A Figura V.13 apresenta os diagramas de *Nyquist*, obtidos para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão. Conforme pode ser visto nesta Figura, a presença desse extrato aumenta o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Esta foi novamente bastante similar entre as medidas dos extratos com diferentes tempos de armazenamento.

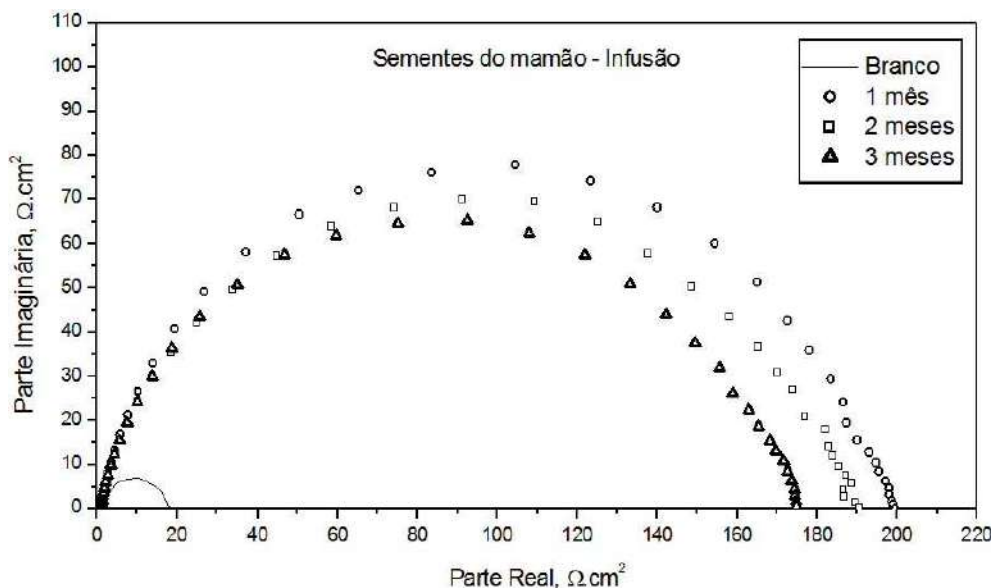


Figura V. 13- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.4. Observa-se que o melhor resultado de EI% obtido com o extrato infuso das sementes do mamão foi igual a 91% para o tempo de armazenamento de 1 mês. Para os tempos de armazenamento de 2 e 3 meses, as eficiências inibidoras foram de 90%.

Tabela V.4: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso das sementes do mamão obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, Ω cm ²	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	199,2	91
Extrato após 2 meses	190,5	90
Extrato após 3 meses	174,7	90

A Figura V.14 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na presença do extrato infuso das sementes do mamão. Verifica-se, novamente, com as curvas que há apenas uma constante de tempo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 340 e 450 Hz.

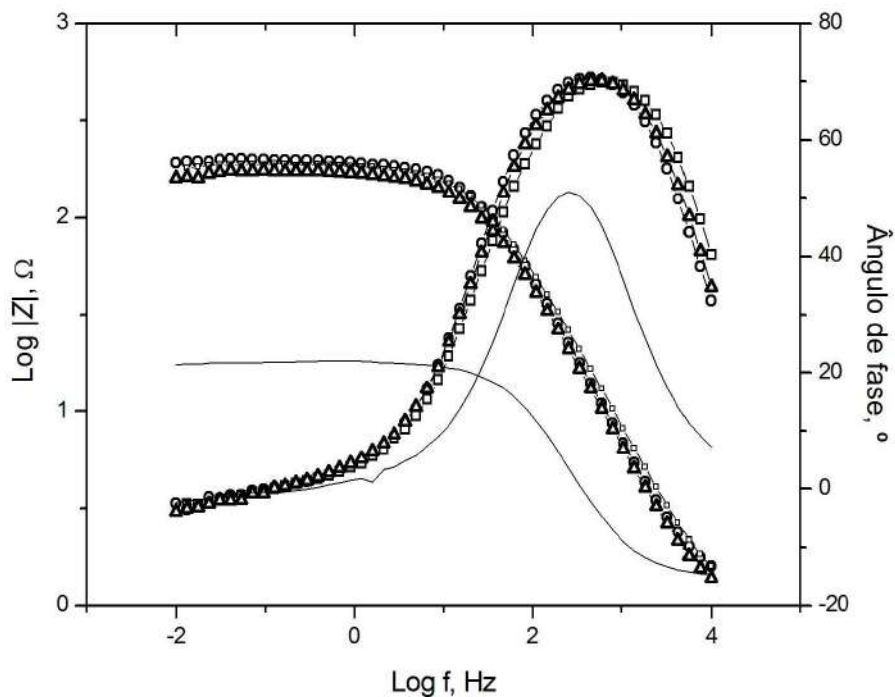


Figura V. 14- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (-) e na presença do extrato infuso das sementes do mamão para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.15 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão. Observa-se que a presença do extrato diminui significativamente a densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica em relação ao branco. Além disso, observou-se que as curvas de polarização mantiveram-se bastante próximas, confirmando que não houve degradação do extrato em função do tempo de armazenagem.

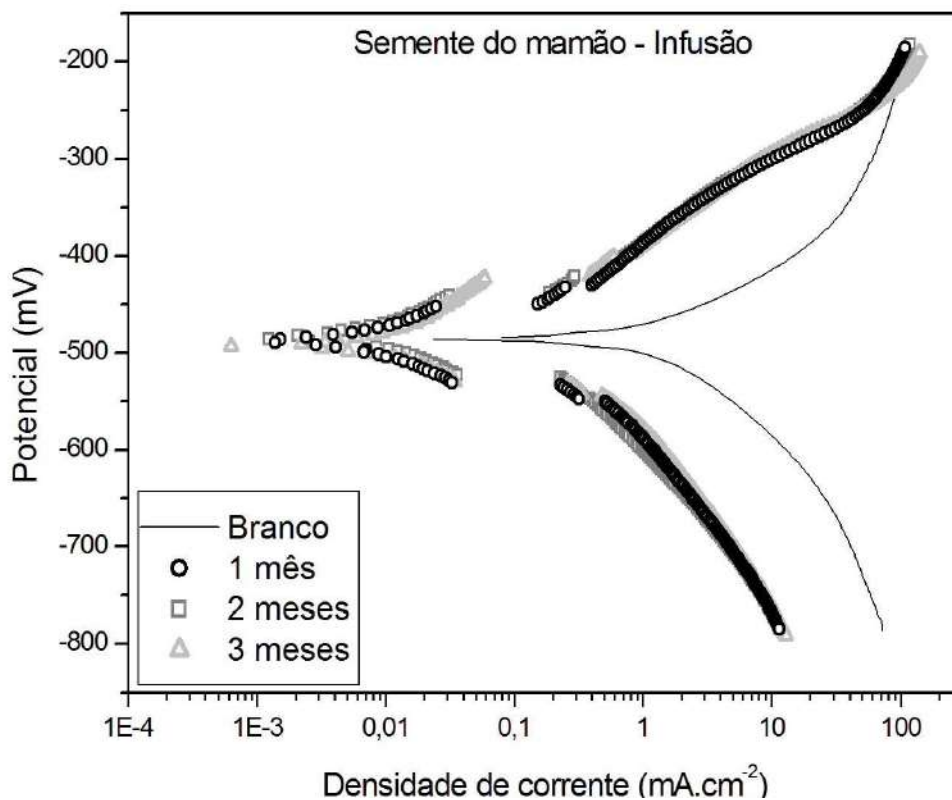


Figura V. 15- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento.

A Figura V.16 apresenta os diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão. Conforme pode ser visto nesta Figura, a presença desse extrato também aumenta o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, sua ação inibidora na corrosão do aço- carbono.

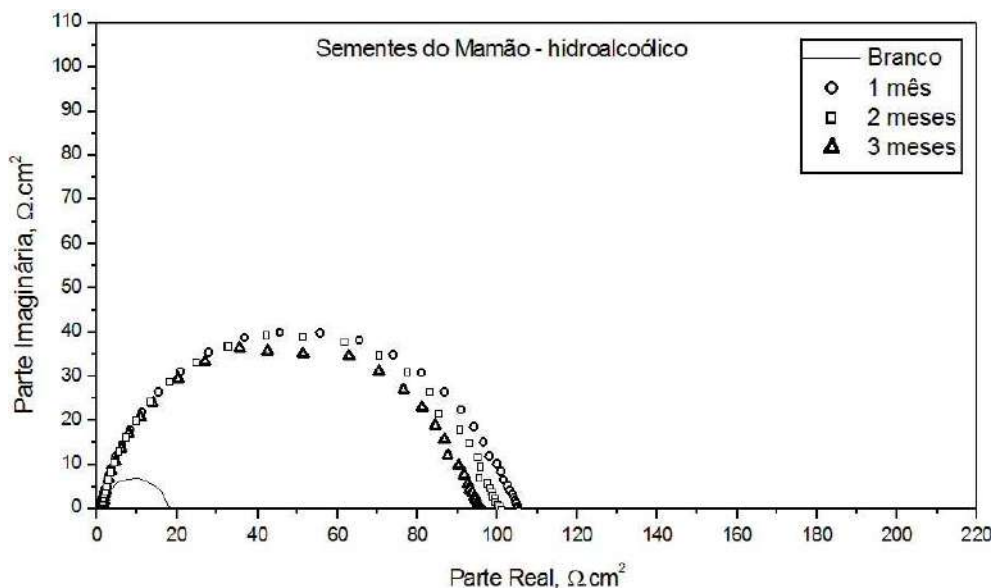


Figura V. 16- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.3. Observa-se o melhor resultado de EI% obtido com o extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, calculado a partir da resistência de polarização, foi igual a 83% para o tempo de armazenamento de 1 mês. Para o tempo de armazenamento de 3 meses a eficiência inibidora foi de 81%.

Tabela V.5: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	105,1	83
Extrato após 2 meses	100,2	82
Extrato após 3 meses	95,6	81

A Figura V.17 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo,

confirmando a existência de apenas um arco capacitivo no diagrama de *Nyquist*. As três curvas de fase de *Bode* mostram um único pico cada, com valores entre 340 e 450 Hz.

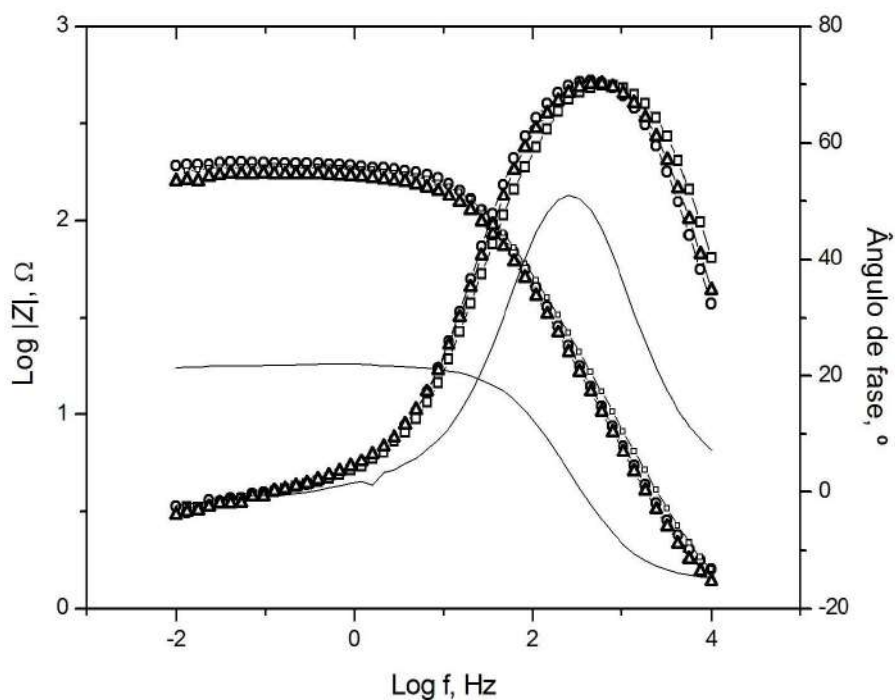


Figura V. 17- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão para tempo de armazenamento de 1 mês (o), 2 meses (□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.18 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão. Observa-se que a presença do extrato faz inibir significativamente a densidade de corrente anódica e catódica. Além disso, observou-se que, a ação inibidora foi novamente bastante similar entre as medidas dos extratos com diferentes tempos de armazenamento, como ilustram, principalmente, as curvas anódicas.

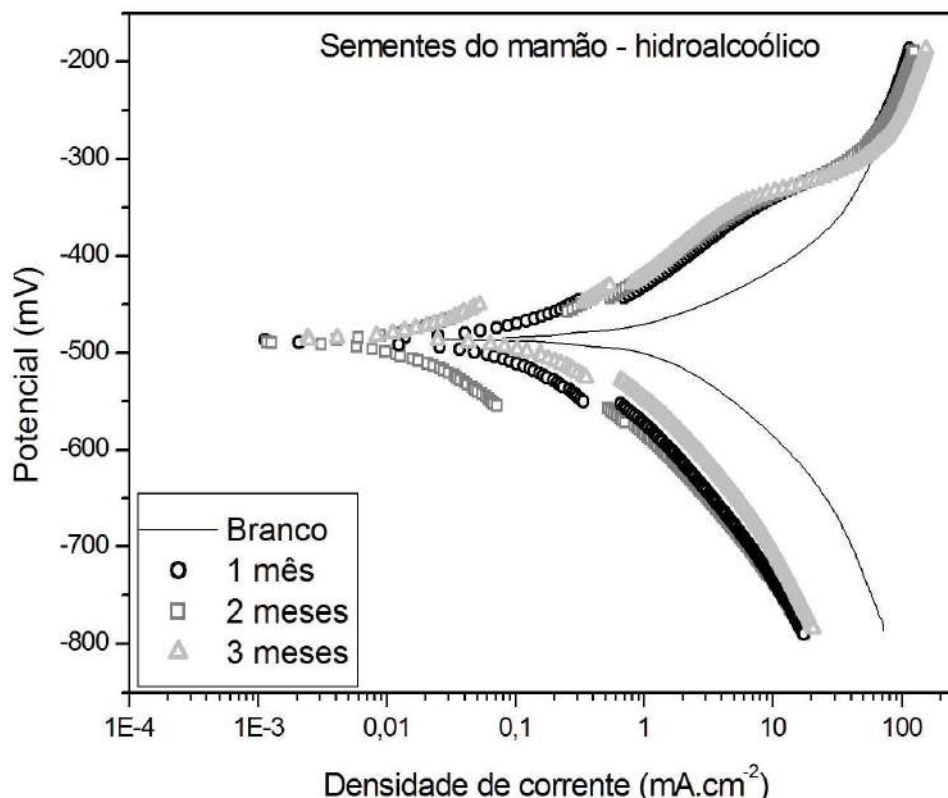


Figura V. 18- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das sementes do mamão, em diferentes tempos de armazenamento.

V.2.3- Resultados obtidos com os extratos das folhas do repolho roxo

A Figura V.19 apresenta os diagramas de *Nyquist*, obtidos para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso das folhas do repolho roxo. Conforme pode ser visto nesta figura, a presença do extrato aumenta o valor da resistência de polarização, entretanto, nota-se uma significativa perda de eficiência com o tempo de armazenamento.

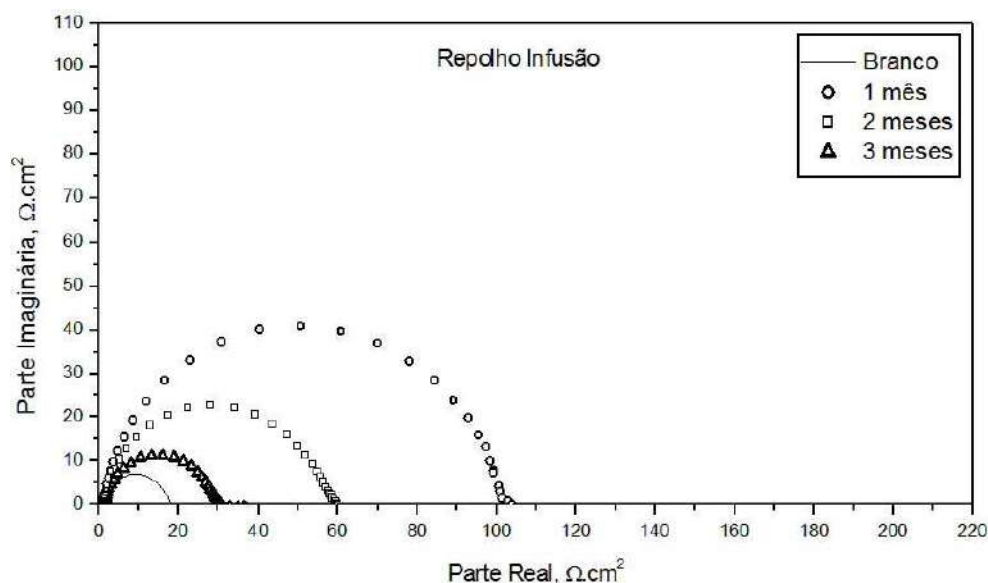


Figura V. 19- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato infuso das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.6. Observa-se que as eficiências de inibição (EI) apresentaram uma grande diminuição com o aumento do tempo de armazenamento do extrato. O melhor resultado de EI% obtido com o extrato infuso das folhas do repolho foi igual a 83% para o tempo de armazenamento de 1 mês. Já a menor eficiência inibidora foi de 51% para o tempo de armazenamento de 3 meses.

Tabela V.6: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato infuso das folhas do repolho obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	106,2	83
Extrato após 2 meses	67,8	73
Extrato após 3 meses	37,0	51

A Figura V.20 mostra o diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na presença do extrato infuso das folhas do repolho roxo. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo, confirmando a

existência de apenas um arco capacitivo visto no diagrama de *Nyquist*. As três curvas de fase de Bode apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 340 e 450 Hz.

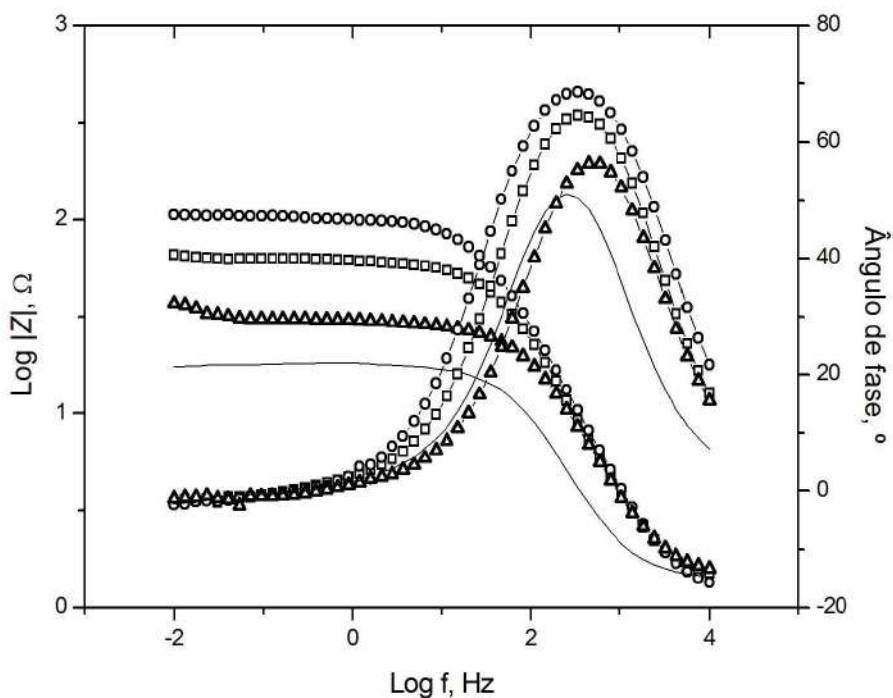


Figura V. 20- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato infuso das folhas de repolho roxo para tempo de armazenamento de 1 mês (○), 2 meses (□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.21 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato infuso das folhas de repolho roxo. Observa-se que a presença do extrato faz inibir a densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica. A ação inibidora foi bastante distinta entre as medidas dos extratos com diferentes tempos de armazenamento, indicando uma provável degradação do extrato.

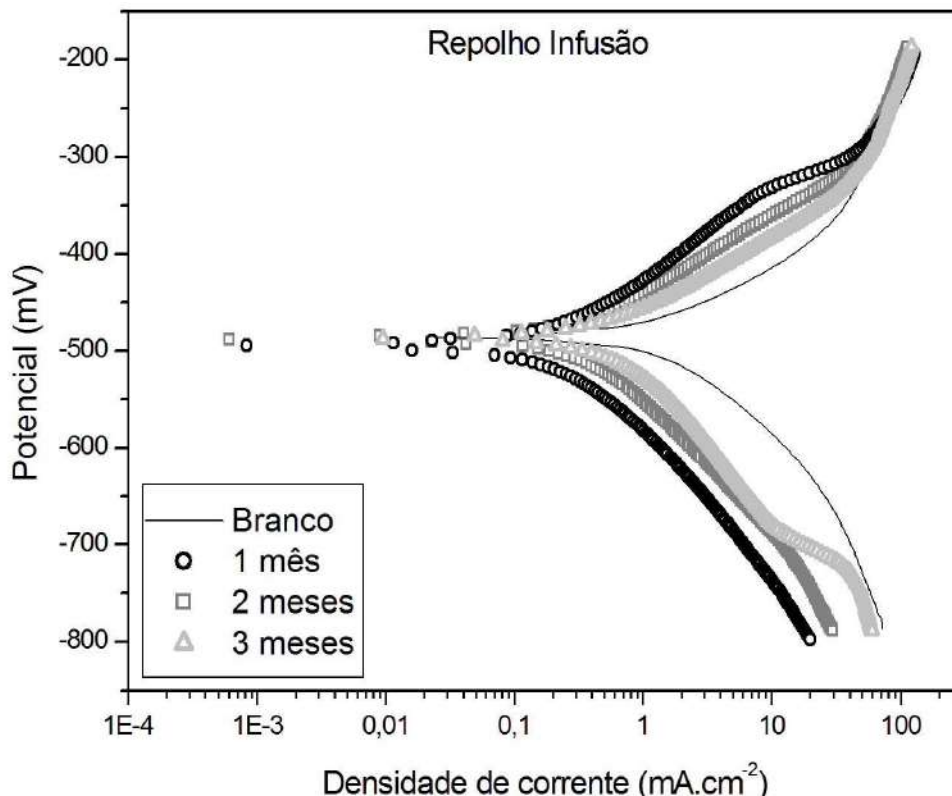


Figura V. 21- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato infuso das folhas de repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento.

A Figura V.22 apresenta os diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em meio aquoso de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo. Pode ser visto nesta Figura que a presença desse extrato também aumenta o valor da resistência de polarização, mostrando, portanto, uma ação inibidora na corrosão do aço-carbono. Entretanto, essa eficiência não é tão significativa e nota-se uma importante perda de eficiência com o tempo de armazenamento.

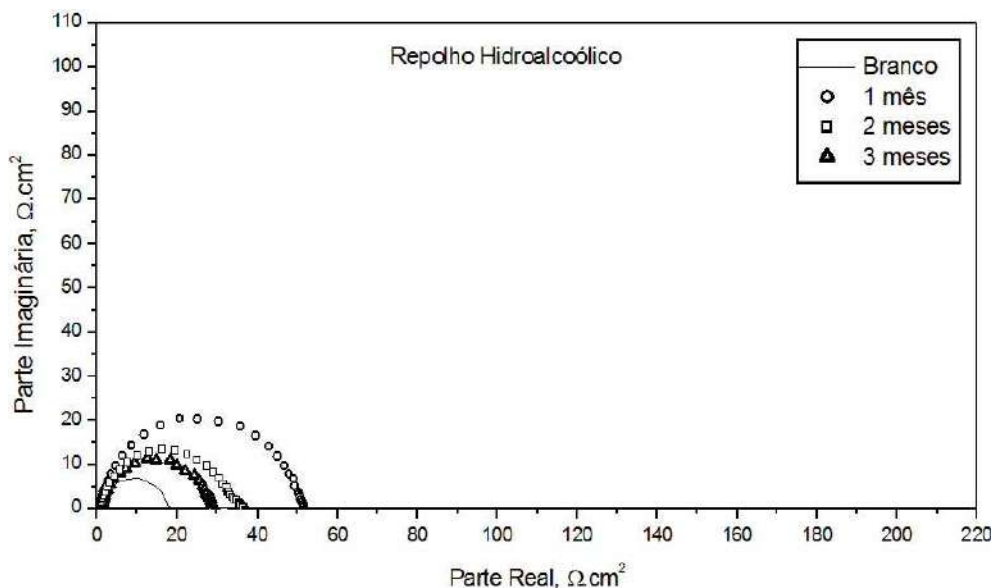


Figura V. 22- Diagramas de *Nyquist* obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento.

Os valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato e suas respectivas eficiências de inibição estão apresentados na Tabela V.7. Observa-se que as eficiências de inibição (EI%) sofreram uma grande diminuição com o aumento do tempo de armazenamento do extrato. O melhor resultado de EI% obtido com o extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo, calculado a partir da resistência de polarização, foi igual a 65% para o tempo de armazenamento de 1 mês. Já a menor eficiência inibidora foi de 38% para o tempo de armazenamento de 3 meses.

Tabela V.7: Valores de resistência de polarização em função do tempo de armazenamento do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo, obtidos para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , e suas respectivas eficiências de inibição.

Extrato	Resistência de polarização, $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência Inibidora, %
Branco	18,2	--
Extrato após 1 mês	51,6	65
Extrato após 2 meses	36,7	50
Extrato após 3 meses	29,1	38

A Figura V.23 mostra os diagramas de *Bode*, de módulo e de fase, obtido para o aço-carbono em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença do extrato hidroalcoólico das

folhas do repolho roxo, para os três tempos de armazenamento. Verifica-se com as curvas que há apenas uma constante de tempo. As três curvas de fase de *Bode* apresentam tendências semelhantes e mostram um único pico cada, com valores entre 340 e 597 Hz.

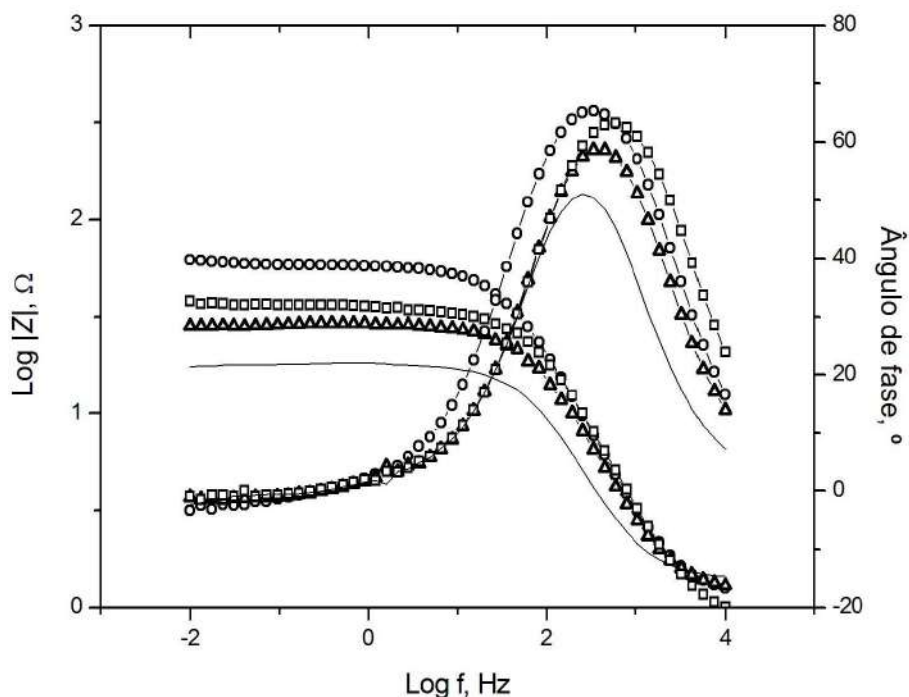


Figura V. 23- Diagrama de *Bode* obtido para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (-) e na presença do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo para tempo de armazenamento de 1 mês (○), 2 meses (□) e 3 meses (Δ).

A Figura V.24 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo. Observa-se que a presença dos extratos não alterou significativamente as curvas, principalmente as anódicas, o que indica a baixa eficiência de inibição obtida com a adição dos extratos.

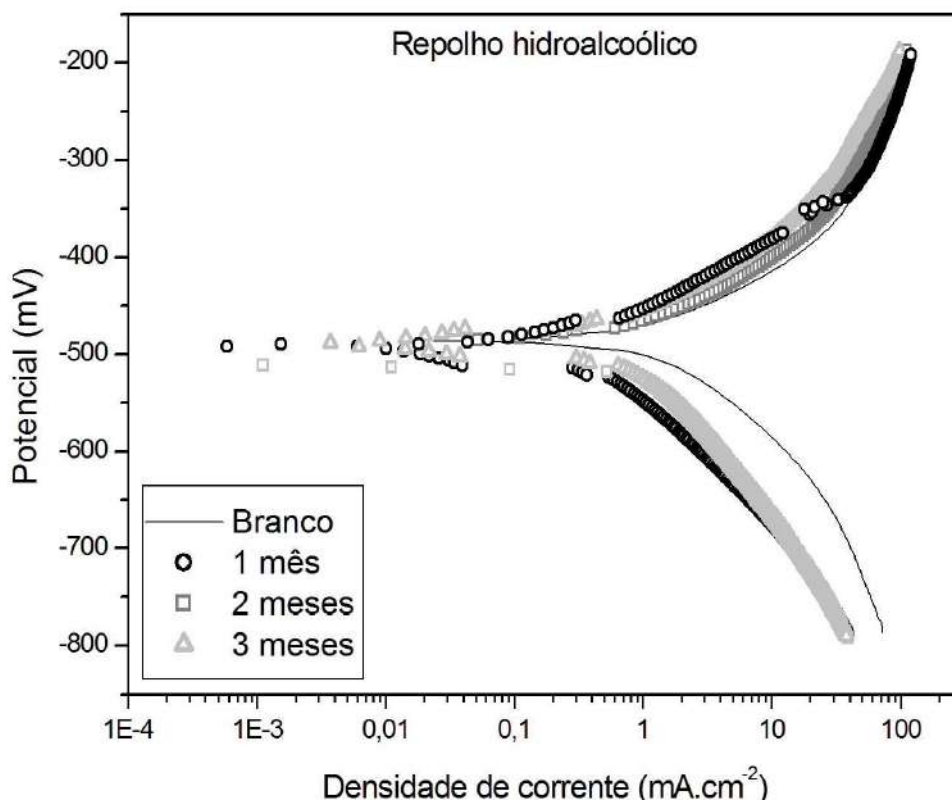


Figura V. 24- Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L-1, na ausência e presença do extrato hidroalcoólico das folhas do repolho roxo, em diferentes tempos de armazenamento.

V.3- Relação entre a estabilidade e eficiência de inibição de todos os extratos

Analisando os experimentos utilizando os diferentes extratos, notou-se que os extratos provenientes da laranja e do mamão permaneceram estáveis ao longo dos três meses de armazenamento. Entretanto, nos extratos de folhas de repolho roxo houve uma perda de eficiência acentuada. Isto se deveu, provavelmente, ao fato dos extratos de cascas de laranja e de sementes de mamão terem sido liofilizados com sucesso, podendo ser armazenados na forma de pó em dessecadores. Ao contrário, os extratos de folhas de repolho roxo não tiveram sua liofilização bem sucedida e necessitaram ser

ressuspendidos em água e armazenados em geladeira, o que deve ter favorecido a degradação dos componentes do extrato.

Os extratos de cascas de laranja e de sementes de mamão mostraram-se bons inibidores contra a corrosão de aço-carbono em meio de HCl. O melhor resultado de EI% foi obtido com o extrato infuso das sementes de mamão (91% em um mês de armazenamento), muito próximo do extrato hidroalcoólico da casca de laranja (90% em um mês de armazenamento) e do extrato infuso da casca da laranja (88% em um mês de armazenamento). Os resultados de EI% obtidos com o extrato hidroalcoólico das sementes do mamão e com o extrato infuso das folhas de repolho foram um pouco menores, 83% para o tempo de armazenamento de 1 mês. Já o resultado de EI% obtido com o extrato hidroalcoólico das folhas de repolho roxo foi expressivamente menor, 65% para o tempo de armazenamento de 1 mês.

O valor de EI% obtido para o extrato infuso de sementes de mamão, em 1 mês de armazenamento, foi maior do que o encontrado por OKAFOR & EBENSO (2007). Eles estudaram a inibição de corrosão do aço-carbono por extratos provenientes da *Carica papaya* em meio de H₂SO₄ 1M e encontraram uma EI% de 84,53% utilizando uma concentração de 2000 ppm do extrato de sementes de mamão. Essa EI% foi, entretanto, ligeiramente maior do que a encontrada para o extrato hidroalcoólico de sementes de mamão, em 1 mês de armazenamento no presente trabalho.

As eficiências de inibição encontradas para os extratos de cascas de laranja, para 1 mês de armazenamento, foram menores do que as encontradas por ROCHA (2009). Utilizando um extrato infuso de cascas de laranja e realizando experimentos com condições de meio semelhantes ao presente trabalho, a autora encontrou uma eficiência de 95% para uma concentração de 400 ppm de extrato. Isso pode ter sido devido ao instrumentador ter sido diferente e à safra do produto natural não ter sido a mesma.

Quanto à metodologia de extração, notou-se que a hidroalcoólica foi mais eficiente na extração de flavonoides apenas para a casca da laranja, em que se obteve uma EI% ligeiramente maior do que com a extração por infusão em água. Para as folhas de repolho roxo e as sementes de mamão, a extração por infusão resultou em valores maiores de eficiência de inibição. A tabela V.8 mostra os valores de EI% para os seis extratos nos três tempos de armazenamento.

Tabela V.8: Valores de eficiências de inibição em função do tipo de extrato e do tempo de armazenamento do mesmo.

Extrato	Eficiência (%) no tempo de armazenamento		
	1 mês	2 meses	3 meses
Laranja por infusão	88	86	86
Laranja hidroalcoólico	90	88	88
Mamão por infusão	91	90	90
Mamão hidroalcoólico	83	82	81
Repolho por infusão	83	73	51
Repolho Hidroalcoólico	65	50	38

VI- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os extratos dos componentes naturais testados mostraram ser possíveis inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, especialmente os extratos provenientes da laranja e do mamão que apresentaram boas eficiências e grande estabilidade com o tempo de armazenagem. Já os extratos do repolho apresentaram eficiências de inibição mais baixas e alta degradação com o tempo de armazenamento.

O melhor resultado de eficiência de inibição desses extratos, a partir da resistência de polarização, foi obtido para o extrato infuso de sementes do mamão, com uma eficiência igual a 91% para uma concentração de 400 ppm. Este extrato, após três meses de preparo, apresentou uma EI% de 90%. Com o extrato hidroalcoólico do mamão obteve-se uma EI% um pouco abaixo da encontrada no extrato infuso, de 83% em 1 mês e 81% após 3 meses

Entretanto, para as cascas da laranja, o extrato hidroalcoólico apresentou uma EI% ligeiramente maior do que a encontrada para o extrato preparado por meio de infusão, 90% e 88%, respectivamente para o tempo de 1 mês. Ambos os extratos mantiveram a EI% praticamente igual na análise após três meses do preparo: 88% e 86% para os extratos hidroalcoólico e infuso, respectivamente.

Para os extratos preparados com as folhas do repolho roxo, obteve-se uma EI% significativamente maior com o extrato infuso, em comparação com o hidroalcoólico. Para o tempo de 1 mês de armazenagem, foram encontradas EI% de 83% e 65% com os extratos infuso e o hidroalcoólico, respectivamente. Ambos os extratos tiveram uma grande degradação com o tempo de armazenagem e apresentaram uma EI% de 51% (infuso) e 38% (hidroalcoólico), após três meses do preparo.

Portanto, quanto à metodologia de extração, notou-se que a hidroalcoólica foi mais eficiente na extração de flavonoides apenas para a casca da laranja. Para as folhas de repolho roxo e as sementes de mamão, a extração por infusão resultou em valores maiores de eficiência de inibição se comparados aos valores obtidos pela hidroalcoólica.

Os resultados das curvas de polarização mostraram inibição tanto na polarização anódica quanto na catódica. A presença desses extratos aumentou o valor da resistência de polarização em relação ao branco em todos os casos, mas esse efeito foi decrescente com o tempo de armazenamento para os extratos provenientes do repolho.

Entretanto, deve-se ressaltar que um estudo complementar utilizando técnicas de perda de massa e de análise de superfície se mostra importante a fim de avaliar a taxa de corrosão. Também seria interessante realizar os experimentos com os extratos provenientes da laranja e do mamão sem efetuar a liofilização dos mesmos, visando verificar a influência desse processo nos resultados. Outro aspecto relevante a se avaliar é a estabilidade eletroquímica dos extratos por meio de curvas redox.

Além disso, para comprovação da aplicabilidade desses extratos como inibidores de corrosão em meio ácido, novos experimentos devem ser realizados com objetivo de estudar a estabilidade desses extratos em um tempo de armazenagem maior, de seis a 12 meses e de determinar a estabilidade dos filmes formados sobre o aço-carbono, nessas condições.

VII- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 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.
- AL-OTAIBI, M. S., AL-MAYOUF, A. M., KHAN, M., *et al.*, 2012, "Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", *Arabian Journal of Chemistry*.
- 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.
- ANDREO, D., JORGE, N., 2006, "Antioxidantes Naturais: Técnicas de Extração", *B.CEPPA*, v. 24, pp. 319-336.
- ARAGÓN, J., GONZÁLEZ, R., FUENTES, G., *et al.*, 2010, "Development and Characterization of a Novel Bioresorbable and Bioactive Biomaterial Based on Polyvinyl Acetate, Calcium Carbonate and Coralline Hydroxyapatite", *Materials Research*, v. 14, pp. 25-29.
- 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.
- BORGES, B., GUTIERREZ, A., 2010, *Grupos varietais de repolho comercializados na CEAGESP*. In: Centro de Qualidade em Horticultura - CEAGESP, São Paulo.
- 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.
- COELHO, A. S., 2005, *Estudo de Inibidores de Corrosão em Meios Ácidos – Formulação para Misturas de Ácidos Acético, Fórmico e Fluorídrico*. Dissertação de M.Sc., COPPE/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.
- 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.

- FALLER, A. L. K., FIALHO, E., 2009, "Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil", *Rev. Saúde Pública*, v. 48, pp. 211-218.
- FERNÁNDEZ, K., AGOSTIN, E., 2007, "Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry", *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, pp. 5-7.
- GALIANI, P., MALMONGE, J. A., SANTOS, D. P., *et al.*, 2007, "Compósitos de Borracha Natural com Polianilina", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 94-97.
- GARAI, S., GARAI, S., JAISANKAR, P., *et al.*, 2012, "A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution", *Corrosion Science*, v. 60, pp. 193-204.
- GENTIL, V., 2011, *Corrosão*. 6 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- GOMES, A., 1999, *Inibidores naturais de corrosão extraídos de vegetais tropicais*. Tese de D.Sc., IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- 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*.
- 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.
- JORGE, N., MALACRIDA, C. R., 2008, "Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) como fonte de antioxidantes naturais", *Alim. Nutr*, v. 19, pp. 337-340.
- 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.
- LEBRINI, M., ROBERT, F., LECANTE, A., *et al.*, 2011, "Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant", *Corrosion Science*, v. 53, pp. 687–695.
- LÉDO, F. J. S., SOUSA, J. A., SILVA, M. R., 2000, "Avaliação de cultivares e híbridos de repolho no Estado do Acre", *Horticultura Brasileira*, v. 18, pp. 138-140.
- LEXANTE, 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., 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., 2012b, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corrosion Science*, v.62, pp. 163–175.
- LOPES, T., 2002, *Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas*. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- LOPES, T. J., YAGINUMA, S. R., QUADRI, M. G. N., *et al.*, 2011, "Evaluation of Red Cabbage Anthocyanins after Partial Purification on Clay", *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.54, pp. 1349-1356.
- MORAES, A. A., VIEIRA, M. C., ZÁRATE, N. A. H., *et al.*, 2008, "Produção da capuchinha em cultivo solteiro e consorciado com os repolhos verde e roxo sob dois arranjos de plantas", *Ciênc. agrotec., Lavras*, v.32, pp. 1195-1202.
- MOTA, V. V. C., PRANTERA, M. T., 2009, "A microbiologia na indústria do petróleo: os problemas com a biocorrosão", *Saúde & Ambiente em Revista*, v. 4.
- 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.
- OKAFOR, P. C., EBENSO, E. E., 2007, "Inhibitive action of *Carica papaya* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics", *Pigment & Resin Technology*, v. 36, pp. 134–140.
- 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.
- OLIVEIRA, A. P., COSTA, J. S., COSTA, C. C., 1999a, "Desempenho de seis híbridos de repolho na época chuvosa de Areia-PB", *Horticultura Brasileira*, v. 17, pp. 164–166.
- OLIVEIRA, M. C. C., CARVALHO, M. G., FERREIRA, D. T., *et al.*, 1999b, "Flavonoides das flores de *Stiffitia chrysantha* Mikan", *Química Nova*, v. 22, pp. 1–5.
- 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.
- 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.
- PEREIRA, S. S. A. A., PÊGAS, M. M., FERNÁNDEZ, T. L., *et al.*, 2012, "Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 65, pp. 360–366.
- PIOVESAN, N., 2012, *Extratos naturais de sementes de mamão papaya (*Carica papaya* L.) e marcela (*Achyrocline satureioides*) e avaliação da capacidade antioxidante e antimicrobiana em linguiça de frango*. Dissertação de M.Sc., PPGCTA/UFSM, Santa Maria, RS, Brasil.
- QURAIISHI, 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.
- 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., SETHURAMAN, M. G., 2008, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review", *Materials Letters*, v.62, pp. 113–116.

- RIEDER, E. S., BRUSAMARELLO, V., BIANCHI, A. L., BALBINOT, A., 2009, "Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS", *Matéria (Rio J.)*, v.14, pp. 1000-1014.
- RINALDI, M. M., LIMA, T. A., ASCHERI, D. P. R., 2010, "Caracterização física de frutos de mamão e química de cascas e sementes", *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 263.
- ROCHA, J. C., 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., 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.
- SANTOS, S. A., SILVA, R. F., PEREIRA, M. G., *et al.*, 2009, "Estudos morfo-anatômicos de sementes de dois genótipos de mamão (*Carica papaya* L)", *Revista Brasileira de Sementes*, v. 31, pp. 116-122.
- 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.
- SILVA, G. G., DINIZ, R. G., SILVA, M. E., 2007, "Avaliação química do mamão papaia (*Carica papaya* L.) em diferentes estágios de maturação", *Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia*, v. 3, pp. 1-7.
- TIVELLI, S. W., PURQUERIO, L F. V., "Repolho (*Brassica oleracea* L. var. capitata L.)", *Associação Brasileira de Horticultura*, Bahia, Brasil, 2011.
- TORRES, V. V., 2007, *Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TORRES, V. V., AMADO, R. S., SÁ, C. F., *et al.*, 2011, "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corrosion Science*, v. 53, pp. 2385–2392.
- VALEK, L. M., 2007, "Copper corrosion inhibitor by *Azadirachta indica* leaves extract in 0,5 M sulfuric acid", *Materials Letters*, v. 61, pp. 148-151.
- VIANA, G. M., 2009, *Avaliação do isotiocianato de benzila natural como Inseticida e precursor sintético de tiouréias e derivados*. Dissertação de M.Sc., NPPN/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VOLP, A. C. P., RENHE, I. R. T., BARRA, K., *et al.*, 2008, "Flavonoides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde", *Revista Brasileira de Nutrição Clínica*, v. 32, pp. 141-149.

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

XAVIER, M. F., LOPES, T. J., QUADRI, M. G. N., *et al.*, 2008, "Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process", *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 51, pp. 143-152.