



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA - CCMN
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
DEPARTAMENTO DE INORGÂNICA

**Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de extratos
do engaço e bagaço provenientes do processo de
vinificação em tinto**

Patrícia Crisóstomo Silva Araújo

RIO DE JANEIRO

2016

Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de extratos do engaço e bagaço provenientes do processo de vinificação em tinto

Patrícia Crisóstomo Silva Araújo

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientador: Alexandre Guedes Torres

Rio de Janeiro

Julho/2016

Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de extratos do
engajo e bagaço provenientes do processo de vinificação em
tinto

Patrícia Crisóstomo Silva Araújo

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientador: Alexandre Guedes Torres

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à
obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr^a. Eliane D'Elia (*Orientadora*)
Instituto de Química – UFRJ

Dr. Alexandre Guedes Torres (*Coorientador*)
Instituto de Química – UFRJ

Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (*Membro da Banca*)
Instituto de Química - UFRJ

Dr. Ladimir José de Carvalho (*Membro da Banca*)
Escola de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

Julho/2016

Esse Trabalho de Conclusão de Curso
foi realizado com o apoio financeiro da ANP –
Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me ajudado a realizar o sonho de criança de ser “cientista” e na universidade que eu sempre quis, e principalmente por persistir nos momentos mais difíceis, nas noites em claro, nos finais de semana estudando. Hoje é muito gratificante saber que todo o esforço valeu a pena.

Imensamente aos meus pais, Elizete e Paulo Sérgio, por todo amor e carinho, por sempre acreditarem em mim e me incentivarem. Pela compreensão e apoio quando tive que sair de casa e pelos momentos que não pude estar junto. Ao meu irmão Tiago, pelas risadas e pelo carinho. Obrigado por serem um exemplo de família, por sermos tão unidos e saber que eu posso sempre contar com vocês para o que precisar.

Aos meus orientadores Eliane D’Elia e Alexandre Guedes Torres, por me ensinarem tanto, pelas discussões que me proporcionaram tamanho crescimento e desenvolvimento do projeto, por todo apoio e pela paciência. Por serem mais que orientadores, também amigos.

Aos colegas de bancada por todo o conhecimento passado, pela dedicação, pelos dias que passamos juntos e que o trabalho ficou menos pesado e mais divertido.

A todos os meus amigos da graduação, principalmente Ana Carolina Fagundes, Wagner Gomes Pereira, Renata Zimbres e Yan Freitas por todos os momentos maravilhosos e também os difíceis que dividimos, por cada matéria que estudamos e passamos, por convivermos mais do que com nossas famílias, por todas as risadas que compartilhamos e que fizeram os dias se tornarem tão prazerosos. Obrigada por serem minha família e me compreenderem, por serem o abraço apertado e o quentinho no coração. Sem vocês não teria tanta felicidade ao longo dessa jornada e talvez não tivesse tanto sentido.

A todos os meus amigos que entenderam minha ausência, que me deram forças pra continuar, que me alegraram e realmente foram aquele ombro amigo, em especial Jéssica Gomes e Ellen Pimentel. Por me tirarem sorrisos mesmo quando eu persistia em chorar, que torceram por mim e ficavam felizes com cada vitória.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e aos professores, que foram além, foram também educadores, amigos, companheiros e exemplos. Exemplos de ótimos profissionais, dedicados, que me ensinaram muito e demonstraram tanto amor por essa ciência tão complexa e encantadora.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

A Embrapa e a Vinícola Aurora que disponibilizaram os resíduos da indústria para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo - LABCOM da Escola de Química da UFRJ, que disponibilizaram os equipamentos onde foi possível realizar as análises do RANCIMAT.

A todos que me ajudaram nessa jornada, que me apoiaram direta ou indiretamente, o meu muito obrigado. Após esses anos de estudo, hoje sou uma pessoa muito mais realizada, por ter encontrado o que realmente amo fazer. Espero contribuir da melhor forma possível, com dedicação, paixão e com o conhecimento que adquiri, para o desenvolvimento da ciência e ajudar a sociedade.

Patrícia Crisóstomo Silva Araújo

“ A alegria do seu espírito é o indício de sua força.”

Paulo Coelho

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DA AÇÃO ANTIOXIDANTE E ANTICORROSIVA DE EXTRATOS DO ENGAÇO E BAGAÇO PROVENIENTES DO PROCESSO DE VINIFICAÇÃO EM TINTO

ALUNA: Patrícia Crisóstomo Silva Araújo

ORIENTADORA: Dr^a. Eliane D'Elia (DQI - Instituto de Química – UFRJ)

COORIENTADOR: Dr. Alexandre Guedes Torres (DBQ - Instituto de Química-UFRJ)

A corrosão afeta diversas áreas da indústria, principalmente a petrolífera, devido ao meio bastante agressivo a que são submetidos como o salino e o petróleo acidificado, comprometendo a integridade do material como resultado da deterioração das suas propriedades mecânicas, físicas ou da sua aparência provocando prejuízos em toda a cadeia produtiva, onde são gastos bilhões por ano. Também uma grande preocupação é com a geração de resíduos provenientes da viticultura, onde é possível inferir que cerca de 134 mil toneladas são geradas anualmente, e devido a quantidade considerável de componentes bioativos podem se tornar matérias-primas para outras atividades. No presente estudo foi avaliado a ação antioxidante e anticorrosiva dos extratos hidroalcoólicos dos resíduos do engaço e bagaço da uva Chardonnay provenientes do processo de vinificação em tinto da vinícola Aurora no Rio Grande do Sul, na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ em diferentes concentrações. Para tal, foram realizados ensaios de perda de massa em função do tempo e da concentração e em função da temperatura, ensaios eletroquímicos de impedância, em que foi possível observar tanto o aumento da resistência da transferência de carga quanto a diminuição da capacitância da dupla camada elétrica com o aumento da concentração de ambos os extratos, chegando a eficiência de inibição de 94,6% e 93,6% para 800 mg L⁻¹ dos extratos do engaço e bagaço, respectivamente. Ensaios de curva de polarização potenciodinâmica, assim como análise química de fenóis totais, análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura e análise no Rancimat.

Lista de figuras

Figura 1.1: Estrutura dos antioxidantes sintéticos butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG).

Figura 1.2: estrutura básica dos flavonóides (A) e estrutura dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos (B) adaptado de SHIMANO; estrutura do estilbeno (resveratrol) (C) adaptado de ARCHELA e ANTONIA.

Figura 3.1: Modificação do potencial de corrosão e da corrente de corrosão pela presença de um inibidor anódico.

Figura 3.2: Modificação do potencial de corrosão e da corrente de corrosão pela presença de um inibidor catódico.

Figura 3.3: Morfologia do cacho de uva

Figura 3.4: Diagrama resumido dos processos de elaboração de sucos e vinhos e os respectivos resíduos gerados. Adaptado de: Marzarotto (2005); Brazinha e Crespo (2010) e Pérez-Serradilla e Luque de Castro (2008).

Figura 3.5: Circuito elétrico equivalente mais simples de uma interface metal-eletrólito.

Figura 3.6: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5, (retirada do livro WOLYNEC, 2013).

Figura 3.7: Representação de Bode ($\log |Z|$ versus $\log \omega$) dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5.

Figura 3.8: Representação de Bode ($-\phi$ versus $\log \omega$) dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5.

Figura 3.9: Reação do ácido gálico com molibdênio, componente do reagente Folin-Ciocalteu.

Figura 3.10: Esquema para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

Figura 4.1: Processo de catação manual do engaço.

Figura 4.2: Foto do corpo de prova de aço-carbono 1020.

Figura 4.3: Solução dos extratos bagaço e engaço na concentração de 400 mg L^{-1} em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 4.4: Ensaio de perda de massa do aço-carbono 1020 em meio aquoso de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença dos extrato do bagaço e engaço na concentração de 400 mg L^{-1} .

Figura 4.5: Esquema simplificado do método Rancimat.

Figura 5.1: Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de 200 mg L^{-1} dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

Figura 5.2: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos do engaço (1) e bagaço (2) em diferentes concentrações.

Figura 5.3: circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença dos extratos

Figura 5.4: Diagrama de Bode ($\log |z|$ versus $\log \omega$) para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato aquoso do engaço e do bagaço respectivamente, em diferentes concentrações.

Figura 5.5: Diagrama de Bode ($-\phi$ versus $\log \omega$) para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato aquoso do engaço e do bagaço respectivamente, em diferentes concentrações.

Figura 5.6: Isotermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos do engaço e bagaço em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em diferentes concentrações.

Figura 5.7: Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2) em diferentes concentrações.

Figura 5.8: Curva analítica padrão de ácido gálico (*concentração versus absorvância*).

Figura 5.9: Análise da superfície do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ após 2 horas de imersão, na ausência (branco)(1) e

presença dos extratos inibidores do engaço (2) e bagaço (3) na concentração de 400 mg L⁻¹.

Figura 5.10: Curvas do Rancimat a 110°C, obtidas na ausência (1) e presença dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2) na concentração de 5000 mg L⁻¹.

Lista de Tabelas

Tabela 5.1: Taxa de corrosão média em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos do engaço e bagaço, variando o tempo em 2, 4, 24 e 48 h, para diferentes concentrações dos extratos: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} .

Tabela 5.2: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 2 h de imersão na ausência e presença de 200 mg L^{-1} dos extratos do engaço e bagaço, a diferentes temperaturas.

Tabela 5.3: Coeficiente angular (A), e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de 200 mg L^{-1} dos extratos do engaço e bagaço, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço em diferentes concentrações.

Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.

Tabela 5.6: Valores de leitura das absorvâncias das soluções padrão de ácido gálico.

Tabela 5.7: Valores de leitura das absorvâncias dos extratos

Tabela 5.8: Valores de concentração de fenóis totais presentes nos extratos em mg mL^{-1}

Figura 5.9: Análise da superfície do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} após 2 horas de imersão, na ausência (1) e presença dos extratos inibidores do engaço (2) e bagaço (3) na concentração de 400 mg L^{-1}

Figura 5.10: Curvas do Rancimat a 110°C , obtidas na ausência (1) e presença dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2) na concentração de 5000 mg L^{-1}

Lista de siglas e abreviaturas

Abs Absorvância

AISI American Iron and Steel Institute

ANP Agência Nacional de Petróleo, do Gás natural e dos Biocombustíveis

BG bagaço de goiaba

BHA butil-hidroxi-anisol

BHT butil-hidroxi-tolueno

BI bagaço de uva tinta Isabel

BV bagaço de uva branca Verdejo

Cdl Capacitância da dupla camada elétrica

CE Contra-eletrodo

CPE Elemento de fase constante

DP Desvio padrão

Ea Energia de ativação aparente

EAG Equivalente de ácido gálico

EB extraído em bancada

ECA Potencial de circuito aberto

Ecorr Potencial de corrosão

ECS Eletrodo de calomelano saturado

EI Eficiência de inibição

EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica

EP Escala Piloto

ER Eletrodo de referência

ET Eletrodo de trabalho

F Constante de Faraday

F_{max} Frequência correspondente ao máximo da impedância imaginária

J_{corr} Densidade de corrente de corrosão

K_{ads} Constante de equilíbrio de adsorção

Mapa Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV Microscopia eletrônica de varredura

η Sobretensão

ORAC ensaios de atividade antioxidante

PG propil galato

r Coeficiente de correlação linear

ROI retido por osmose inversa

R_{ct} Resistência de transferência de carga

R_p Resistência de polarização

R_s Resistência da solução

TBHQ terc-butil-hidroquinona

W_{corr} Taxa de corrosão

Zi Impedância imaginária

Zr Impedância real

β_a Constante anódica de Tafel

β_c Constante catódica de Tafel

θ Grau de recobrimento relativo

ω Frequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo Geral	23
2.2	Objetivos Específicos.....	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1	Corrosão metálica.....	24
3.2	Corrosão na indústria petrolífera.....	24
3.3	Aço carbono e corrosão em meio ácido.....	25
3.4	Inibidores de corrosão	25
3.4.1	Inibidores Inorgânicos.....	26
3.4.2	Inibidores Orgânicos (de adsorção)	27
3.4.3	Extratos de produtos naturais como antioxidantes e anticorrosivos	27
3.5	Uva Branca	30
3.5.1	Classificação.....	30
3.5.2	Morfologia	31
3.5.3	Processamento da uva	33
3.5.4	Composição química	35
3.6	Adsorção.....	37
3.7	Ensaio de perda de massa	38
3.8	Técnicas eletroquímicas	39
3.8.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	39
3.8.2	Curva de polarização potenciodinâmica	43
3.9	Análise Quantitativa de Compostos Fenólicos Totais	44
3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45

3.11	Estabilidade oxidativa em ensaio de oxidação acelerada	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	Obtenção dos extratos etanólicos.....	49
4.1.1	Engaço da vinificação em tinto	49
4.1.2	Bagaço da vinificação em tinto	50
4.2	Ensaio	50
4.3	Meio Corrosivo.....	50
4.4	Corpo de Prova.....	50
4.5	Equipamentos	51
4.6	Ensaio de perda de massa	51
4.6.1	Em função do Tempo e da Concentração dos extratos	52
4.6.2	Em função da Temperatura	53
4.7	Ensaio Eletroquímico	55
4.7.2	Curvas de Polarização Potenciodinâmica	56
4.8	Determinação de Compostos Fenólicos Totais	56
4.9	Análise Morfológica da Superfície do Aço-Carbono.....	57
4.10	Análise da Estabilidade Oxidativa	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	Obtenção dos extratos etanólicos.....	59
5.2	Ensaio de perda de massa	59
5.2.1	Em função Tempo e da Concentração dos Extratos.....	59
5.2.2	Em função da Temperatura	61
5.3	Ensaio Eletroquímico	65
5.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na ausência e presença dos extratos do Engaço e Bagaço	65
5.3.2	Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos do Engaço e bagaço.....	72
5.4	Compostos Fenólicos Totais.....	75

5.5	Análise Morfológica da Superfície do Aço-Carbono.....	78
5.6	Estabilidade Oxidativa: ensaio de Rancimat.....	79
6	CONCLUSÃO.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel quando exposto ao ar fica susceptível à oxidação e este processo afeta a qualidade do combustível, principalmente se o período de armazenamento for longo. Isto ocorre principalmente porque os óleos vegetais utilizados como matérias-primas para produção do biodiesel contêm cadeias insaturadas que podem sofrer oxidação a temperatura ambiente.

O método indicado pela Agência Nacional de Petróleo, do Gás natural e dos Biocombustíveis - ANP para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel encontra-se na norma EN 14112 e utiliza o equipamento Rancimat. Este método consiste em acelerar o processo de envelhecimento da amostra por exposição ao calor e elevado volume de ar, medindo o tempo que decorre até que a oxidação ocorra a uma taxa elevada. Este intervalo de tempo é chamado de tempo de indução ou índice de estabilidade oxidativa. (KNOTHE, 2005). Para alcançar os requisitos de estabilidade oxidativa determinados pelo órgão de controle, é necessário aditivar o biodiesel com compostos antioxidantes. Os produtos de origem sintética mais utilizados são o butil-hidroxi-anisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxi-tolueno (BHT) e propil galato (PG), cuja estrutura pode ser observada na figura 1.

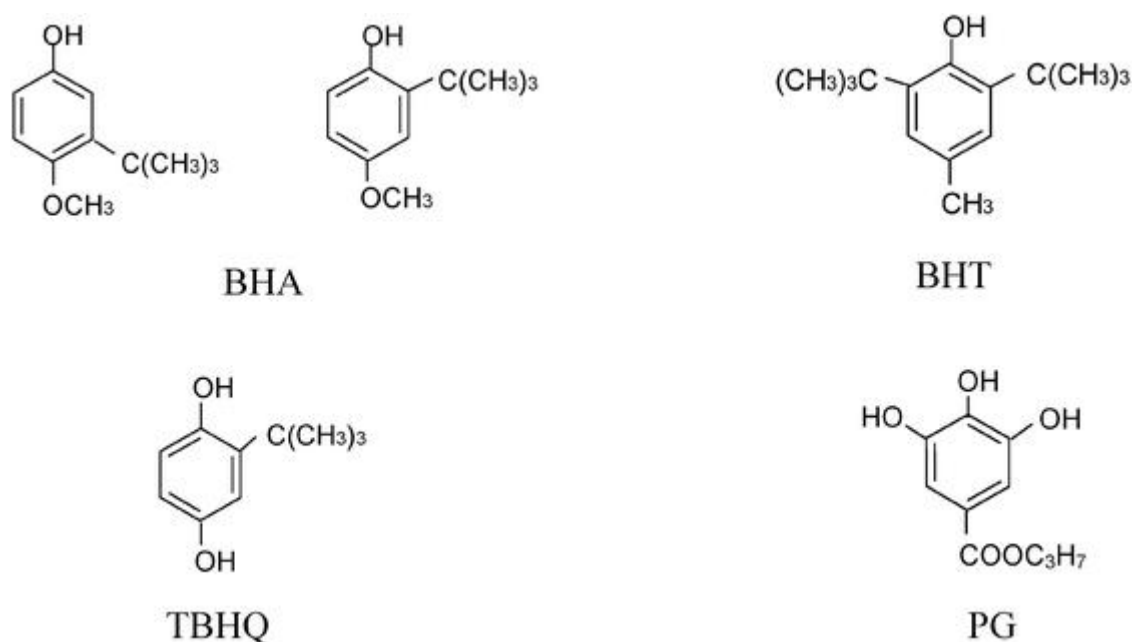


Figura 1.1: Estrutura dos antioxidantes sintéticos butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG).

RAMALHO e JORGE (2005) publicaram uma revisão sobre os antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. Este trabalho apresentou uma discussão sobre antioxidantes de produtos sintéticos como os apresentados na figura 1 e de produtos naturais (tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia). Os autores concluíram que para os óleos vegetais, as pesquisas indicaram o TBHQ como o mais efetivo, inclusive sob altas temperaturas, embora os antioxidantes naturais tenham apresentado maior ação antioxidante do que BHA e BHT.

O biodiesel além de ser susceptível a oxidação, apresenta certo grau de higroscopicidade e por isso o seu teor de água precisa ser monitorado. Pois além de promover a hidrólise do biodiesel também está associada à proliferação de microorganismos, deposição de sedimentos e principalmente a corrosão em tanques de estocagem (LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades; comprometendo a integridade do material como resultado da deterioração das suas propriedades mecânicas, físicas ou da sua aparência (CALLISTER, 2002). Assim, o estudo da corrosão dos materiais é de grande importância.

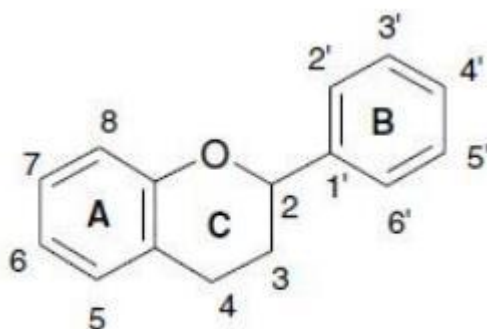
As indústrias de extração, refino e distribuição de derivados do petróleo são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos, resultando na degradação e falhas que reduzem a vida útil de muitos componentes, provocando prejuízos em toda a cadeia produtiva e as perdas por corrosão chegam à casa dos bilhões a cada ano. Foi publicado um relatório em 1971 que revelou que o custo anual mínimo da corrosão no Reino Unido era de 1 bilhão e 365 milhões de libras esterlinas, e este valor correspondia a 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB). Em 1975 foi realizado um levantamento nos Estados Unidos em que o valor médio para o custo anual da corrosão foi de 70 bilhões de dólares equivalente a 4,2% do PIB. No Brasil, devido a inexistência de dados estatísticos referentes aos custos de corrosão, são apresentados os resultados mais recentes retirados do estudo intitulado "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States" conduzido no período de 1999-2001 por CC Technologies Laboratories Inc. com o suporte da U.S. Federal Highway Administration (FHWA) e MACE International. Este estudo estimou o custo direto de corrosão em 276 bilhões de dólares (aproximadamente 3,1% do PIB) segundo

GENTIL (2012). Portanto, uma das tarefas mais desafiadoras e difíceis para as indústrias é a proteção dos metais contra a corrosão.

Vários inibidores de corrosão sintéticos vêm sendo largamente utilizados, mas além do alto custo são também altamente tóxicos tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos. Atualmente existe uma preocupação maior com o ecossistema no sentido de tentar evitar futuros impactos ecológicos. Por isso, nos últimos anos o uso de algumas substâncias empregadas como inibidores de corrosão vem sendo proibida em muitos países, como por exemplo o cromato, por suas características tóxicas e danosas ao meio ambiente.

A busca, portanto, por um inibidor de corrosão ambientalmente adequado é certamente uma necessidade. Os que são provenientes de extratos naturais, são conhecidos como inibidores verdes ou ecológicos e vêm sendo pesquisados para uso industrial. Dentre estes podemos citar os resíduos da viticultura que devido à presença de compostos fenólicos apresentam elevada atividade antioxidante. Esses compostos correspondem a um grupo formado por moléculas muito distintas entre si, que estão divididas, em função da estrutura química em duas classes, flavonóides e não-flavonóides, e estas duas classes dividem-se em várias subclasses em função do padrão de substituição e das estruturas químicas (NAZCK e SHAHIDHI, 2004). As principais subclasses dos flavonóides, cuja estrutura básica pode ser observada na figura 2 (A), são: flavonol; flavanol; flavona; chalcona e antocianina (GARRIDO e BORGES, 2011; ABE et al., 2007)

E as principais subclasses dos não-flavonóides presentes na uva são: ácidos fenólicos (derivados dos ácidos cinâmicos e benzóicos) cuja estrutura pode ser observada na figura 2 (B); estilbenos (resveratrol) cuja estrutura pode ser observada na figura 2 (C) e uma larga variedade de taninos (Francis, 2000).



Estrutura básica dos flavonoides

(A)

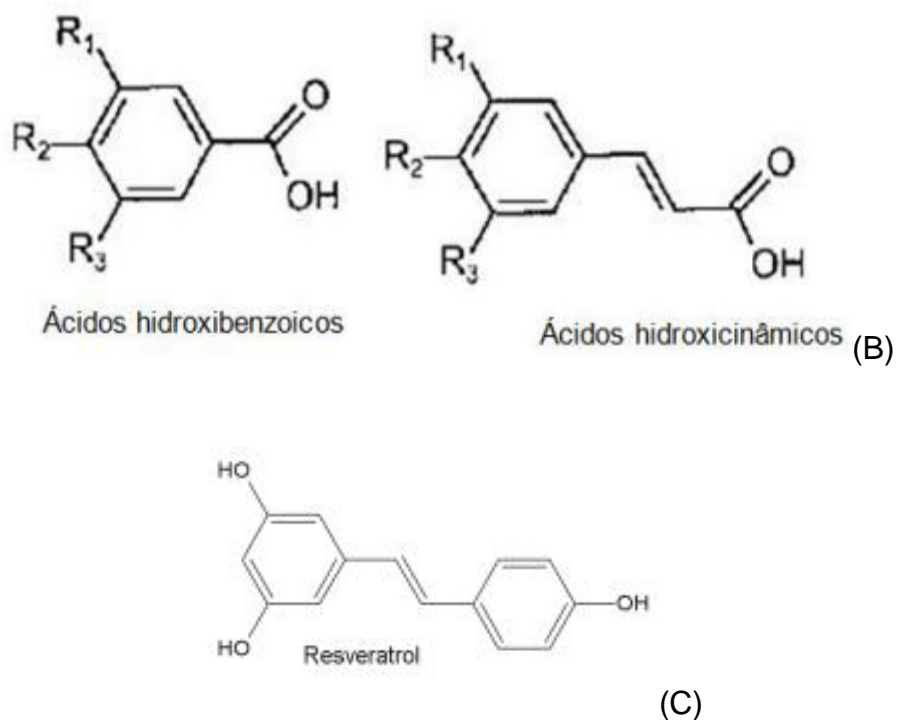


Figura 1.2: estrutura básica dos flavonóides (A) e estrutura dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos (B) adaptado de SHIMANO; estrutura do estilbeno (resveratrol) (C) adaptado de ARCHELA e ANTONIA.

A uva é uma das frutas de maior produção mundial, com mais de 67 milhões de toneladas ao ano, cultivada principalmente na variedade *Vitis vinífera*, que é a mais utilizada para a produção de vinho (MAIER et al., 2009). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas e o décimo primeiro em uvas. A produção de uvas no Brasil desenvolve-se nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, com destaque para o Rio Grande do Sul que detém aproximadamente 70% da produção total e da área cultivada. A produção gaúcha destina-se principalmente à vinificação (cerca de 90% do total nacional de uvas vinificadas e 83% da área plantada para esta finalidade).

Em 2013, a safra brasileira de uva foi de 1,3 milhões de toneladas das quais 836 mil toneladas foram destinadas ao processamento. Nesta etapa, efluentes e resíduos diversos são gerados e estima-se que o bagaço corresponda a 16% da uva processada. Assim, é possível inferir que cerca de 134 mil toneladas deste coproduto é gerado anualmente, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). O descarte desses resíduos promove graves impactos ambientais, causados pela elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, que impõem a necessidade de tratamentos de elevado custo operacional.

Dentre os resíduos sólidos da uva, os que podem ter algum interesse econômico potencial são o engaço, o bagaço e as sementes gerados no processo de vinificação, que consiste na transformação da uva madura em vinho. Este processo pode ser dividido em duas partes: o processo em tinto, que inicia com a maceração das partes sólidas onde é gerado o mosto que sofre a fermentação junto com o bagaço, e o processo de vinificação em branco em que o bagaço é separado do mosto e retirado antes da fermentação.

A utilização de tecnologias e processos menos poluentes, substituição de materiais tóxicos, reaproveitamento de resíduos e eficiência de consumo de recursos representam uma tendência econômica atual, chamada de bioeconomia. Essa nova conformação econômica envolve a fabricação de insumos agrícolas, combustíveis, produtos químicos, bioplásticos, compostos para a indústria alimentícia e cosméticos em processos ecologicamente adequados. A nova biotecnologia ligada à Química Verde fortalece a relação entre a agricultura e a indústria, tornando-as partes integrais de um mesmo processo: "É uma nova forma de ver o material vegetal de forma integral, não só como fonte de alimentos, mas também para a produção de ração, adubo, fibras, novos produtos de alto valor agregado, visando ao aproveitamento máximo da planta e, conseqüentemente, à redução na produção de resíduos", afirma Humberto Bizzo, pesquisador da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

Por causa da quantidade considerável de componentes bioativos presentes nos resíduos provenientes das vinícolas, se bem trabalhados, podem se tornar matérias-primas para outras atividades, como antioxidantes e anticorrosivos, reduzindo o impacto ambiental, diminuindo as perdas e se convertendo em um produto comercial lucrativo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver aditivos bifuncionais (antioxidante e anticorrosivo) menos agressivos ao meio ambiente para melhoria da qualidade do biodiesel a partir do engaço e bagaço provenientes da vinificação em tinto para mitigação dos problemas de oxidação do biodiesel e da corrosão metálica.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de inibição dos extratos do engaço e do bagaço na corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido através dos ensaios de perda de massa em diferentes concentrações, tempos de imersão e temperaturas.
- Caracterizar a interface aço-carbono 1020/HCl 1 mol L⁻¹ por medidas de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos em diferentes concentrações no E_{corr} .
- Obter os parâmetros cinéticos (E_{corr} , β_a , β_c , j_{corr}) para o sistema aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço pelo método da extrapolação das retas de Tafel.
- Analisar a morfologia da superfície do aço-carbono 1020 após ensaio de imersão em meio de HCL 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos do bagaço e engaço;
- Quantificar os compostos fenólicos para verificar a sua influência na ação anticorrosiva e antioxidante promovida pelos extratos;
- Determinar o período de indução da estabilidade oxidativa do biodiesel através do período de indução em teste de oxidação acelerada utilizando os extratos inibidores do engaço e bagaço.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão metálica

O termo “corrosão” pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Quando isto ocorre, o metal perde suas propriedades essenciais, como a resistência mecânica, pois o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos destas propriedades (RAMANATHAN, 1990; GENTIL, 2011).

A corrosão é um grande problema enfrentado globalmente, visto que um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas por esse desgaste. Nos Estados Unidos, foram feitos estudos em 1970 que estimavam que os custos com a corrosão no país seria cerca de 4% do PIB, o que hoje equivaleria a U\$\$ 600 bilhões. No Brasil, o governo anunciou que vai investir R\$ 5,8 bilhões até 2018 em um programa de recuperação de 2.500 pontes e viadutos em rodovias federais.

De forma geral, os estudos em diferentes países têm chegado a conclusões parecidas, estimando custos variáveis entre 1% e 5% do PIB.

3.2 Corrosão na indústria petrolífera

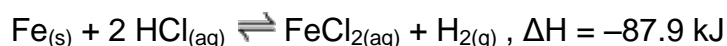
Nas grandes estruturas navais utilizadas pelas companhias de petróleo, a corrosão é uma das principais responsáveis pelos desastres ambientais que são os derramamentos de óleo no mar. Segundo Gentil (2011), 50% das falhas de materiais utilizados no setor estão diretamente creditadas à corrosão. Essas falhas são extremamente prejudiciais, pois atrasam a produção, comprometem os processos, geram altos custos em manutenção e representam risco à saúde e ao meio ambiente. Devido ao fato de que a maioria dos equipamentos, tubulações e dutos das plataformas de produção são constituídos de aço (em geral, aço carbono), a indústria de exploração de petróleo estará sempre convivendo com os processos corrosivos. A perda de massa do material e a maneira pela qual se dá seu ataque ocorre por diferentes mecanismos.

3.3 Aço carbono e corrosão em meio ácido

Os aços-carbono são os tipos de aço mais usuais, nos quais o aumento de resistência mecânica em relação ao ferro puro é produzido pelo carbono e, em menor escala, pela adição de manganês (BELLEI, 2000).

O aço carbono 1020, utilizado nesse trabalho, apresenta concentração de carbono entre 0,18 e 0,23% em massa, de manganês entre 0,3 e 0,6% e concentrações de fósforo e enxofre máximas iguais a 0,04 e 0,05% respectivamente. (CHIAVERINI, 2002). O ácido clorídrico, que é o meio utilizado nesse trabalho, também é comumente empregado nas indústrias de petróleo e gás. Como por exemplo, na produção de petróleo, que pode ser estimulada pela injeção do ácido através do poço de perfuração na formação rochosa, dissolvendo em especial a matéria calcária, e criando uma estrutura mais porosa. Esse processo é chamado de "acidificação" ou processo dowell. Como citado anteriormente, o aço-carbono tem amplas aplicações na indústria petroquímica, onde parafusos, tubos, dutos e tanques podem sofrer corrosão tanto por ácidos, como o HCl, provenientes da própria extração do petróleo, como pelo H₂S e CO₂.

A corrosão do aço-carbono em meio de HCl se dá pela seguinte reação (ROCHA, 2008):



A corrosão em meio ácido é um mecanismo eletroquímico no qual o Fe metálico sofre oxidação (reação anódica) e o íon H⁺ sofre redução (reação catódica) (ROCHA, 2008):

3.4 Inibidores de corrosão

Segundo GENTIL(2003), alguns métodos preventivos contra a corrosão devem ser utilizados dependendo do sistema, tais como:

- Emprego de inibidores de corrosão;
- Modificações de propriedades de metais;
- Emprego de revestimentos protetores metálicos e não metálicos;
- Proteção catódica;
- Proteção anódica.

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, em concentrações adequadas, reduz ou elimina a corrosão GENTIL (2003).

Substâncias com essas características têm sido muito utilizadas como um dos melhores métodos para a proteção contra a corrosão. Inibidores são usados em diversas atividades como decapagem ácida, sistemas de refrigeração, caldeiras e geradores de vapor entre outras. Existem diferentes classificações para os inibidores de corrosão, entre as quais, as baseadas na composição (inibidores orgânicos e inorgânicos) e no comportamento (inibidores anódicos, catódicos e de adsorção) (GENTIL 2011),

3.4.1 Inibidores Inorgânicos

Devido a sua maneira de atuação podemos classificá-los em: Anódicos e Catódicos

✓ Anódicos

Os inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Os inibidores anódicos oxidantes funcionam reagindo com o produto de corrosão, formando um filme de óxido protetor aderente e extremamente insolúvel sobre a superfície do metal, como por exemplo os cromatos, nitritos e outros, ocorrendo a polarização anódica, reduzindo portanto a densidade de corrente anódica.

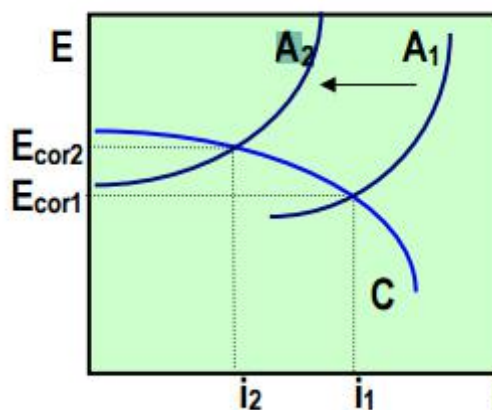


Figura 3.1: Modificação do potencial de corrosão e da corrente de corrosão pela presença de um inibidor anódico.

Conforme se vê na figura 3.1, onde A_1 e A_2 representam as curvas anódicas na ausência e presença do inibidor, respectivamente. A adição do inibidor anódico faz reduzir a densidade de corrente anódica, aumentando conseqüentemente o E_{corr}

✓ Catódicos

Os inibidores inorgânicos catódicos atuam reprimindo as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica. Exemplos deste tipo de inibidores são os sais de níquel, zinco e magnésio.

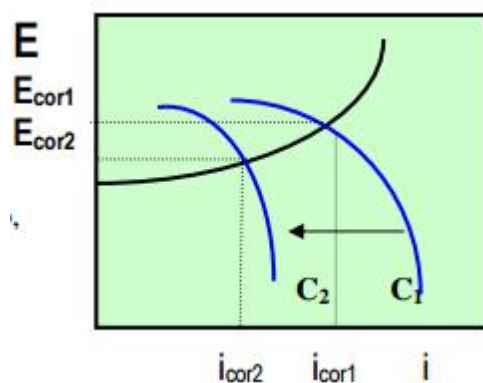


Figura 3.2: Modificação do potencial de corrosão e da corrente de corrosão pela presença de um inibidor catódico.

Como pode ser visto na figura 3.2, as curvas C_1 e C_2 correspondem às curvas catódicas na ausência e presença do inibidor, respectivamente. A adição do inibidor catódico faz reduzir a densidade de corrente anódica, diminuindo conseqüentemente o E_{corr} .

3.4.2 Inibidores Orgânicos (de adsorção)

Compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, como aminas, aldeídos, compostos heterocíclicos e nitrogenados, uréia e tiouréias substituídas atuam como inibidores de adsorção. Essa classe de inibidor bloqueia a superfície que entraria em contato com o meio corrosivo devido à formação de uma película protetora sobre as regiões catódicas e anódicas. (GENTIL, 2011).

3.4.3 Extratos de produtos naturais como antioxidantes e anticorrosivos

A literatura tem registrado diversos trabalhos sobre antioxidantes e inibidores de corrosão naturais. SOUZA et al. (2010) avaliaram a capacidade antioxidante dos extratos de chá-verde (*Camelia sinensis*) em óleo de soja, enquanto SOARES et al. (2010) estudaram a inibição à corrosão desses extratos em aço-carbono 1020 exposto à solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. No primeiro trabalho, os resultados mostraram que a estabilidade oxidativa do óleo de soja foi diretamente proporcional ao aumento da concentração do extrato, chegando a 6,19 h para uma concentração de 1000 ppm, índice este superior ao estabelecido para o biodiesel na norma EN 14214 e na RANP 07-2008 (método 14112). No segundo trabalho, foi reportada uma eficiência de inibição à corrosão do aço-carbono acima de 90% para a concentração de 500 mg L⁻¹ do extrato do produto natural.

DA ROCHA; GOMES; D'ELIA (2010) estudaram o efeito inibidor de extratos aquosos de cascas de manga, laranja, maracujá e caju sobre a corrosão do aço-carbono 1020 meio de HCl 1 mol L⁻¹, obtendo uma eficiência de inibição que variou de 67 a 71% na presença de 400 mg L⁻¹ dos extrato para 1 h de imersão respectivamente. Para tempos de imersão maiores como 24 horas, a EI foi de 96 a 93 % respectivamente. Os resultados obtidos a partir da resistência de polarização indicaram que o extrato da casca de laranja apresentou a maior EI que foi de 95% utilizando concentração de 400 mg L⁻¹ e menor EI para a casca de caju que foi de 80% utilizando uma concentração igual a 800 mg L⁻¹.

TORRES et al. (2011) avaliaram os extratos aquosos de borra de café através do cozimento e da infusão na inibição da corrosão do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. Nos ensaios de perda de massa variando o tempo de imersão em 24, 48 e 72 h a eficiência de inibição diminuiu de 97% para 80% respectivamente na concentração de 400 mg L⁻¹ do extrato infuso. No ensaio variando a temperatura de 25 °C a 55 °C ocorreu aumento significativo da eficiência de inibição de 76% para 91% respectivamente, na concentração de 400 mg L⁻¹ do extrato infuso. O ensaio de curva de polarização potenciodinâmica mostra que o nível de EI calculado a partir dos valores de j_{corr} obtido pelo método da extrapolação das retas de Tafel ficou entre 78,7 e 83,5 para o extrato cozido e 78,2 e 88,1 para o extrato infuso, ambos utilizando concentrações de 100 a 400 mg L⁻¹. Indicando que a adsorção do inibidor no aço-carbono modifica o processo de dissolução do metal.

PEREIRA et al. (2012) estudaram a ação de extratos da casca do alho sobre a corrosão do aço-carbono 1020 exposto ao meio de HCl 1 mol L⁻¹, e mostraram uma eficiência de inibição, calculada pelos valores de j_{corr} , que variou de 76 a 90% para concentrações de 100-400 mg L⁻¹ de extrato respectivamente.

Outro estudo também promovido por DA ROCHA; GOMES; D'ELIA (2012), mostrou o efeito inibidor da corrosão de extratos da uva verde contra a corrosão em aço carbono em solução 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Extratos hidroetanólicos na razão 30% (v/v) etanol:água foram analisados em duas diferentes concentrações: o extrato cru e o extrato concentrado pelo sistema de nanofiltração. O teor de fenóis totais foi de 110 mg GAE/g para o extrato cru contra 656 mg GAE/g para o extrato concentrado. Nas curvas de polarização ambos os extratos promovem um decréscimo na densidade de corrente tanto na curva anódica quanto na catódica, indicando que os extratos agem como inibidor de adsorção. Foi verificado o decréscimo da EI com o aumento da temperatura, onde a 25 °C o extrato cru apresentou uma EI de 84% e o extrato concentrado 95% e ao elevar a temperatura para 60 °C os dois extratos apresentaram EI de 7% e 69% respectivamente. Estes resultados mostraram que a adsorção dos componentes presentes nestes extratos é de natureza física.

MELO et al. (2011) avaliaram a composição fenólica e o potencial antioxidante de três resíduos da agroindústria brasileira: O bagaço de uva tinta Isabel (BI) (*Vitis labrusca*), o bagaço de uva branca Verdejo (BV) (*Vitis vinifera*) e o bagaço de goiaba (BG) (*Psidium guajava*). Os resultados do teor de compostos fenólicos totais (mg GAE g⁻¹; mg equivalentes em ácido gálico por grama) encontrados nos extratos etanólicos e aquosos dos resíduos foram, respectivamente: BV (20,94±0,46; 8,03±0,43) > BI (16,57±0,19; 4,41±0,01) > BG (3,41±0,09; 1,88±0,06). Alta atividade antioxidante, principalmente em BV e BI, foi verificada nos ensaios realizados. Uma forte correlação positiva entre atividade antioxidante e o teor de compostos fenólicos totais foi encontrada. Os compostos fenólicos encontrados, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), foram: ácido gálico, epicatequina, quercetina (BV, BI e BG); ácido isovanílico (BI, BG); ácido p-cumárico (BI); ácido caféico e resveratrol (BV, BI).

SALES, CRUZ et al. (2012) estudaram o teor de componentes antioxidantes em extratos hidroalcoólicos de resíduos industriais da vinificação em branco de uvas

tintas e avaliaram sua capacidade antioxidante. Deste resíduo foram obtidos 3 diferentes extratos: extraído em escala piloto (EP), extraído em bancada (EB) e uma fração foi concentrada por osmose inversa e o retido foi analisado (ROI). Os ensaios de atividade antioxidante ORAC, redução do radical ABTS, fenólicos totais, antocianinas totais e monoméricas, foram realizados com os extratos de EP, EB e (ROI). O ROI teve os melhores resultados, com concentração de fenólicos de 473,85 mg/100 g do bagaço, 105,49 mg/100 g de antocianinas totais, 91,38 mg/100 g de antocianinas monoméricas e atividade antioxidante por redução do radical ABTS, para o ORAC foram obtidos 26,78, 22,94 e 37,9 μmol de equivalentes de Trolox/g, respectivamente.

3.5 Uva Branca

A uva própria para a produção de vinhos é a da espécie *Vitis Vinifera* (que é uma trepadeira da família das *vitáceas*), que tem origem na região do Mar Mediterrâneo. Esta espécie vem sendo cultivada há milênios por várias civilizações, o que ampliou a sua área de cultivo e possibilitou desenvolver vários tipos desta uva, também chamada de casta ou cepa. Hoje temos uma enorme variedade de tipos da *Vitis Vinifera*.

3.5.1 Classificação

A casta Chardonnay é uma das castas francesas de maior sucesso, foi através dos famosos vinhos brancos da Borgonha que ganhou reconhecimento de excelência para os consumidores (Clarke, 1995; Magalhães, 2008). No Novo Mundo, consagrou-se na Califórnia, Austrália, Chile, Argentina, África do Sul, Nova Zelândia, Brasil e muitos outros locais. A Chardonnay é fruto de um cruzamento natural entre a uva Pinot Noir e a casta Gouais Blanc, e seu nome é o mesmo que o de um vilarejo perto de Uchizy, na região de Mâcon, no sul da Borgonha. A uva é reconhecida desde o século XVI, quando era plantada no extremo sul da Borgonha até Champagne.

Relativamente ao seu perfil enológico, a casta Chardonnay é bastante eclética, podendo ser utilizada tanto para a produção de vinhos brancos secos, como licorosos ou mesmo espumantes (Clarke, 1995; Magalhães, 2008). Os vinhos Chardonnay são marcados por uma acidez elevada que lhes confere equilíbrio e

estrutura e aromáticamente dependem do modo como são vinificados. Quando são estocados em madeira adquirem um perfil complexo, varietal, predominando os frutos secos, exóticos e manteiga; quando em cubas de aço inox sobressai o aroma mais mineral e a maçã verde (Magalhães, 2008).

3.5.2 Morfologia

Os cachos de uva são constituídos pelo engaço e pelo bago (folhelho, grainha e polpa).

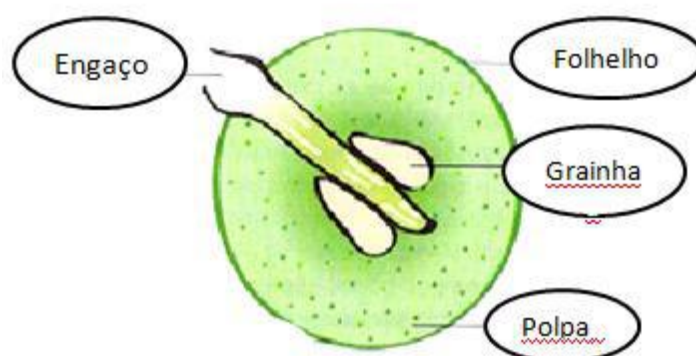


Figura 3.3: Morfologia do cacho de uva

-Bagaço

O bagaço constitui-se basicamente de casca e semente e torna-se um problema ambiental a ser resolvido, pois além da grande quantidade de resíduos gerados (16% do total de frutas processadas) em curto espaço de tempo, ele apresenta características poluentes como o baixo pH e elevados teores de compostos fenólicos, antibacterianos e fitotóxicos, que resistem à degradação biológica (BUSTAMANTE et al., 2008).

O bagaço é o principal subproduto da vinificação e destaca-se não só pela sua riqueza alcoólica e tartárica quanto pela sua composição nutricional e funcional, que favorece sua utilização como matéria-prima para elaboração de novos produtos de interesse industrial.

Resultante da prensagem das massas vínicas, composto pelo engaço, folhelho e grainha. O Regulamento (CE) 1493/99 define-o como sendo o resíduo da prensagem das uvas frescas, fermentado ou não.

De acordo com a tecnologia utilizada no processo de fabricação do vinho podem existir dois tipos de bagaço, são eles:

- 1- Bagaço doce ou fresco - Não fermenta com os mostos, contendo essencialmente líquido açucarado e pouco ou nenhum álcool. Assim, antes de submeter os bagaços brancos à destilação, torna-se indispensável deixá-los fermentar, a fim de que haja transformação do açúcar em álcool (Pato, 1988; Usseglio-Tomasset, 1995).
- 2- Bagaço tinto ou fermentado - é aquele que provém da vinificação com maceração. O mosto é fermentado em contacto com as partes sólidas, estas, depois de prensadas, contêm uma certa quantidade de vinho e, por consequência, de álcool (Pato, 1988).

-Engaço

O engaço é formado pela armação do cacho da uva que suporta o fruto e representa 3% a 7% do peso total do cacho. São as matérias primas mais pobres e de valorização mais simples que contêm grande concentração de tanino, que se mastigado possui um sabor áspero e adstringente. É conveniente que o tanino não se incorpore ao vinho, devendo desengaçar a uva antes de ser bombeada às tinas de fermentação (FERRARI, 2010).

-Folhelho

É definido como sendo constituído basicamente pelas películas, após ser desidratado e separado das grainhas e engaços.

O folhelho é, basicamente, aproveitado para a alimentação animal, como combustível e para a extração de pigmentos naturais (ainda pouco utilizado devido ao baixo rendimento da operação) e pode ser usado como adubo orgânico.

- Grainha

A grainha constitui 20 a 25% do peso do bagaço húmido e cerca de 40% do bagaço fortemente prensado e desengaçado (Bernardini, 1971). Representa 3% em relação ao peso da uva (Silva, 2002). As grainhas, depois de individualizadas, convenientemente secas e limpas, podem ser utilizadas para extrair óleo. Apesar da grainha apresentar um teor entre 14-20% de substâncias gordas, o seu rendimento

em óleos é de apenas de 10 -11%, embora com as modernas tecnologias a extração de óleos possa superar os 15% (Bernardini, 1971). Podem ser também utilizadas nas indústrias de rações e adubos, extração de taninos para as indústrias enológica e farmacêutica (Magnier, 1991).

A partir das grainhas é possível extrair proteínas (Igarturce et al., 1991), taninos, extratos aromáticos, etanol e lignina (Litchev et al., 1986; cit. por Bourzeix et al.; 1998).

3.5.3 *Processamento da uva*

Os vinhos podem ser classificados em branco, tinto e rosé quanto à cor e com relação a enologia em tranquilos, espumantes, licorosos e compostos. Independente do tipo de bebida que irá ser produzida, as uvas são desengaçadas e depois esmagadas, o engaço é o primeiro resíduo gerado e representa de 3 a 6% da uva (PING et al., 2011b). O processo de fabricação se dá pelo esmagamento suave, de modo a romper as bagas sem dilacerar as sementes, evitando assim que alguns compostos sejam transferidos para o mosto. As sementes e o engaço apresentam de 6 a 7% de taninos (PING et al., 2011a; ROCKENBACH et al. 2011) e estes compostos, por conferirem adstringência e amargor são indesejáveis quando em excesso.

Na figura abaixo podemos visualizar um diagrama simplificado do processo de obtenção das bebidas e seus respectivos resíduos.

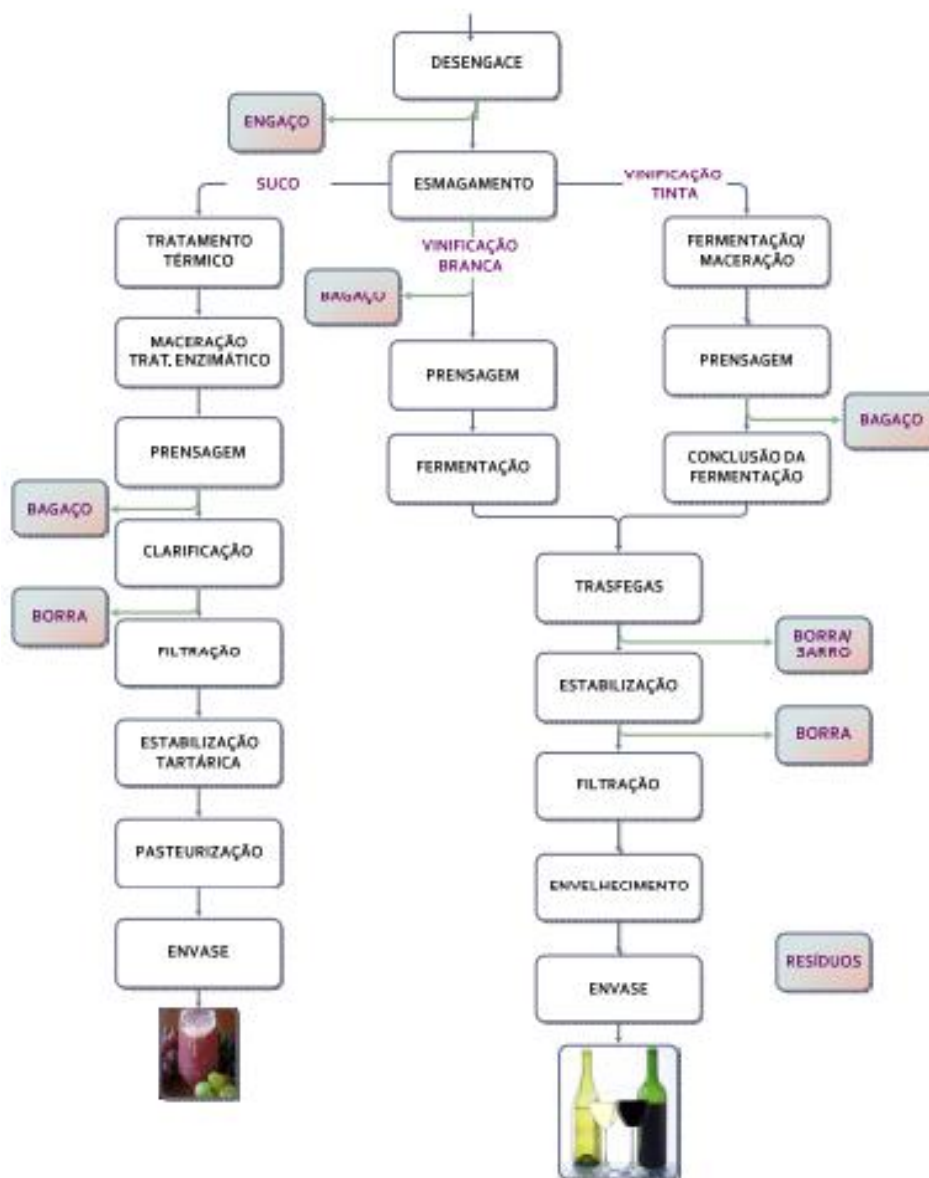


Figura 3.4: Diagrama resumido dos processos de elaboração de sucos e vinhos e os respectivos resíduos gerados. Adaptado de: Marzarotto (2005); Brazinha e Crespo (2010) e Pérez-Serradilla e Luque de Castro (2008).

Nos processos de vinificação em tinto quanto em branco, a principal diferença consiste na etapa de fermentação alcoólica, como pode ser identificado na figura acima, onde as leveduras adicionadas ao mosto transformarão os açúcares em etanol e subprodutos. Na vinificação em tinto, as bagas esmagadas seguem com o mosto para a fermentação que pode durar de quatro a seis dias, enquanto na vinificação em branco, o bagaço é removido logo após o esmagamento (GUERRA et al., 2009). Após as etapas de fermentação as trasfegas são realizadas, ou seja, o

vinho é transferido de um recipiente para o outro, de modo a remover os sólidos insolúveis. E o vinho segue para as seguintes etapas: maturação, estabilização, filtração e envelhecimento até ser envasado.

No processo de vinificação tinta o bagaço segue para a fermentação etanólica sendo este bagaço o mais exaurido de todos. O bagaço de uva branca *Chardonnay* utilizado neste trabalho foi submetido à vinificação tinta, uma prática que vem sendo empregada para se aumentar a concentração dos compostos fenólicos no vinho branco

3.5.4 Composição química

-Bagaço

Sua composição química pode variar bastante devido a diversos fatores como o tipo do bagaço, o modo de fabricação, a natureza da casta. É principalmente constituído por 60-70% de água, vinho e borras (sendo estes dependentes da prensagem); alcoóis (principalmente etanol, metanol, glicerol e alcoóis superiores); aldeídos; ésteres, ácidos voláteis, polifenóis, taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar (Orriols, 1994). Devido à composição rica em fibras e compostos fenólicos, o bagaço tem sido utilizado como ração animal para gado. De acordo com Santos (2011), verificou-se que a silagem do bagaço de uva em conjunto com o milho oferecida ao gado como ração promoveu um incremento na atividade antioxidante do leite e não reduziu a produção do leite.

Outro estudo realizado por Xu et al (2009), apontou o bagaço de uva como uma boa fonte para combustíveis renováveis por apresentar matéria orgânica com alto poder energético (lignina, celulose, hemicelulose).

Pesquisas também apontaram uma boa atividade antioxidante na farinha de bagaço de uva branca utilizada como ingrediente para elaboração de barra de cereais, que permitiu formular um produto integral e com características de alimento rico em fibras tendo um resultado positivo nos ensaios de análise sensorial onde foram analisados atributos como cor, aparência, odor, sabor e textura das barras de cereais (BALESTRO et al., 2011)

O bagaço de uva mostrou ainda efeitos positivos sobre o crescimento de *Lactobacillus acidophilus*, sugerindo sua aplicação na elaboração de probióticos,

podendo apresentar ainda os efeitos benéficos das fibras e fenólicos presentes (HERVERT-HERNÁNDEZ et al., 2009).

Além do aproveitamento da casca contida no bagaço, pode-se também extrair o óleo contido na semente de uva que apresenta , em média, 40% de lignina, 12% de proteína e de 9,5 a 14,5% de extrato etéreo (gordura bruta), em base seca. (SPANGHERO et al., 2009)

-Engaço

A composição química do engaço, de acordo com Ping et al. (2011b), revelou que é um material lenhocelulósico, onde o componente majoritário é a celulose (36%), seguindo-se a lignina (34%), a hemicelulose (24%) e os taninos condensados (6%). Estes, são polímeros de flavan-3-ol incolores que ao serem submetidos ao aquecimento e hidrólise ácida liberam unidade de antocianidinas que são pigmentos responsáveis pela coloração vermelha a roxa (SUN e SPRANGER, 2005).

Este resíduo pode ser aproveitado como uma boa fonte de fibra dietética antioxidante equivalente a 50 mg de vitamina E (SAURA-CALIXTO, 1998. Pode ser utilizado também como base de um “composto” ou como matéria-prima da indústria do papel (devido ao seu elevado teor celulósico), materiais de construção, estrume, podendo ainda ser utilizado para a obtenção de proteína vegetal. O poder calorífico do engaço é da ordem das 2000 a 2500 calorias/kg, e o aproveitamento como combustível é absolutamente viável.

Diferente do bagaço, que pode ser triturado e utilizado como ingrediente da ração animal, o engaço não pode ter a mesma aplicação devido sua composição e ao seu elevado teor de taninos, torna-se impróprio para a utilização como alimento para gado.

-Folhelho

A composição química do folhelho é majoritariamente formada por celulose representando de 20 a 27%, seguido por proteínas (10-15,6%), umidade (2-10%), matérias gordas (5,2-7,8%), matérias minerais (2,7-8,9%), matérias azotadas digeríveis (3,3-3,9%) e por fim taninos (0,2-0,6%). Têm um valor alimentar de 43-54 cal/100kg (Costa, 1983). O folhelho é, basicamente, aproveitado para a alimentação

animal, como combustível e para a extração de pigmentos naturais (ainda pouco utilizado devido ao baixo rendimento da operação) e pode ser usado como adubo orgânico.

-Grainha

A composição química da grainha é representada em sua maioria por celulose (30-33%), seguido de substâncias gordas (14-20%), pentoses (9-12%), substâncias azotadas (9-10%), umidade (7-9%), taninos (4-4,5%) e cinzas (2,5-4%). Devido ao seu poder calórico é viável sua utilização como combustível, substituindo a nafta ou outros combustíveis de elevado custo. (Bernardini, 1971)

Assim, esse estudo tem como meta alcançar um maior conhecimento sobre a composição química dos extratos do engaço e bagaço da uva e avaliar seu uso para produção de aditivos antioxidantes e anticorrosivos, dando um destino a esse rejeito industrial, agregando valor ao mesmo e contribuindo com a preservação do meio ambiente.

3.6 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Essas posições onde ocorre a reação de adsorção são chamadas sítios ativos.

O tipo de adsorção depende de como se dá a interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície adsorvente, podendo ser física ou química.

Adsorção física ou fisorção ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração *de van der Waals*, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Essas ligações tem um longo alcance, porém são fracas, de baixa intensidade e facilmente rompidas. A energia liberada quando uma partícula é adsorvida é baixa, da ordem de 20 kJ mol^{-1} . Tal energia não é suficiente para romper ligações químicas (ATKINS, 2012). Quando, na presença do inibidor, ocorre aumento da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão e diminuição da eficiência de inibição da corrosão com o aumento da temperatura, diz-se que a adsorção é física.

Na adsorção química ou quimissorção a interação entre átomos/moléculas são da ordem de ligações covalentes. A energia liberada na formação da ligação varia de 50 a 400 kJ mol⁻¹ (ATKINS, 2012). Esse tipo de adsorção é mais vantajoso no processo de corrosão uma vez que ocorre um aumento da eficiência de inibição com a temperatura com a diminuição da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão na presença do inibidor.

A interação entre o inibidor e a superfície metálica pode ser descrita por isotermas de adsorção e representa o equilíbrio entre a concentração do um inibidor em solução e na superfície do adsorvente.

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente em uma monocamada, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma única molécula.

E pode ser descrita de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C$$

3.7 Ensaio de perda de massa

Os ensaios de perda de massa permitem determinar a taxa de corrosão do material em um determinado meio, sendo obtido pela seguinte equação:

$$W_{corr} = \frac{m_a - m_t}{\Delta t . A}$$

Onde

W_{corr} = taxa de corrosão

m_a = massa do corpo de prova antes do ensaio(g)

m_t = massa do corpo após o ensaio (g) .

Δt = tempo de imersão (h)

A = área do eletrodo (cm²)

Esta análise permite, por exemplo, estimar a vida de um equipamento. As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica.

(GENTIL, 2007). Podem ser expressas em diferentes unidades como $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, mm/ano, ipy (polegadas de penetração por ano).

A partir das medidas da taxa de corrosão obtidas na ausência e presença de substâncias inibidoras, é possível calcular a eficiência de inibição do processo corrosivo de materiais metálicos, e avaliar os fatores que influenciam os resultados. Utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{E.I.} = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0} \times 100$$

Onde:

E.I = Eficiência de inibição

ω_0 = taxa de corrosão sem inibidor

ω_i = taxa de corrosão com inibidor

Com ensaios de perda de massa com variação de temperatura, foi possível determinar a energia de ativação aparente (E_a) associada ao processo de corrosão na ausência e presença dos extratos a partir da Equação de Arrhenius, de acordo com a seguinte equação (Raja,P.B *et al.*, 2008):

$$\log W_{\text{corr}} = (- E_a 2,303) / RT + \log A \quad (1)$$

Onde:

W_{corr} = taxa de corrosão;

E_a = energia de ativação aparente;

R = constante universal dos gases ideais;

T = temperatura absoluta;

A = constante pré-exponencial.

3.8 Técnicas eletroquímicas

3.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica consiste basicamente na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude, a um eletrodo inserido em um eletrólito. Compara-se então, a “perturbação” (aplicada) com a resposta (dada na forma senoidal de corrente elétrica alternada), pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou de frequência, utilizando um analisador de espectro ou um analisador de resposta em

freqüência, respectivamente (JOUKOSKI, 2003). Este método apresenta as seguintes vantagens:

- Utiliza sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Em uma mesma medida calcula-se resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada;
- A visualização e a análise dos resultados experimentais podem ser alcançados por meio de diferentes representações gráficas tais como: Representação de Nyquist e Representação de Bode;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.

A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico, desde que represente com fidedignidade o fenômeno observado, equivalente ao mostrado na Figura 3.5 abaixo:

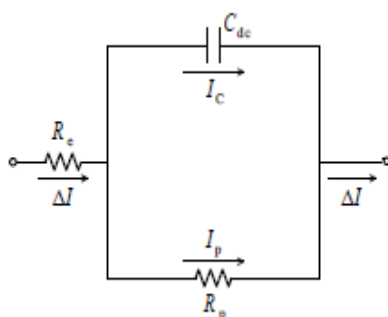


Figura 3.5: Circuito elétrico equivalente mais simples de uma interface metal-eletrólito.

Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância da dupla camada de um eletrodo de trabalho (ET) (BOCKRIS, 1923).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t$$

Onde A é a amplitude do sinal de potencial elétrico e ω é a freqüência angular expressa em radianos por segundo, dada por $2\pi f$, sendo f a freqüência de oscilação do sinal expressa em Hertz (Hz).

A resposta da corrente $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \phi)$$

Onde B é a amplitude do sinal de corrente e ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como ângulo de fase. A relação entre o potencial $E(t)$ e a corrente $I(t)$ pode ser expressa pela equação:

$$E(t) = Z I(t)$$

onde Z é a impedância do eletrodo.

A impedância (Z), por ser um vetor, possui um módulo $|Z|$ e um ângulo de fase ϕ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real (Z_r) e de sua componente imaginária (Z_i) como:

$$Z = Z_r + j Z_i$$

onde: $j^2 = -1$ (WOLYNEC, 2013).

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais pode ser conseguida através de representações gráficas.

Na representação de Nyquist, também conhecida como *representação de Argand* ou *Cole-Cole*, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados diretamente num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Assim, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Figura 3.5, a representação de Nyquist terá o aspecto indicado na Figura 3.6.

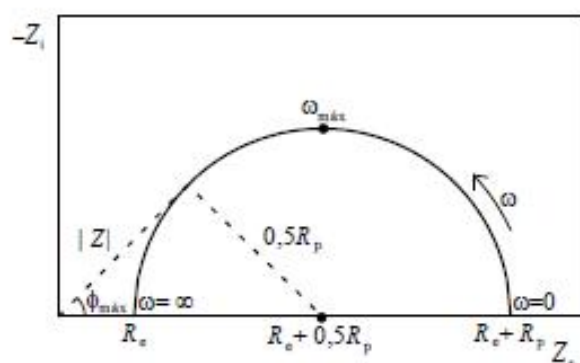


Figura 3.6: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5, (retirada do livro WOLYNEC, 2013).

Verifica-se, assim, que esta representação é um semicírculo de raio $0,5 R_p$ (Resistência de polarização) e centro em R_e (Resistência do eletrólito) + $0,5 R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r (Impedância parte real) e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se

deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e .

Os valores de capacitâncias são calculados através da fórmula:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f R_{ct}} \quad (2)$$

Onde:

C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica;

f = frequência de oscilação do sinal;

R_{ct} = resistência de transferência de carga.

Outra representação bem utilizada é a de Bode. Elas consistem na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, resultando nas figuras a seguir:

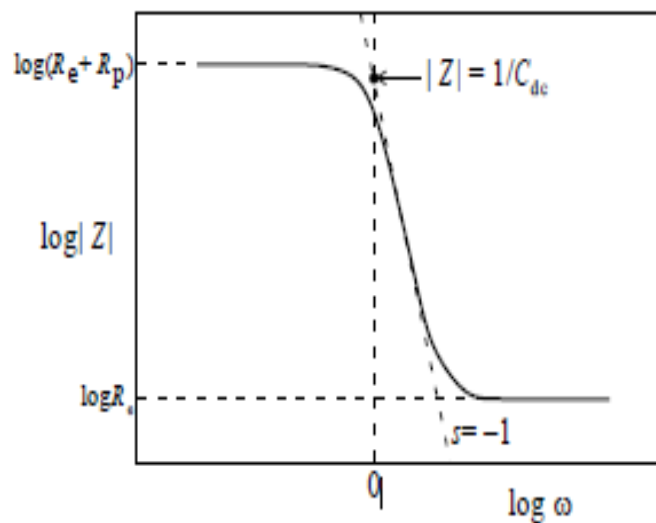


Figura 3.7: Representação de Bode ($\log |Z|$ versus $\log \omega$) dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5.

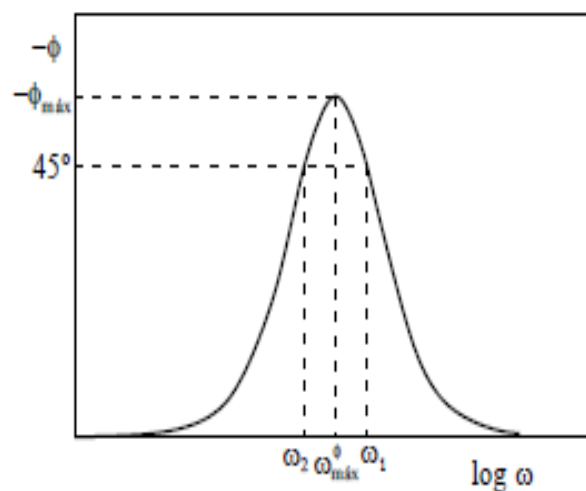


Figura 3.8: Representação de Bode ($-\phi$ versus $\log \omega$) dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.5.

3.8.2 Curva de polarização potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um eletrodo dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a uma taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização [5]. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, utilizando-se do conceito de densidade de corrente. A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potencioestático é uma técnica muito utilizada em estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, potencial de corrosão, potencial de passivação, entre outros.

O potencial de corrosão (E_{corr}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução. No E_{corr} as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude compondo a corrente de corrosão (i_{corr}).

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio.

3.9 Análise Quantitativa de Compostos Fenólicos Totais

A atividade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou seqüestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (Souza *et al.*, 2007)

O método de Folin-Ciocalteu é bastante utilizado para estimar quantidades de fenólicos totais em tecidos vegetais. Este método emprega um reagente espectrofotométrico (ácido fosfomolibdico-fosfotúngstico) que mede a habilidade do material fenólico da amostra para reduzi-lo e produzir uma resposta espectrofotométrica a 765 nm, baseando-se em uma reação de oxirredução (Appel *et al.*, 2001; Waterhouse *et al.*, 2000).

O reagente consiste de mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstúístico, no qual o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação 6+. Em presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados molibdênio azul e tungstênio azul, nos quais a média do estado de oxidação dos metais está entre 5 e 6 e cuja coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras, que não necessariamente apresentam natureza fenólica (Souza *et al.*, 2007). Na figura 3.9, encontra-se a reação do ácido gálico com molibdênio, componente do reagente Folin-Ciocalteu.

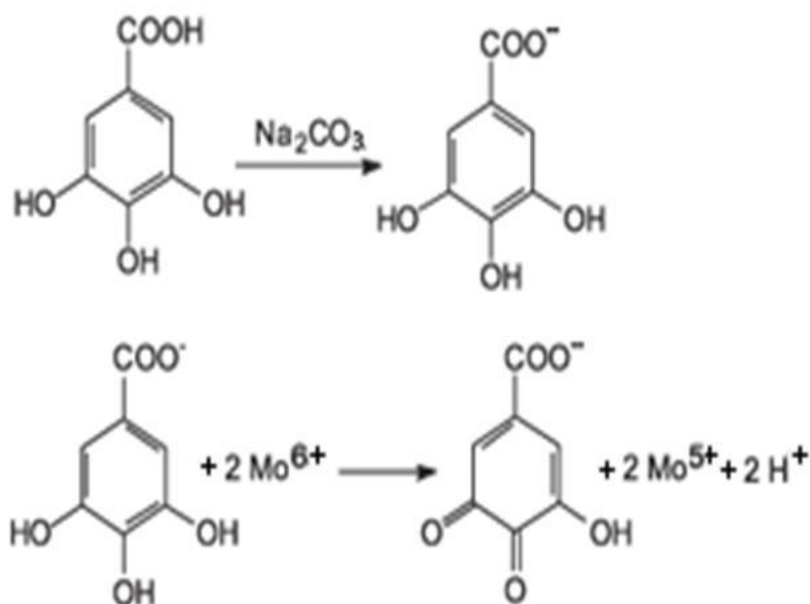


Figura 3.9: Reação do ácido gálico com molibdênio, componente do reagente Folin-Ciocalteu.

Embora existam interferentes, é um ensaio que está bem descrito e estabelecido. A resposta espectrofotométrica é comparada a uma curva padrão baseada em ácido gálico, e o resultado final é expresso em equivalentes de ácido gálico (EAG). Este é um método geral para medir o teor de compostos fenólicos em sementes de uva (Waterhouse *et al.*, 2000).

3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional.

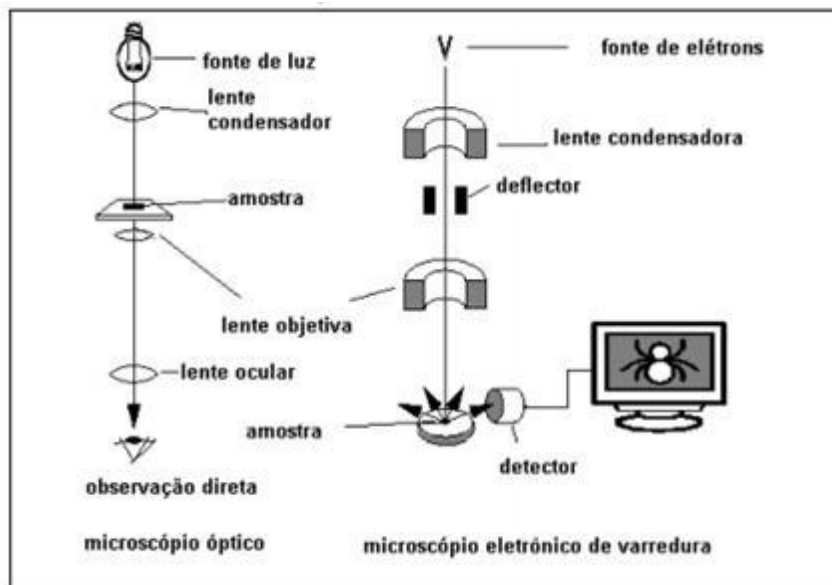


Figura 3.10: Esquema para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida se acoplado a EDS (Espectroscopia de energia dispersiva). Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987). Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto

a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

No campo da eletroquímica, a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que tem sido muito utilizada para a análise da superfície de metais que foram submersos em soluções corrosivas, e em soluções com inibidores de corrosão (como os extratos de produtos naturais) , com o objetivo de verificar por comparação se houve proteção do metal, pela adsorção de compostos orgânicos (RAJA e SETHURAMAN, 2008; KAMAL e SETHURAMAN, 2012; Torres et al, 2011; PEREIRA, 2012; SOUZA, 2014).

3.11 Estabilidade oxidativa em ensaio de oxidação acelerada

Por definição, o biodiesel consiste em ésteres de ácido graxo com alcoóis de cadeia curta que são produzidos via reação de transesterificação sob catálise alcalina ou ácida a partir de triglicerídeos vegetais e animais (Leung, D.Y.C *et al.*, 2010). Devido à natureza química da matéria-prima, vários níveis de insaturações estão presentes na cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais. Estes por sua vez são naturalmente susceptíveis à degradação oxidativa (Dunn, R.O., 2002) quando expostos à luz, ao ar, a temperatura elevada, presença de contaminantes metálicos, condições muitas vezes inevitáveis na produção, transporte e manipulação do biodiesel.

Para o biodiesel ser comercializado diversos fatores são monitorados de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como: aspecto, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática e estabilidade à oxidação a 110 °C.

Utilizando os métodos EN 14112 e EN 15751, a estabilidade à oxidação era de, no mínimo, 6 horas. Em 2014, foi publicada a nota técnica nº 73/2014/SBQ/RJ referente à revisão da Resolução ANP nº 14/2012, que aumentou o limite mínimo de 6 para 8 horas.

O biodiesel é mais instável do que o diesel mineral, comumente, essa característica é apresentada como uma vantagem ecológica intrínseca do biodiesel perante o diesel derivado de petróleo. O processo de oxidação se inicia tão logo o óleo vegetal é extraído e continua até o início da transesterificação. A oxidação produz peróxido de hidrogênio, que é um agente de oxidação para a formação de mais hidroperóxidos de ácidos graxos e seus produtos de decomposição de cadeia mais curta. Os produtos da oxidação podem também se polimerizar e formar gomas, lamas ou outros compostos insolúveis. Diferentemente do peróxido, que normalmente é consumido em algum momento durante a transesterificação, os polímeros que são formados durante a oxidação permanecem na mistura. A reação de oxidação continua até que os elementos reativos ou o oxigênio se extinga. O teste de “Rancimat” EN 14112 (ou prEN 15751) dá indicações do tempo (tempo de indução) que o combustível pode ficar armazenado antes que a decomposição dos hidroperóxidos indique que o combustível já está se tornando instável.

Desta forma o biodiesel deve ser protegido contra os fatores que contribuam para sua degradação gerando produtos que podem aumentar a viscosidade, a formação de depósitos sólidos, além de aumento de acidez, o que pode elevar o nível de corrosão. Para evitar ou minimizar esses problemas, são usados aditivos antioxidantes, compostos que em pequena concentração sejam capazes de minimizar, retardar ou mesmo interromper a oxidação (Dunn, R.O., 2005)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos extratos etanólicos

Neste trabalho, o resíduo da vinificação em tinto foi obtido da Vinícola Aurora situada no Rio Grande do Sul e fornecido para Embrapa no Rio de Janeiro. Foi adquirido sob refrigeração e mantido congelado em geladeira comum do laboratório.

4.1.1 Engaço da vinificação em tinto

O engaço foi separado do bagaço por catação manual.



Figura 4.1: Processo de catação manual do engaço

Primeiramente, o engaço foi pesado em balança analítica com precisão de 0,1 mg sempre na proporção de 5 g de engaço para 50 mL de solvente (70% álcool etílico PA e 30% água destilada) como estudos já realizados pelo grupo. O engaço foi então imerso nessa solução e mantido por 2 h, sob agitação, à temperatura de 40 °C em uma placa de aquecimento. Em seguida o extrato etanólico foi separado do material por filtração simples em papel de filtro. Posteriormente foi seco em evaporador rotativo e o extrato foi suspenso em água destilada e dissolvido completamente em banho de ultrassom. Em seguida, o extrato foi congelado e

liofilizado por 2 semanas. O extrato seco em pó foi mantido armazenado em um freezer a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ até análise.

4.1.2 Bagaço da vinificação em tinto

Do resíduo proveniente da Embrapa, apenas o engaço foi separado por catação manual, restando folhelho e grainha para serem analisados como material do bagaço cujo o extrato etanólico foi obtido seguindo o mesmo procedimento adotado para o engaço (vide 4.1.1).

4.2 Ensaio

A ação inibidora dos extratos foi analisada na presença e ausência dos extratos nos seguintes ensaios:

- **Ensaio de perda de massa:** em função do tempo, concentração e temperatura.
- **Ensaio eletroquímico:** Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica.
- **Determinação de Compostos Fenólicos Totais:** Ensaio utilizando a Técnica de Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-visível.
- **Análise de Superfície:** Ensaio utilizando a Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3 Meio Corrosivo

Em todos os ensaios realizados neste presente trabalho a solução de $\text{HCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como meio corrosivo, sendo preparada a partir de Ácido Clorídrico P.A 37% da marca Merck.

4.4 Corpo de Prova

Uma liga de aço-carbono AISI 1020 foi utilizado como corpo de prova, placa de aço, em todos os ensaios realizados.

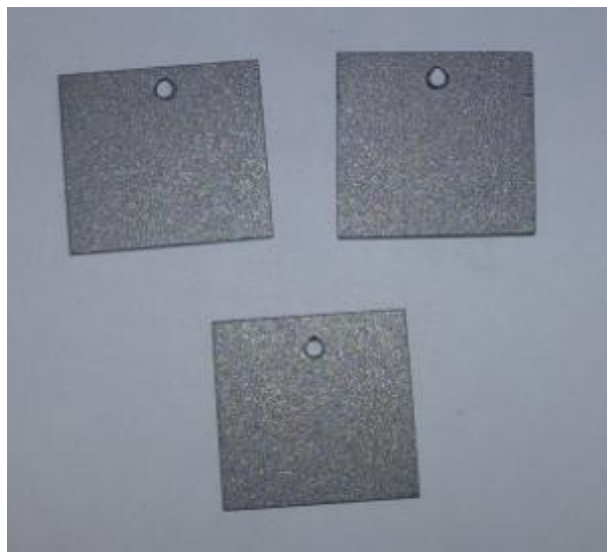


Figura 4.2: Foto do corpo de prova de aço-carbono 1020.

4.5 Equipamentos

- 1- Balança Analítica (Bioprecisa – FA2104N);
- 2- Liofilizador (Liotop – L101);
- 3- Ultrassom;
- 4- Banho Termostático (Nova Ética);
- 5- Potenciostato (Autolab – PGSTAT 128N);
- 6- Espectrofotômetro (Perkin Elmer - Lambda XLS+).
- 7- Microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JSM - 6460LV);

4.6 Ensaio de perda de massa

Para os ensaios de perda de massa, os corpos de prova foram previamente lixados com lixa d'água de carbeto de silício com granulometria de 100 mesh, para que ficassem uniformizados, e tratados com jatos de micro esferas de vidro em uma máquina jateadora para deixar a superfície mais rugosa e aumentar a área superficial em contato com o meio corrosivo. Foram identificados numericamente e as medidas de suas dimensões foram obtidas utilizando-se um paquímetro digital.

4.6.1 Em função do Tempo e da Concentração dos extratos

Os corpos de prova foram previamente pesados e a massa inicial foi obtida através de uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram imersos em soluções de HCl 1 mol L⁻¹ com e sem extrato, variando a concentração dos extratos em 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹, e tempo de ensaio de 2, 4, 24 e 48 horas à temperatura ambiente. Foram utilizados 3 corpos de provas em cada meio e ao final de todos os ensaios os corpos de prova foram lavados com água destilada e acetona, secos com jatos de ar quente e novamente pesados após terem atingido a temperatura ambiente. Não foi necessário fazer o processo de decapagem, pois os corpos de prova estavam imersos em HCl 1 mol L⁻¹. Foi realizado triplicata de todos os ensaios.



Figura 4.3: Solução dos extratos bagaço e engaço na concentração de 400 mg L⁻¹ em meio de HCl 1 mol L⁻¹.



Figura 4.4: Ensaio de perda de massa do aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos extratos do bagaço e engaço na concentração de 400 mg L⁻¹.

4.6.2 Em função da Temperatura

Os corpos de prova foram previamente pesados e a massa inicial foi obtida através de uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Em seguida, estes corpos de prova foram imersos em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹ por um período de 2 horas na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato, nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C. Foram utilizados 3 corpos de prova em cada meio, inseridos em um banho termostático com sistema de circulação e refluxo. Ao final de cada ensaio, os corpos de prova foram lavados com água destilada e acetona, secos com jato de ar quente e novamente pesados após terem atingido a temperatura ambiente. Foi realizado triplicata de todos os ensaios.

A partir da média dos valores das triplicatas, obtidos nos ensaios de perda de massa, foi possível calcular para cada condição e para cada extrato, a perda de massa (Δm):

$$\Delta m = |m_f - m_i|$$

Em:

m_f = massa do corpo de prova após o ensaio de imersão

m_i = massa do corpo de prova antes do ensaio de imersão

A partir da variação de perda de massa é possível calcular a taxa de corrosão (W) em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, utilizando a seguinte equação:

$$W = \Delta m / A_{\text{cp}} \times t$$

Δm = perda de massa

A_{cp} = área do corpo de prova

t = tempo de imersão

A eficiência de inibição (EI%) pode ser calculada a partir da taxa de corrosão (W) determinados na ausência e presença dos extratos, utilizando a seguinte equação:

$$EI\% = \left(\frac{W_0 - W}{W} \right)$$

W_0 = taxa de corrosão do aço-carbono ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) em HCl 1 mol L^{-1}

W = taxa de corrosão do aço-carbono ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) em HCl 1 mol L^{-1} na presença do extrato

Com os dados obtidos nos ensaios de perda de massa em função da temperatura, é possível determinar a Energia de ativação aparente (E_a) do processo de corrosão por dissolução do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença do extrato, utilizando a equação de Arrhenius (Raja, P.B *et al.*, 2008) abaixo:

$$\ln W = \ln A - (E_a / RT)$$

E_a = Energia de ativação aparente

A = fator de freqüência absoluta

T = temperatura

R = constante dos gases

W = taxa de corrosão

4.7 Ensaio Eletroquímicos

Para o estudo eletroquímico, os corpos de prova foram previamente lixados com lixas d'água de carvão de silício de 100 mesh, 320 mesh, 600 mesh e 1200 mesh de granulometria, lavadas com água destilada e acetona, para retirar toda a gordura, e secos. Posteriormente foram colocados em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos.

- 1- Aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (ET)
- 2- O eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência (ER)
- 3- Fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo

As análises foram realizadas em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato, variando a concentração em 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹. A área do eletrodo de trabalho que entra em contato com a solução é fixa no valor de 0,75 cm².

O aparelho utilizado para tais ensaios foi o potenciostato modelo Autolab PGSTAT 128 N da Metrohm, acoplado a um computador e conectado a uma gaiola de Faraday onde a célula eletroquímica foi inserida. Foi utilizado o programa Nova, versão 1.10, para análise das curvas de polarização e diagramas de impedância eletroquímica.

Primeiramente foi realizada a medida do potencial de circuito aberto durante 4000 s para sua estabilização.

4.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no E_{CA} com regulação potencioestática, utilizando amplitude de perturbação igual a 10 mV na faixa de frequência de 10 kHz – 10 mHz, com 10 pontos/década.

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir dos valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}):

$$EI\% = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100$$

onde:

R_{ct,0} = resistência de transferência de carga na ausência do inibidor

R_{ct} = resistência de transferência de carga na presença do inibidor

Com a resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtida, também é possível calcular o grau de recobrimento (Θ), utilizando a seguinte fórmula:

$$\Theta = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}}$$

onde:

$R_{ct,0}$ = resistência de transferência de carga na ausência do inibidor

R_{ct} = resistência de transferência de carga na presença do inibidor

O gráfico da isoterma de Langmuir (C versus C/Θ) foi plotado para descrever a relação entre o grau de recobrimento da superfície metálica pelo inibidor (Θ) e a concentração do inibidor na solução (C).

4.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , de -300 mV a $+300\text{ mV}$ em relação ao potencial de circuito aberto.

Para o cálculo da eficiência de inibição (EI%), utilizou-se o método da extrapolação das retas de Tafel para obtenção da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}):

$$EI\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100$$

onde:

$j_{corr,0}$ = densidade da corrente de corrosão na ausência do inibidor

j_{corr} = densidade da corrente de corrosão na presença do inibidor

4.8 Determinação de Compostos Fenólicos Totais

A determinação do teor de compostos fenólicos totais presentes nos extratos etanólicos estudados foi feita por espectrofotometria, através de ensaio colorimétrico com o reagente de Folin–Ciocalteu. Pesaram-se 4 mg do extrato etanólico que foi dissolvida em água Milli-Q e transferida quantitativamente para balão volumétrico de

10,0 mL e o volume final foi completado com água Milli-Q. Uma alíquota de 200 µL desta solução foi transferida para tubo de ensaio onde adicionaram-se 1400 µL de água Milli-Q, seguido de 100 µL do reagente de FolinCiocalteu, agitação em vórtex. Esperou-se 1 minuto, adicionaram-se 300 µL de Na₂CO₃ 20%, seguido de agitação em vórtex e aquecimento em banho-maria (40 °C, 30 min). Em seguida a absorvância das amostras foi medida em $\lambda=765$ nm, em cubetas de vidro, tendo como “branco” o metanol e todos os reagentes, menos o extrato. O teor de compostos fenólicos totais (FT) foi determinado por interpolação da absorvância das amostras contra uma curva analítica construída com padrões de ácido gálico (0,0024 a 0,015 mg/mL) e expressos como mg de EAG (equivalentes de ácido gálico) por g de extrato. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.9 Análise Morfológica da Superfície do Aço-Carbono

Neste ensaio os corpos de provas foram previamente lixados com lixa d'água de carbeto de silício de 100 mesh, 320 mesh, 600 mesh e 1200 mesh de granulometria e foram identificados numericamente

Os corpos de prova foram imersos em soluções de HCl 1mol L⁻¹ na ausência e presença de 400 mg L⁻¹ dos extratos do bagaço e engaço durante 2 horas à temperatura ambiente. Foi utilizado 1 corpo de prova em cada meio e ao final do ensaio os corpos de prova foram lavados com água destilada e acetona, secos com jato de ar quente. Em seguida, embrulhou-se em papel e os corpos de prova foram levados imediatamente para o Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, para a realização da análise morfológica da superfície do aço-carbono em microscópio eletrônico de varredura, com imagens de alta resolução ampliadas 2000x utilizando o sinal de elétrons secundários (SEI).

4.10 Análise da Estabilidade Oxidativa

Para os ensaios de estabilidade oxidativa acelerada foi utilizado o procedimento padrão conhecido como método rancimat EN 14112. Este método permite também avaliar o poder antioxidante de compostos orgânicos em amostras suscetíveis à

oxidação, o princípio do método está ilustrado na figura 4.5, consiste na determinação da estabilidade do biodiesel à oxidação sob um fluxo constante de ar a 10 L/h a 110 °C. Estas condições geram produtos de oxidação voláteis (ex: ácido fórmico e outros ácidos de cadeia curta) que são carregados para o frasco contendo água deionizada e a variação da condutividade da água é medida sistematicamente até que se observe uma variação brusca desta condutividade, que indica o início do processo de auto-oxidação da amostra. Com os dados, é possível traçar uma curva de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo (h). O ponto de inflexão na curva é denominado de período de indução.

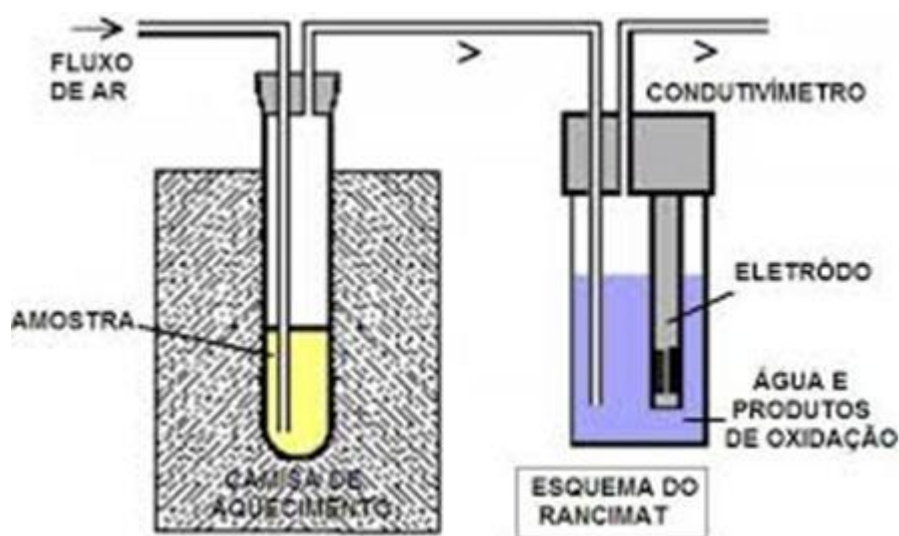


Figura 4.5: Esquema simplificado do método Rancimat.

Para este ensaio utilizaram-se 10 mL do biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja, na ausência e presença de inibidor, em uma concentração de 5000 mgL^{-1} dos extratos do bagaço e engaço para obter a curva e achar o ponto de inflexão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção dos extratos etanólicos

Neste estudo, optou-se por utilizar o etanol por ser um dos solventes permitidos para a área alimentícia e devido a sua baixa toxicidade, já que a proposta da pesquisa é utilizar solventes menos tóxicos e que não sejam danosos ao meio ambiente no sentido de tentar evitar futuros impactos ecológicos.

Para obter o extrato foi utilizado 100 mL de uma mistura contendo 70 mL de etanol e 30 mL de água para 10 g do resíduo e uma temperatura de 40 °C. Foi utilizado esse teor de etanol na solução extratora porque influencia positivamente a extração das antocianinas totais e monoméricas presentes no bagaço da uva de acordo com um estudo já realizado por CRUZ et al.,(2013). A temperatura foi escolhida baseado no estudo feito pelo grupo DA ROCHA; GOMES; D'ELIA (2012), em que obtiveram bons resultados na extração de fenólicos do bagaço da uva branca utilizando uma temperatura de 30 °C e também devido a um estudo feito por Spino et al.(2007) que verificaram que o aumento da temperatura tem uma influência positiva sobre a extração desses compostos. Entretanto, o uso de altas temperaturas na extração pode acarretar perdas na quantidade de compostos fenólicos, principalmente devido à degradação de antocianinas. E com essa proporção entre resíduo sólido e a solução hidroalcoólica, foi possível promover uma maior transferência dos compostos da matriz sólida para a solução, obtendo um rendimento de extração de 4,5 a 5 % para o engaço e 3,4 a 4% para o bagaço, respectivamente.

5.2 Ensaio de perda de massa

5.2.1 Em função Tempo e da Concentração dos Extratos

Abaixo podemos observar os resultados dos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹. A tabela 5.1 apresenta os resultados da média da taxa de corrosão (W_{corr}) em g cm⁻² h⁻¹ na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço após um tempo de 2, 4, 24 e 48 horas de imersão nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹, bem como os valores de eficiência de inibição (EI) em porcentagem.

Tabela 5.1: Taxa de corrosão média em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos do engaço e bagaço, variando o tempo em 2, 4, 24 e 48 h, para diferentes concentrações dos extratos: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} .

Tempo de imersão (h)	Concentração (mg L^{-1})	Engaço			Bagaço		
		Wcorro ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %	Wcorro ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %
2	0	$8,84 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^{-4}$	-	$4,71 \times 10^{-3}$	$4,66 \times 10^{-5}$	-
	100	$5,86 \times 10^{-3}$	$5,20 \times 10^{-4}$	33,8	$4,34 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-5}$	38,5
	200	$4,62 \times 10^{-3}$	$5,08 \times 10^{-4}$	47,7	$3,56 \times 10^{-3}$	$7,29 \times 10^{-5}$	49,6
	400	$3,18 \times 10^{-3}$	$6,15 \times 10^{-4}$	64,4	$3,07 \times 10^{-3}$	$8,18 \times 10^{-5}$	56,5
	800	$2,80 \times 10^{-3}$	$6,58 \times 10^{-5}$	68,1	$2,49 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-4}$	64,8
4	0	$6,29 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-4}$	-	$6,84 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-4}$	-
	100	$3,11 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-4}$	50,6	$3,93 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-4}$	42,5
	200	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-4}$	66,3	$3,10 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-4}$	54,7
	400	$1,71 \times 10^{-3}$	$7,45 \times 10^{-5}$	72,8	$2,12 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-4}$	69,1
	800	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-4}$	77,2	$1,33 \times 10^{-3}$	$6,68 \times 10^{-4}$	80,5
24	0	$4,62 \times 10^{-3}$	$4,53 \times 10^{-4}$	-	$6,00 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-4}$	-
	100	$1,31 \times 10^{-3}$	$9,91 \times 10^{-4}$	71,6	$3,57 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-4}$	40,2
	200	$6,05 \times 10^{-4}$	$5,78 \times 10^{-5}$	86,8	$2,48 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-4}$	58,6
	400	$4,72 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-5}$	89,7	$6,39 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-5}$	89,3
	800	$4,10 \times 10^{-4}$	$9,43 \times 10^{-5}$	91,0	$4,99 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-5}$	91,6
48	0	$3,99 \times 10^{-3}$	$6,91 \times 10^{-4}$	-	$4,16 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-5}$	-
	100	$2,80 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-4}$	27,8	$2,99 \times 10^{-4}$	$6,66 \times 10^{-5}$	31,8
	200	$6,05 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-5}$	84,3	$2,46 \times 10^{-4}$	$5,86 \times 10^{-5}$	37,6
	400	$4,09 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-5}$	89,8	$3,91 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-5}$	90,4
	800	$2,82 \times 10^{-4}$	$8,24 \times 10^{-5}$	92,7	$3,21 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-5}$	92,2

Média Wcorr - média da taxa de corrosão em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).

De acordo com a tabela 5.1, de modo geral podemos observar que conforme há um aumento do tempo de imersão e da concentração dos extratos a taxa de corrosão diminui e a eficiência de inibição aumenta.

No ensaio com tempo de imersão de 2 horas, a média da taxa de corrosão foi de $8,84 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ na ausência do inibidor e na presença de 800 mg L^{-1} do extrato do engaço diminui para $2,80 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, atingindo uma EI de 68,1%. Para o bagaço a média da taxa de corrosão foi de $4,71 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ na ausência do inibidor e na presença de 800 mg L^{-1} do extrato diminui para $2,49 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, atingindo uma EI de 64,8%. Podemos observar que o valor da EI dos dois extratos tem valores bem semelhantes.

No ensaio de 4 horas podemos observar o mesmo comportamento apresentado no ensaio de 2 horas, para o engaço a média da taxa de corrosão foi de $6,29 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ na ausência do inibidor e na presença de 800 mg L^{-1} do extrato diminui para $1,43 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, atingindo uma EI de 77,2%. Para o bagaço a média da taxa de corrosão foi de $6,84 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ na ausência do inibidor e na presença de 800 mg L^{-1} do extrato diminui para $1,34 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, atingindo uma EI de 80,5%.

No ensaio de 24 horas, para o engaço, na presença de 800 mg L^{-1} do extrato podemos observar uma EI de 91,0% e para o bagaço, na presença de 800 mg L^{-1} do extrato, podemos observar uma EI de 91,6%.

Para o ensaio de 48 horas, há pouca variação no valor da EI em relação ao ensaio de 24 horas, onde os resultados obtidos na presença de 800 mg L^{-1} do extrato do engaço e do bagaço são respectivamente 92,7 e 92,2 %. Bem similar aos valores obtidos no ensaio de 24 horas que apresentaram EI de 91,0 e 91,6% para o engaço e para o bagaço respectivamente.

5.2.2 *Em função da Temperatura*

Abaixo podemos observar os resultados dos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L^{-1} com variação de temperatura em 35°C , 45°C e 55°C na ausência e presença dos inibidores. A tabela 5.2 apresenta os resultados da média da taxa de corrosão (Média W_{corro}) em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e da eficiência de inibição (EI) em porcentagem (%), na ausência e presença dos extratos aquosos do engaço e bagaço para 2 horas de imersão na concentração de 200 mg L^{-1} .

Tabela 5.2: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 2 h de imersão na ausência e presença de 200 mg L^{-1} dos extratos do engaço e bagaço, a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	ENGAÇO					
	Branco			Extrato		
	Wcorr ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %	Wcorr ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %
35	$1,52 \times 10^{-2}$	$5,24 \times 10^{-4}$	-	$9,94 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-4}$	34,9
45	$2,35 \times 10^{-2}$	$9,01 \times 10^{-4}$	-	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-3}$	43,0
55	$3,52 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-3}$	-	$2,46 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-3}$	30,0

Temperatura (°C)	BAGAÇO					
	Branco			Extrato		
	Wcorr ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %	Wcorr ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	DP ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI %
35	$1,52 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-3}$	-	$8,65 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	43,2
45	$2,21 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{-4}$	-	$1,29 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-3}$	41,7
55	$3,57 \times 10^{-2}$	$6,07 \times 10^{-4}$	-	$2,28 \times 10^{-2}$	$7,36 \times 10^{-4}$	36,1

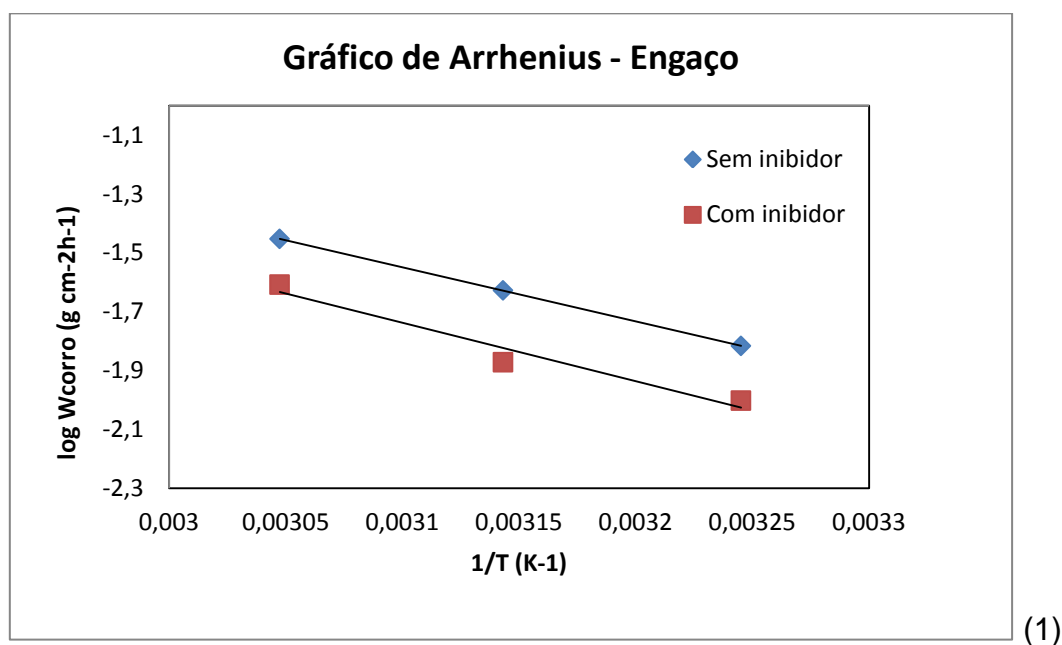
Média Wcorr - média da taxa de corrosão em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).

De acordo com os resultados apresentados acima, a média da taxa de corrosão aumenta com a temperatura tanto na ausência como na presença dos extratos, sendo para ambos os extratos menor se comparado ao ensaio sem inibidor. Para o extrato do engaço o aumento da temperatura de 35 °C para 45 °C aumentou a EI de

34,9% para 43,0%, um aumento de quase 10%. Mas ao aumentar para 55 °C, houve decréscimo da EI para 30,0%. Para o extrato do bagaço, pode-se observar um comportamento diferente em relação ao engaço. Com o aumento da temperatura de 35 °C para 55 °C a EI diminui de 43,2% para 36,1%.

Ao comparar com a tabela 5.1 de perda de massa variando tempo e concentração, a EI do extrato do engaço na concentração de 200 mg L⁻¹ à temperatura ambiente (25°C) foi de 47,7%, indicando que o extrato proveniente do engaço tem sua EI ligeiramente diminuída com a temperatura. Este comportamento também foi visto para o bagaço, onde é possível observar 49,6% de EI para 200 mg L⁻¹ à temperatura ambiente. A EI diminui com a temperatura em função da grande quantidade de moléculas orgânicas presentes nos extratos e o processo de inibição pode ser mais complexo, envolvendo tanto processos químicos quanto físicos.

A figura abaixo mostra os gráficos de Arrhenius encontrados a partir dos resultados do ensaio de perda de massa com variação de temperatura na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço.



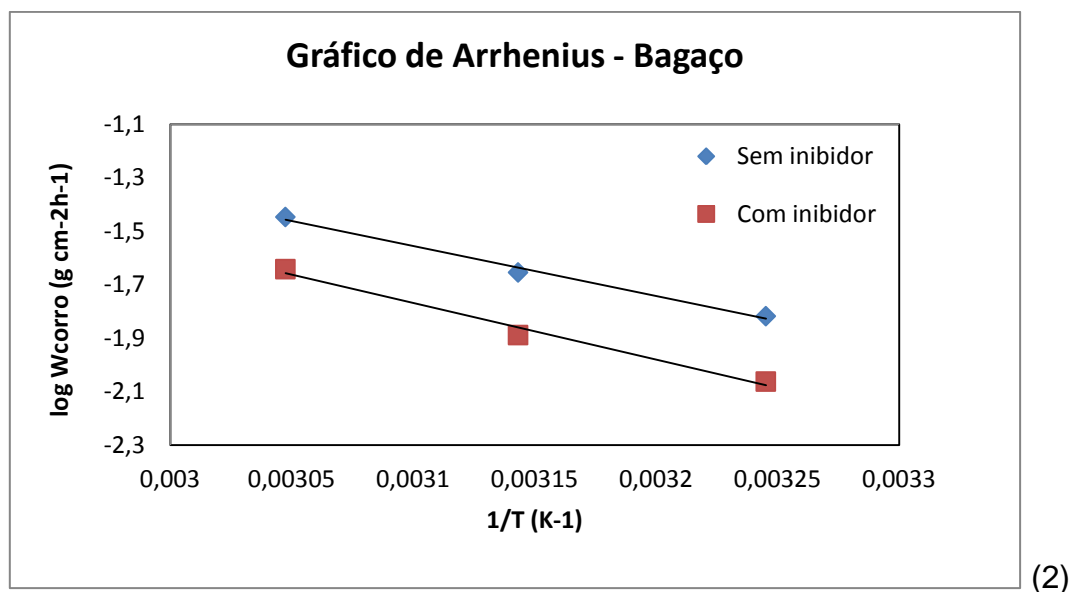


Figura 5.1: Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

A partir dos gráficos de Arrhenius foram obtidas equações das retas em que os dados são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Coeficiente angular (A), e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ dos extratos do engaço e bagaço, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

Resíduo	Coeficiente Angular (A)		Coeficiente de correlação linear (r)	
	Sem inibidor	Com inibidor	Sem inibidor	Com inibidor
Engaço	-1839	-1985	1	0,956
Bagaço	-1873	-2121	0,992	0,986

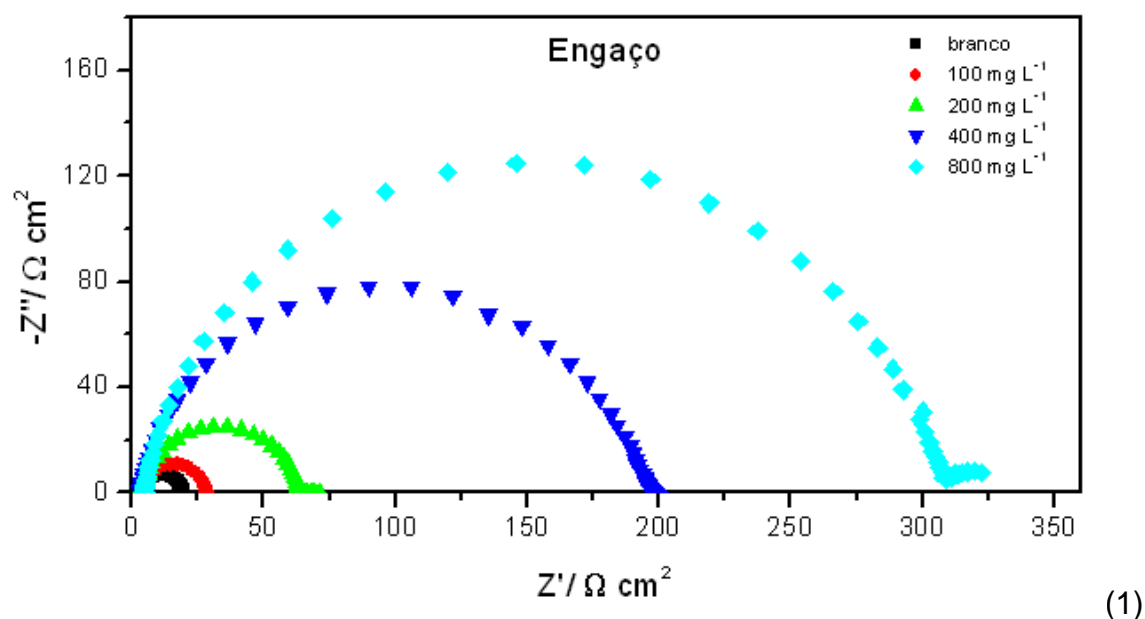
Através dos dados obtidos na tabela 5.3, pode-se calcular a energia de ativação aparente (Ea) associada ao processo de corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, utilizando a equação de Arrhenius, como sendo igual 38,01 kJ mol L⁻¹ e 35,21 kJ mol L⁻¹, na presença e ausência do extrato do engaço respectivamente. . Enquanto a energia de ativação aparente para o extrato do bagaço foi de 40,61 kJ mol L⁻¹ e na ausência do inibidor 35,86 J mol L⁻¹. Os resultados obtidos são

semelhantes ao reportado por Torres *et al* (2015), mostrando o comportamento do ligeiro aumento dos valores de energia de ativação aparente na presença dos extratos frente aos valores obtidos sem inibidores. Possivelmente, em função da grande diversidade de moléculas orgânicas presentes nos extratos, o mecanismo de inibição pode ser mais complexo, envolvendo tanto processos físicos quanto químicos com combinação das diferentes formas de interação. A redução da eficiência de inibição com o aumento da temperatura também pode ser explicada pelo fato de que a coloração da solução era rosa mais intenso no início do ensaio e foi ficando incolor com o aumento da temperatura, sugerindo que houve uma degradação do composto, diminuindo a sua concentração, e assim diminuindo a EI.

5.3 Ensaios Eletroquímicos

5.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na ausência e presença dos extratos do Engaço e Bagaço

A figura 5.2 apresenta o diagrama de Nyquist para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato aquoso do engaço e do bagaço respectivamente, nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹.



(1)

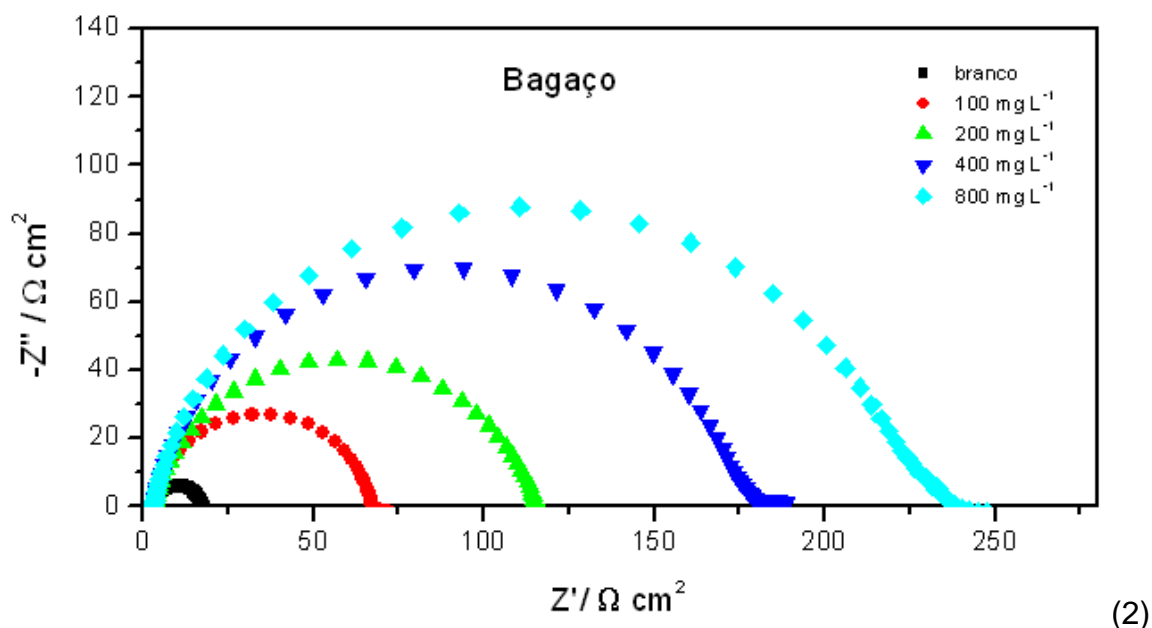


Figura 5.2: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos do engaço (1) e bagaço (2) em diferentes concentrações.

De acordo com a figura 5.2, é possível observar a presença de apenas um arco capacitivo achatado, característico de eletrodos sólidos devido à rugosidade da superfície metálica durante o processo de corrosão, em todo o espectro de frequências, tanto na ausência como na presença dos extratos. Este arco está relacionado à relaxação da dupla camada elétrica e a uma constante de transferência de carga. O elemento de fase constante (CPE) foi introduzido no lugar do capacitor puro da dupla camada elétrica com o intuito de dar precisão ao ajuste dos dados de acordo com estudo realizado por Torres *et al* (2015). Então os espectros de impedância foram analisados utilizando o circuito equivalente apresentado na figura 5.3.

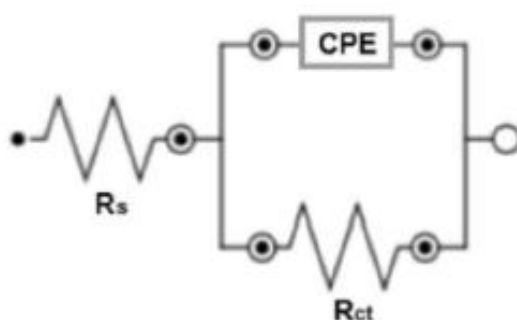


Figura 5.3: circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença dos extratos orgânicos.

R_s – resistência da solução; CPE – elemento de fase constante ; R_{ct} – Resistência de transferência de carga;

A tabela 5.4 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença dos extratos inibidores do engaço e bagaço, utilizando o programa Nova com a ferramenta chamada Fit para análise e tratamento de dados experimentais.

Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço em diferentes concentrações.

Engaço				
Concentração (mg L ⁻¹)	$f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	C_{DCE} ($\mu F\ cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega\ cm^{-2}$)	EI (%)
0	90,5	118,3	26,2	-
100	71,6	97,6	40,9	35,8
200	44,9	64,7	98,0	73,2
400	22,3	42,3	310,6	91,6
800	14,0	41,1	490,3	94,6

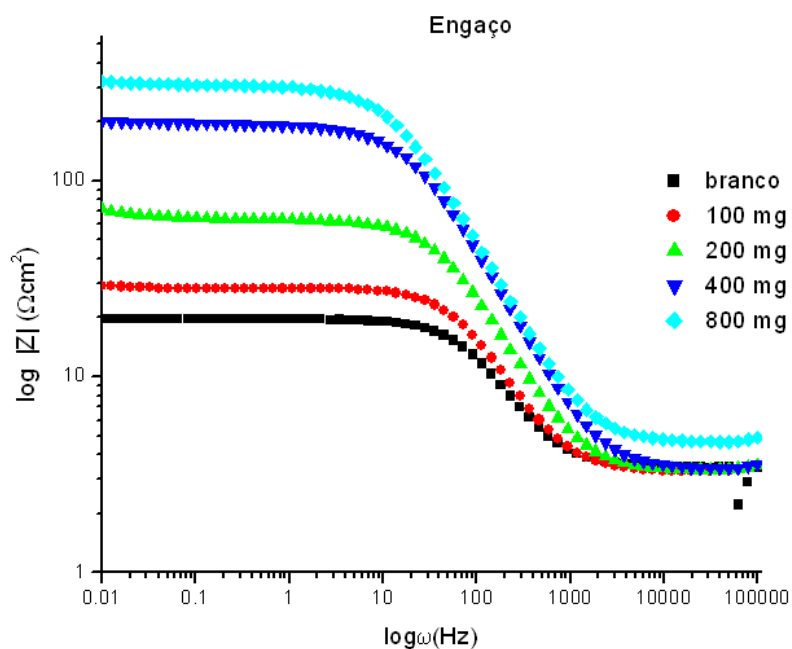
Bagaço				
Concentração (mg L ⁻¹)	$f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	C_{DCE} ($\mu F\ cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega\ cm^{-2}$)	EI (%)
0	56,7	187,8	22,9	-
100	28,0	78,2	104,3	78,0
200	22,2	66,9	181,8	87,4
400	17,6	48,3	279,4	91,8
800	17,6	42,3	359,7	93,6

$f_{m\acute{a}x}$ – frequência máxima; C_{DCE} – Capacitância da dupla camada elétrica ; R_{ct} – Resistência de transferência de carga; $E.I.$ – Eficiência de inibição

Analisando os dados da tabela 5.4, é possível observar tanto o aumento do R_{ct} quanto a diminuição da capacitância da dupla camada elétrica com o aumento da concentração de ambos os extratos, chegando a uma EI de 94,6 e 93,6 para 800 mg L^{-1} dos extratos do engaço e bagaço respectivamente. Estes resultados podem ser explicados pela diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes nos extratos sobre a superfície.

Na figura 5.4 e 5.5, é apresentado o diagrama de Bode para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato aquoso do engaço e do bagaço respectivamente, nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} .

A figura 5.4 apresenta $\log |z|$ versus $\log \omega$ e a figura 5.5 apresenta $-\phi$ versus $\log \omega$.



(1)

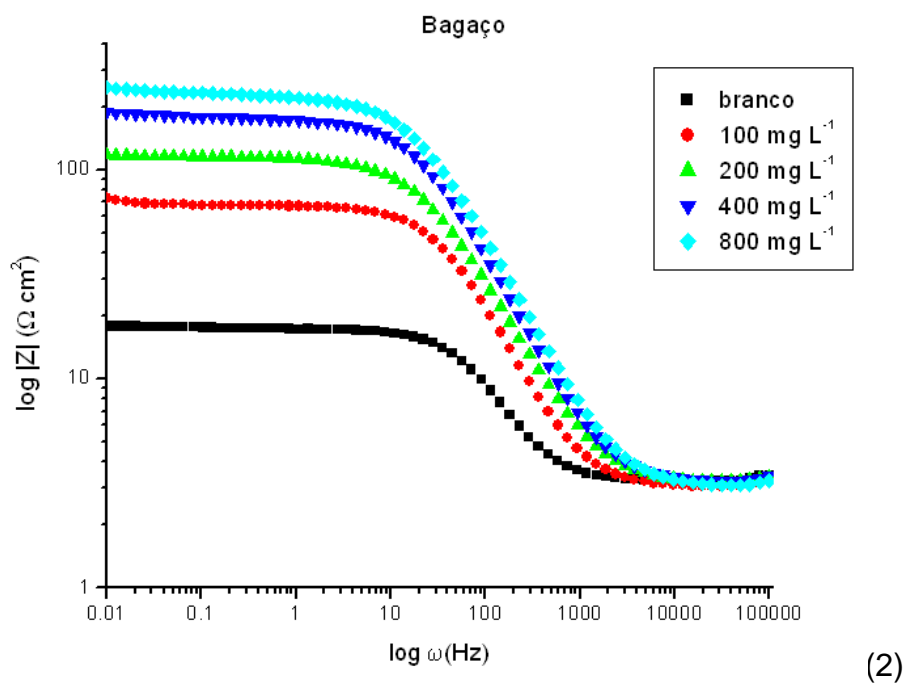
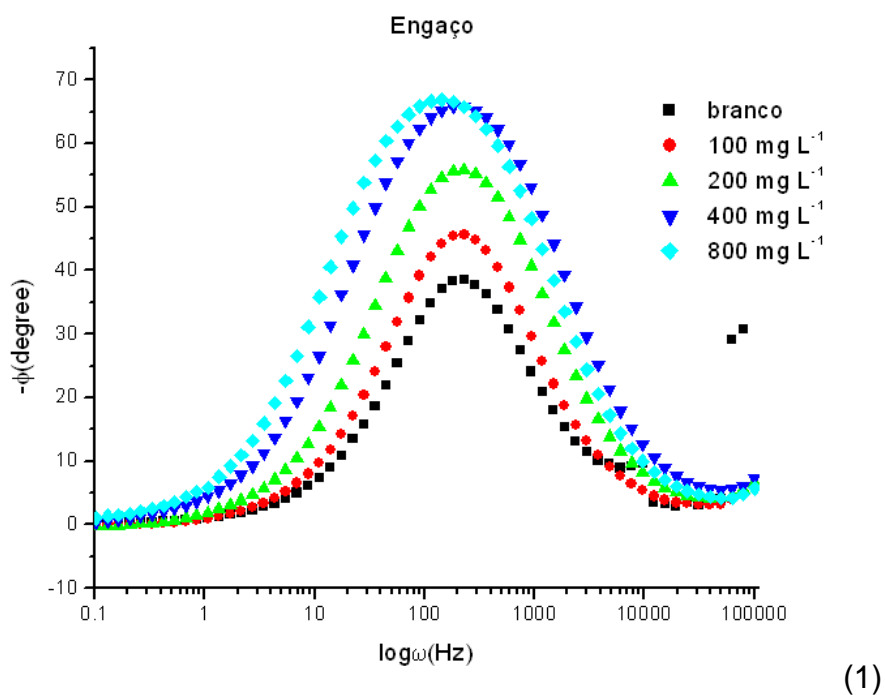


Figura 5.4: Diagrama de Bode ($\log |z|$ versus $\log \omega$) para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato do engaço (1) e do bagaço (2) respectivamente, em diferentes concentrações.



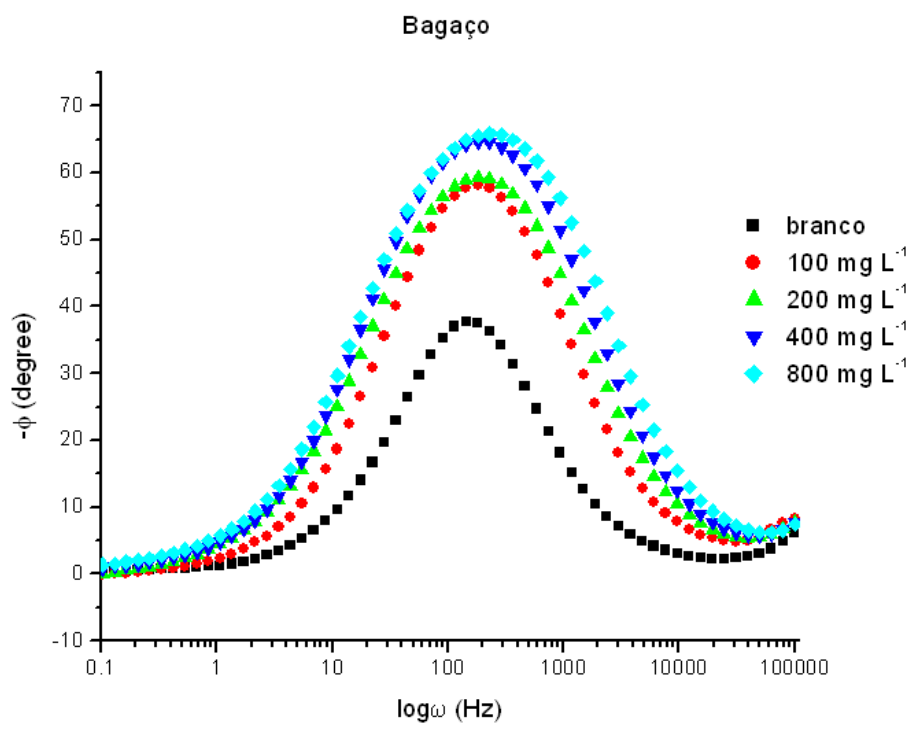


Figura 5.5: Diagrama de Bode ($-\phi$ versus $\log \omega$) para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença do extrato do engaço (1) e do bagaço (2) respectivamente, em diferentes concentrações.

Na figura 5.6 pode ser visto novamente apenas uma constante de tempo, como no Diagrama de Nyquist. Na figura 5.4, observa-se que o módulo da impedância aumenta com a concentração dos extratos na faixa de mais baixas frequências, conforme também foi visto nos Diagramas de Nyquist.

Através dos resultados da resistência da transferência de carga R_{ct} , foi possível calcular os valores de Θ e analisar a isoterma de Langmuir. A eficiência de inibição é diretamente proporcional a fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas. Os gráficos apresentam a relação entre C/Θ e C para o aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L^{-1} utilizando os extratos do engaço e bagaço.

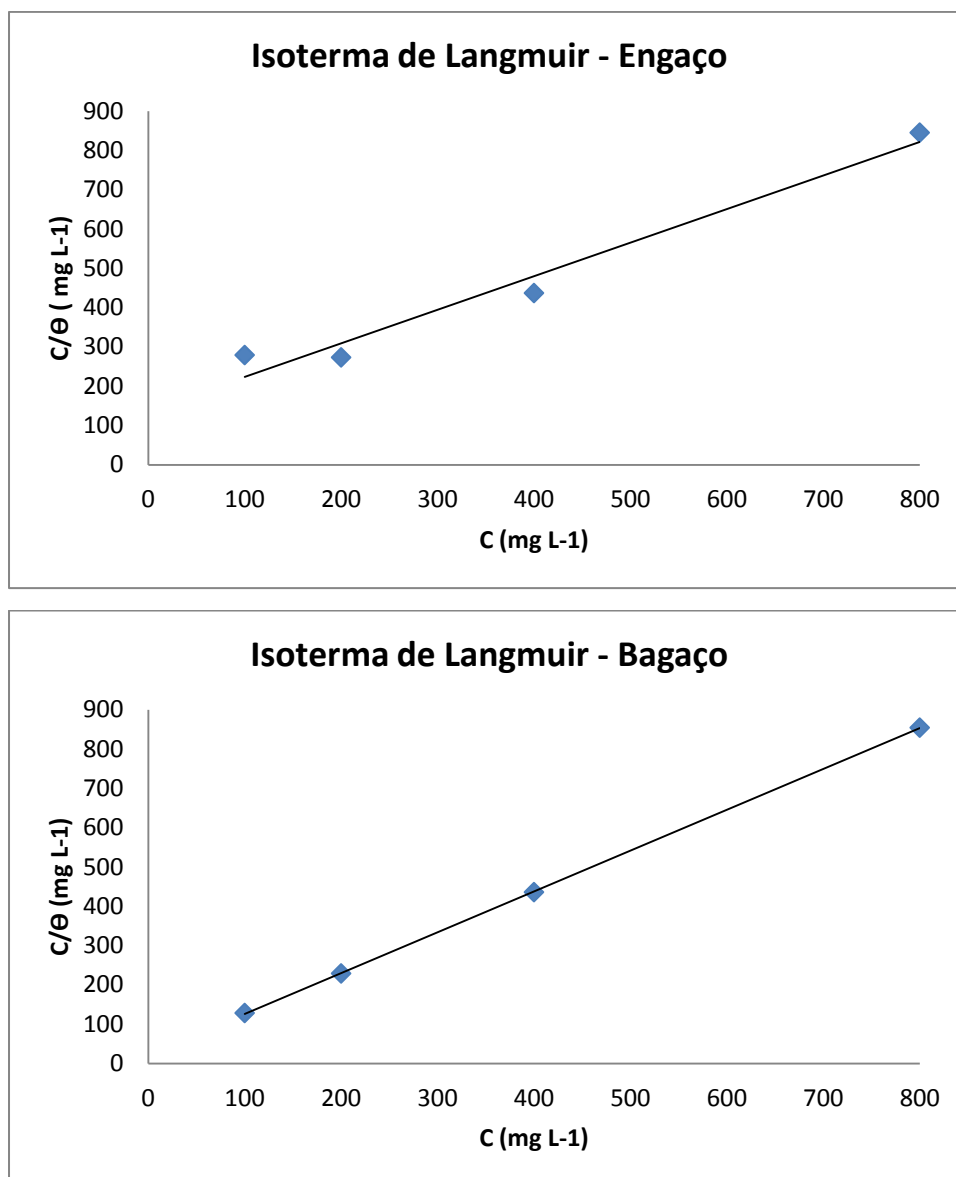
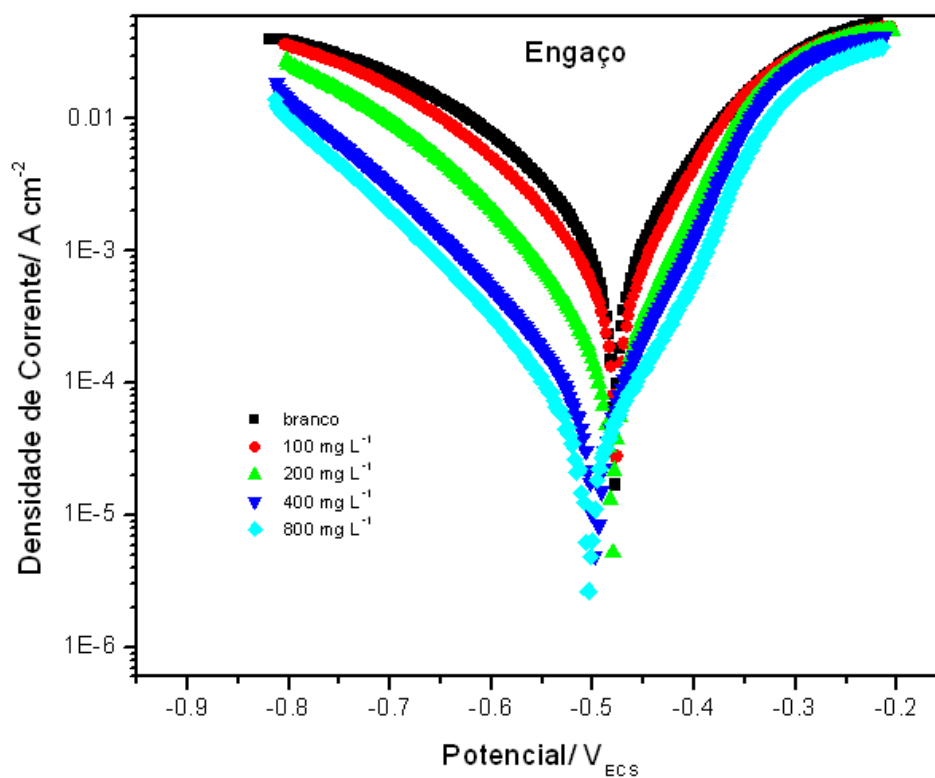


Figura 5.6: Isothermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos do engaço e bagaço em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em diferentes concentrações.

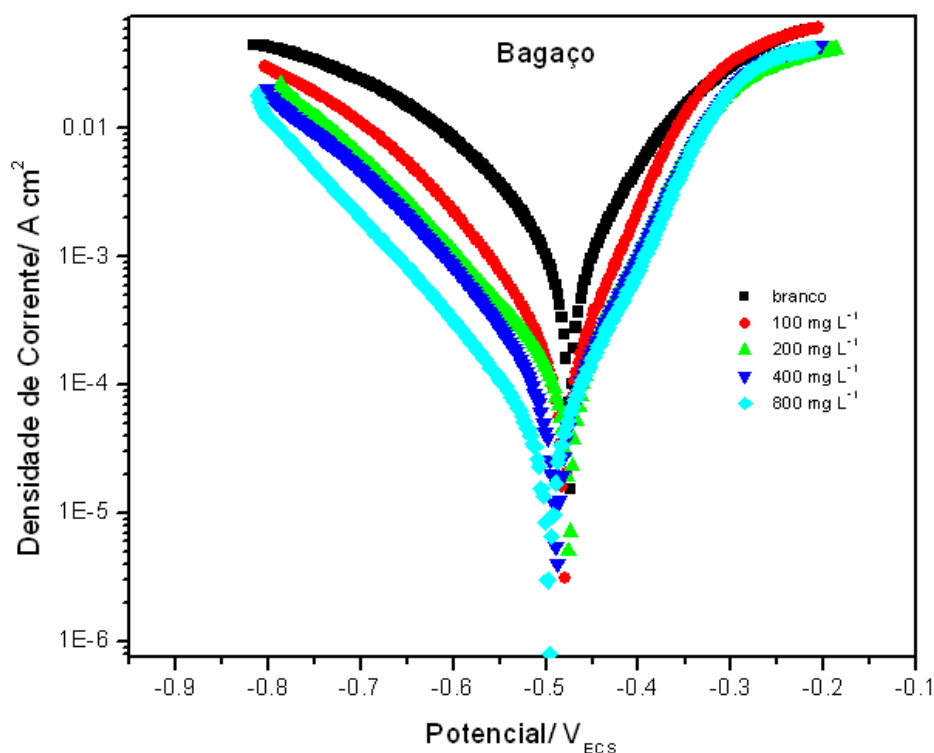
Os resultados obtidos na presença do extrato do engaço foram um coeficiente angular de 0,854 e um coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,968. Na presença do extrato do bagaço foram obtidos um coeficiente angular de 1,039 e um coeficiente de correlação linear (r) igual a 1. Estes resultados indicam um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo da isoterma de Langmuir, apresentando uma boa linearidade, e que o processo de inibição da corrosão se dá pela adsorção na superfície metálica de compostos presentes nos extratos com a formação de uma monocamada, gerando um filme protetor.

5.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos do Engaço e bagaço

A figura 5.7 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato aquoso do engaço e do bagaço respectivamente, nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹.



(1)



(2)

Figura 5.7: Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos extratos do engaço (1) e do bagação (2) em diferentes concentrações.

Ao observar a figura 5.7, pode-se notar uma diminuição expressiva nas densidades de corrente, tanto no processo catódico (evolução do hidrogênio) quanto no processo anódico (dissolução do metal), com o aumento da concentração dos extratos. Sendo a diminuição no processo catódico mais acentuada que no processo anódico. Isso pode ter ocorrido devido a adsorção de compostos orgânicos proveniente dos extratos nos sítios ativos na superfície do eletrodo. De acordo com a figura 5.7, pode-se notar que as mesmas apresentam um perfil característico de um inibidor orgânico de adsorção que tem ação de tipo misto, retardando as reações catódicas e anódicas sob condições de polarização, o que pode ser explicado por uma diminuição da área ativa.

De acordo com a tabela 5.5, pode-se observar o aumento da eficiência de inibição (EI) com o aumento da concentração dos extratos do engaço e bagação, chegando a valores de 97,1% na presença de 800 mg L⁻¹ dos extratos.

Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos extratos do engaço e bagaço em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.

Engaço						
Concentração (mg L ⁻¹)	E _{CA} (mV/ECS)	E _{corr} (mV/ECS)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	-β _c (mV/dec)	β _a (mV/dec)	EI (%)
0	-519	-465	7,7 x 10 ⁻¹	157	94	-
100	-506	-467	4,1 x 10 ⁻¹	139	75	46,1
200	-504	-471	1,1 x 10 ⁻¹	115	62	85,3
400	-513	-489	4,1 x 10 ⁻²	113	65	94,2
800	-515	-489	2,5 x 10 ⁻²	112	68	99,7

Bagaço						
Concentração (mg L ⁻¹)	E _{CA} (mV/ECS)	E _{corr} (mV/ECS)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	-β _c (mV/dec)	β _a (mV/dec)	EI (%)
0	-516	-461	7,1 x 10 ⁻¹	148	83	-
100	-506	-462	1,7 x 10 ⁻¹	135	61	75,9
200	-488	-471	7,7 x 10 ⁻²	125	67	89,1
400	-504	-476	5,9 x 10 ⁻²	121	67	91,7
800	-513	-490	3,0 x 10 ⁻²	121	67	95,7

E_{ca} - potencial de circuito aberto; *E_{corr}* - potencial de corrosão; *j_{corr}* - densidade de corrente de corrosão; (β_c) - constante catódica de Tafel; β_a - constante anódica de Tafel; EI - Eficiência de inibição.

Analisando as constantes de Tafel (β_c e β_a) é possível verificar que os valores dessas constantes sem inibidor é mais elevado que os valores obtidos na presença do inibidor, e com o aumento da concentração do extrato esse valores não se alteram significativamente. Pode-se concluir, analisando β_a, que na presença do extrato há uma diminuição dos valores sugerindo uma modificação do mecanismo da dissolução do metal, favorecendo sua proteção. E analisando β_c, há também uma redução nos valores indicando diminuição nas reações de hidrogênio para ambos os extratos. A EI aumentou de 46,1% a 99,7% para o extrato do engaço e de 75,9% a 95,7% para o extrato do bagaço. Também foi possível observar um deslocamento do

potencial de corrosão para valores mais negativos com o aumento da concentração dos extratos quando comparado à curva sem extrato.

5.4 Compostos Fenólicos Totais

A determinação espectrofotométrica de compostos fenólicos foi realizada utilizando a metodologia descrita por Singleton et al. (1999), com o reagente de Folin-Ciocalteu, com o intuito de caracterizar os extratos do engaço e bagaço utilizados nos experimentos. Na tabela 5.6, pode-se observar os valores obtidos na leitura de absorvância das soluções padrão de ácido gálico, utilizados em concentrações crescentes para obtenção da curva.

Tabela 5.6: Valores de leitura das absorvâncias das soluções padrão de ácido gálico.

Padrão	Concentração (mg mL ⁻¹)	ABS ₁	ABS ₂	ABS ₃	Média	Desvio padrão
P ₁	0,0024	0,094	0,09	0,091	0,092	0,002082
P ₂	0,005	0,243	0,239	0,24	0,241	0,002082
P ₃	0,01	0,432	0,437	0,435	0,435	0,002517
P ₄	0,015	0,66	0,665	0,662	0,662	0,002517

Os dados da tabela 5.6 foram utilizados na construção da curva analítica de Absorvância *versus* Concentração.

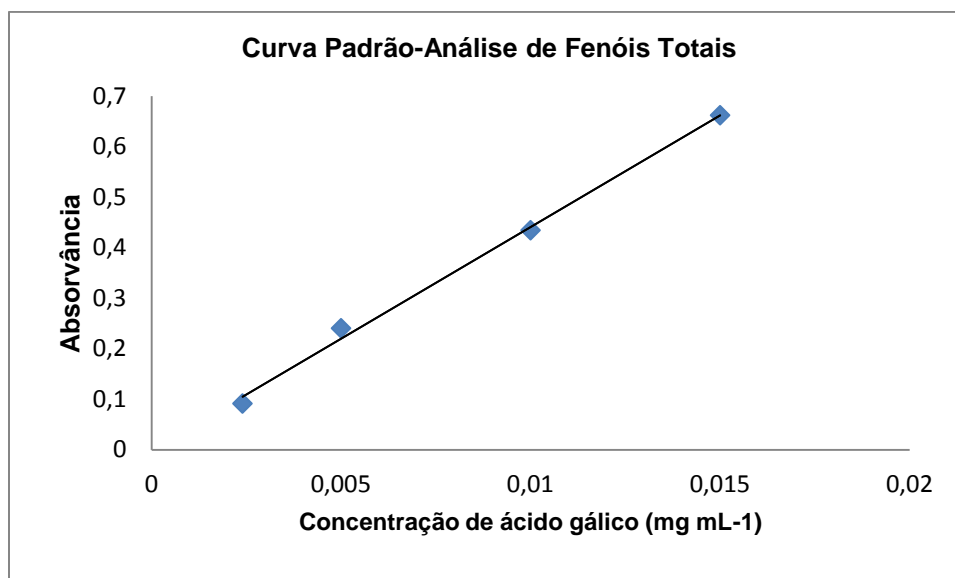


Figura 5.8: Curva analítica padrão de ácido gálico (*concentração versus absorvância*)

A Equação da curva analítica do ácido gálico foi $C = 44,161A - 0,0002$, onde C é a concentração do ácido gálico, A é a absorvância a $\lambda=765$ nm e o coeficiente de correlação $r^2 = 0,9977$

Na tabela 5.7 estão os valores obtidos de absorvância para os extratos do engaço e bagaço na concentração de 400 mg L^{-1} .

Tabela 5.7: Valores de leitura das absorvâncias dos extratos.

Extratos	Massa (g)	ABS ₁	ABS ₂	ABS ₃	Média ABS
Engaço	0,004	0,616	0,619	0,614	0,616
Bagaço	0,004	0,370	0,363	0,369	0,367

A partir dos valores de absorvância foi possível calcular a concentração de equivalentes de ácido gálico e conseqüentemente o teor de compostos fenólicos totais nos extratos.

Tabela 5.8: Valores de concentração de fenóis totais presentes nos extratos em mg mL^{-1} .

Extratos	Conc ₁ (mg mL ⁻¹)	Conc ₂ (mg mL ⁻¹)	Conc ₃ (mg mL ⁻¹)	Média Conc (mg mL ⁻¹)	Teor total de fenóis (mg EAG/ g de amostra)
Engaço	1,39 x 10 ⁻²	1,40 x 10 ⁻²	1,39 x 10 ⁻²	1,39 x 10 ⁻²	34,8
Bagaço	8,38 x 10 ⁻³	8,22 x 10 ⁻³	8,36 x 10 ⁻³	8,32 x 10 ⁻³	20,8

Esta análise sugere que existe algum constituinte que contribui particularmente e mais efetivamente para a ação seqüestradora de radicais livres, no extrato do engaço e bagaço. A concentração destes compostos fenólicos depende da variedade de videira e é influenciada por fatores ambientais e vitícolas (Montealegre *et al.*, 2006; Hatzidimitriou *et al.*, 2007). Deve-se considerar também as características da matéria-prima, uma vez que o bagaço é um resíduo já parcialmente esgotado devido à fermentação etanólica sofrida durante o processo de vinificação em tinto.

Segundo Kähkönen *et al.* (1999), a quantidade de compostos fenólicos totais varia amplamente em materiais vegetais e em um dos seus estudos os valores variaram de 0,20-155,3 mg EAG / g em base seca, entre um grupo de 92 materiais vegetais comestíveis e não comestíveis (bagos, frutas, legumes, ervas, cereais, materiais de árvores, brotos de vegetais e sementes).

No estudo realizado por SALES; CRUZ; CABRAL e TORRES (2012), foi obtido 0,335 mg EAG/g de extrato, de fenólicos totais, em extratos hidroalcoólicos de bancada do bagaço de uva tinta. Seeram *et al.* (2008) estudaram compostos fenólicos presentes em diversas bebidas, com o objetivo de comparar o potencial antioxidante das mesmas. O vinho tinto obteve um dos maiores teores de compostos fenólicos 3,4 mg mL⁻¹, muito inferior ao encontrado neste trabalho para os extratos.

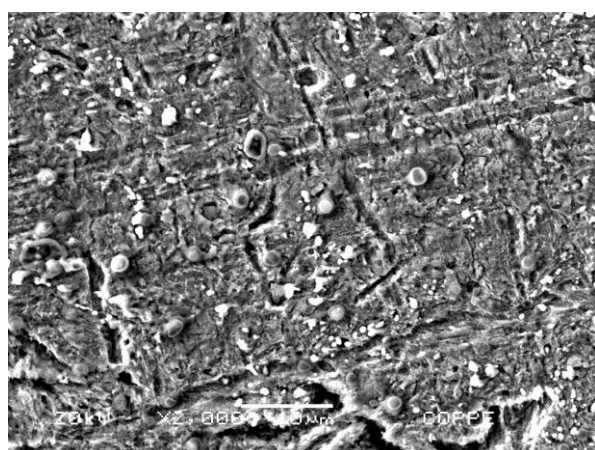
Por outro lado, Negro *et al.* (2003) observaram teores de compostos fenólicos totais de 33,3, 41,9 e 85,8 mg EAG/g em base seca, respectivamente, em extratos de casca, bagaço e sementes residuais da viti-vinicultura.

No presente trabalho, encontrou-se um valor de 34,8 e 20,8 mg EAG / g do extrato do engaço e bagaço respectivamente, indicando valores próximos aos encontrados por Negro *et al.* (2003) e maiores do que os relatados em outros trabalhos da literatura, além de uma boa capacidade antioxidante. Essa diferença pode ser

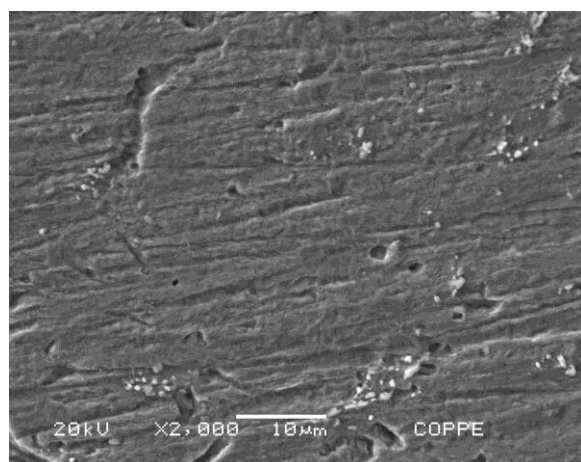
devida ao processo de vinificação, no qual o engaço é retirado antes do processo de fermentação etanólica e o bagaço não, sendo assim um resíduo mais exaurido. Porém, essa diferença entre os valores de fenólicos totais não corrobora com os ensaios de perda de massa e os ensaios eletroquímicos, em que a eficiência de inibição de ambos os extratos tiveram valores muito próximos. Portanto, não houve correlação direta entre a ação inibidora e o teor de fenólicos totais. Este comportamento já havia sido relatado por Souza et al. (2015).

5.5 Análise Morfológica da Superfície do Aço-Carbono

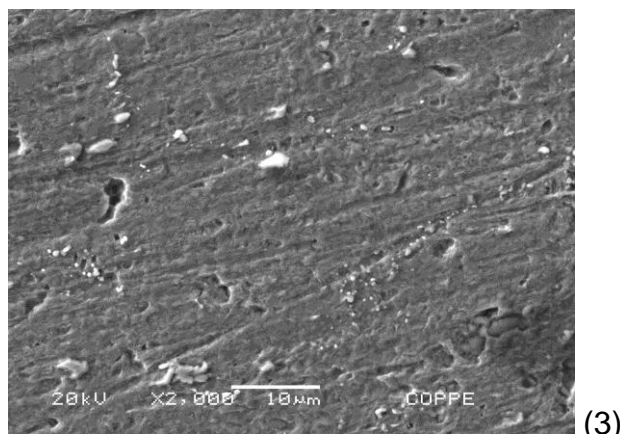
A figura 5.9 mostra as análises morfológicas dos corpos de prova de aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos extratos inibidores do engaço e bagaço na concentração de 400 mg L⁻¹ com aumento de 2000 vezes utilizando o sinal SEI.



(1)



(2)



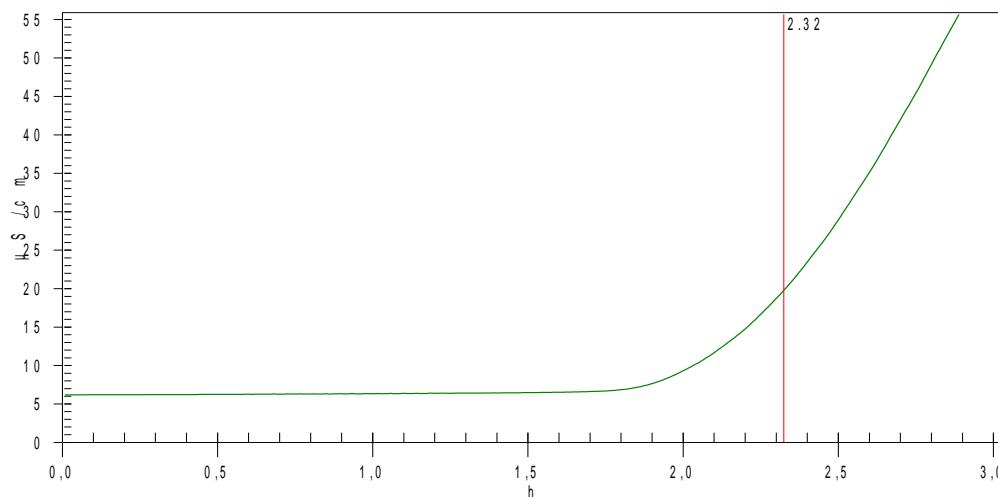
(3)

Figura 5.9: Análise da superfície do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ após 2 horas de imersão, na ausência (1) e presença dos extratos inibidores do engaço (2) e bagaço (3) na concentração de 400 mg L⁻¹

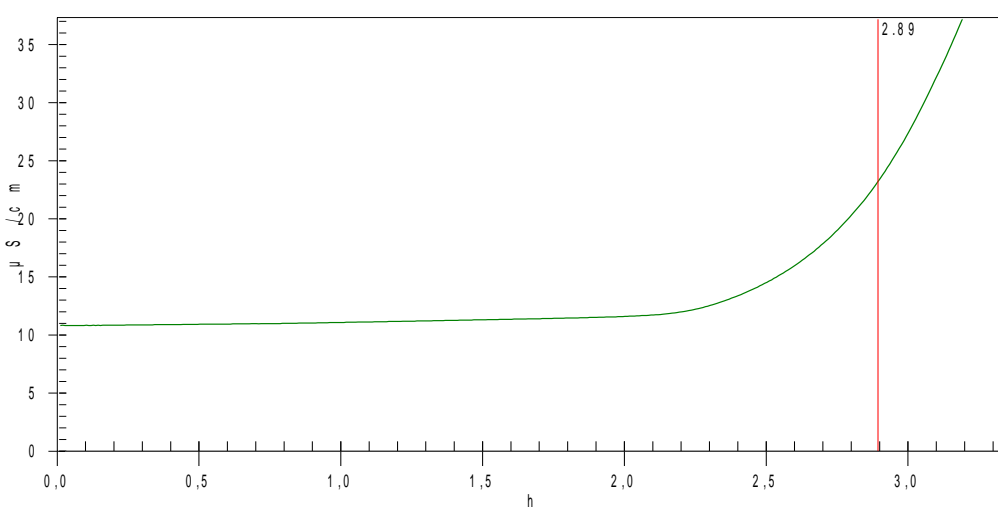
A figura 5.9 (1) correspondente a solução sem inibidor, mostra a superfície altamente rugosa, típica de uma superfície de aço-carbono fortemente atacada por corrosão uniforme em meio ácido. A figura 5.9 (2) e 5.9(3) apresentam a morfologia da superfície do aço-carbono na presença dos extratos do engaço e bagaço respectivamente, que mostram uma superfície bem menos rugosa apresentando inclusive algumas linhas provenientes do lixamento. Indicando que os extratos agiram como inibidores da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹, corroborando com os resultados apresentados na perda de massa, curvas de polarização e dos diagramas de impedância eletroquímica.

5.6 Estabilidade Oxidativa: ensaio de Rancimat

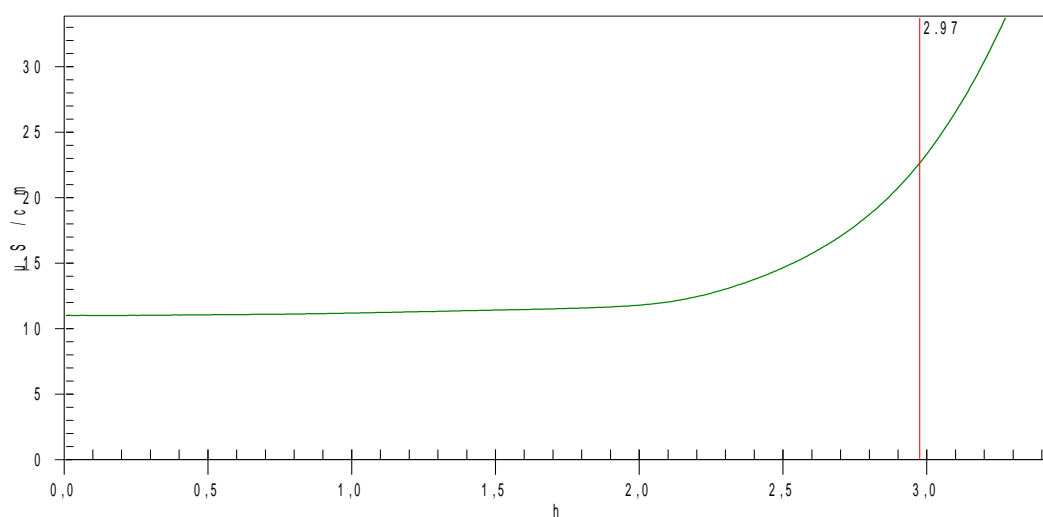
A figura 5.10 abaixo apresenta a estabilidade oxidativa em Rancimat a 110°C para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja na ausência e presença dos extratos inibidores do engaço e bagaço na concentração de 5000 mg L⁻¹ respectivamente.



(1)



(2)



(3)

Figura 5.10: Curvas do Rancimat a 110°C, obtidas na ausência (1) e presença dos extratos do engaço (1) e do bagaço (2) na concentração de 5000 mg L⁻¹

De acordo com a figura 5.10, o óleo de soja, sem a adição dos extratos apresentou o menor período de indução de 2,32 horas. Com a adição de 5000 mg L⁻¹ dos extratos

do engaço e bagaço esse período aumentou para 2,89 horas e 2,97 horas respectivamente. Este resultado indica que tais antioxidantes exercem atividade quando acrescentados ao biocombustível, porém não são eficientes em elevar o período de indução a um valor superior à 8 h determinadas pela ANP. Assim sendo, ambos os antioxidantes não atenderam ao limite estipulado a fim de atender às especificações exigidas. Como observado anteriormente, os extratos não apresentam resistência a elevadas temperaturas, o que explica o fato de não terem aumentado o período de indução do biodiesel.

6 CONCLUSÃO

Portanto, de acordo com o presente estudo foi possível:

- Avaliar a eficiência de inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido, apresentando valores de 92,7% e 92,2% para os extratos do engaço e bagaço respectivamente, na presença de 800 mg L⁻¹ com tempo de imersão de 48 h;
- Mostrar a diminuição da Capacitância da Dupla Camada Elétrica e o aumento da Resistência da Transferência de Carga
- Através da polarização anódica e catódica diminuir a área ativa pela formação de um filme protetor;
- Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificar a proteção da superfície do eletrodo corroborando com os ensaios de perda de massa e eletroquímicos;
- Quantificar os compostos fenólicos presentes nos extratos do engaço e bagaço e concluir que não houve uma relação direta com os valores encontrados e a ação inibidora;
- Determinar o período de indução do biodiesel em testes de oxidação acelerada e identificar que não atenderam as especificações exigidas pela ANP.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; **Physical Chemistry**, 8th ed., Oxford University Press, 2006.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A. G.; CABRAL, L. M. C.; TORRES, A. G., & MONTEIRO, M. V. C. **Grape Pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions**. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(12), 11941-11956, (2012).

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E. **Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution**. *Materials Research*. 17(6): 1581-1587, 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**, 3ª Ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC. 2011.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson. 2005. 999 p.

TORRES, V. V. **Extratos de Produtos Naturais como inibidores de Corrosão para o Aço-carbono 1020**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2013.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E. **Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts**. *Corrosion Science* 52, 2341-2348, 2010.

FERRARI, V. **A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos**. 2010. 26 p. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade de Caxias do Sul, Bento Gonçalves, 2010.

SANTOS, E.C. **Aplicação de resíduos da indústria de malte como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio altamente corrosivo da indústria de petróleo**. 2015. 107 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2015.

FERRARI, J.V, **Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio**. 2011. 208 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, 2011.

AGOSTINI, F. **Obtenção e análise de óleo e compostos fenólicos de sementes de diferentes variedades de uva (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*) cultivadas no Rio Grande do Sul**. 2011. 146p. Tese (doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, 2011.

GARRIDO, G.S. **Vinificação de uvas brancas com fermentação e conservação em barrica**. 2011. 51 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2011.

SANTOS, E. **Aplicação de Resíduos da Indústria de Malte como Inibidores de Corrosão do Aço-carbono 1020 em Meio Altamente Corrosivo da Indústria de Petróleo**. 2015. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SHIMANO. **Ação antioxidante de extratos de especiarias e suas misturas binárias e ternárias sobre a estabilidade oxidativa de óleo de soja**. 2012.107p. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2012.

GEORGÉ, S.; BRAT, P.; ALTER, P.; AMIOT, M. J. **Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, p. 1370-1373, 2005.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

MARIUTTI, L.R.B; BRAGAGNOLO, N. **Antioxidantes Naturais da Família Lamiaceae. Aplicação em Produtos Alimentícios**. Brazilian Journal of Food Technology, v. 10, n. 2, p. 96-103, 2007.

FERRARI, R.A; SOUZA, W.L. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes**. Química Nova, Vol. 32, No. 1, p. 106-111, 2009.

GALVAN, D; ORIVES, J.R; et al. **Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação**. Química Nova, Vol. 37, No. 2, p. 244-248, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EDI. PUC-RS, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MELO, P. S.; BERGAMASCHI, K. B.; TIVERONI, A. P.; MASSARIOLI, A. P.; OLDONI, T. L. C.; ZANUS, M. C.; PEREIRA, G. E.; DE ALENCAR, S. M. **Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais**. Ciência Rural, Santa Maria, v.41, n.6, p.1088-1093, 2011.

PEREIRA, S. S. A. A. et al. **Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution**. Corrosion Science, v. 65, p. 360-366, 2012.

- PROZIL, S. O. **Caracterização química do engaço da uva e possíveis aplicações.** 2008. 88 p. Dissertação (Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** Química Nova, v. 29, n.4, p. 755-760, 2006.
- RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. **Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay.** Free Radical Biology and Medicine, v. 26, p. 1231-7, 1999.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. **Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents.** American Journal of Enology and Viticulture, v. 16, p. 144-168, 1965.
- Raja, P.B.;Ja, P.B.;Sethuraman, M.G.; *Mater. Lett.* **2008**,62,2977.
- SOARES, F. S. et al. **Extrato aquoso de chá-verde como inibidor da corrosão do aço carbono 1020.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO – CONBRASCORR, 30., 2010, Fortaleza. Anais. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 2010.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent.** Methods in Enzymology, v. 299, p. 152-178, 1999.
- ALENCAR, M. F. A et al. **Extrato de plantas da *Caatinga* como inibidor de corrosão.** In: 5° CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA,15., 2013, Natal.
- CRUZ, A.M et al. **Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas $Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3]$ condutoras por íons lítio.** In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, SC, 2006.
- SOUSA, C. M. M et al. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais.** Química Nova, Vol. 30, No. 2, p. 351-355, 2007.
- SOUZA, A. G. D. et al. **Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo de soja aditivado com extratos etanólicos de *Moringa oleifera* Lam e *Camelia sinensis* pelo método Rancimat.** In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 4.; CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL,7., 2010, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte, 2010

- SOUTO, C. R. O. et al. **Estabilidade oxidativa de biodiesel de girassol na presença de íon metálico e antioxidante.** In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 5., 2011, Florianópolis.
- TORRES, V. V et al. **Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution.** Corrosion Science, v.53, n.7, p. 2385-2392, 2011.
- OLIVEIRA, P. C. A; BERTAZZOLI, R. **Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ohmica.** Química Nova, Vol. 34, No. 2, p. 325-329, 2011.
- MOURA, J. S et al. **Corrosão: colunas de perfuração de poços de petróleo.** Cadernos de graduação Ciências exatas e tecnológicas, v. 3 , n.1, p. 65-74, 2015.
- SILVA, M. V. F et al. **Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química.** Química Nova, Vol. 38, No. 2, p. 293-296, 2015.
- BUCIC-KOJIC, A et al. **Effect of Extraction Conditions on the Extractability of Phenolic Compounds from Lyophilised Fig Fruits (*Ficus Carica L.*).** Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, Vol. 61, No. 3, p. 195-199, 2011.
- MALACRIDA, C. R; MOTTA, S. **Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Vol. 25, No. 4, p. 659-664, 2005.
- MENDES, J; LOPES, S et al. **Caracterização Química do Folhelho Branco e do Folhelho Tinto Provenientes de Castas Típicas da Região do Dão.** Millenium, Vol. 46, p. 19-32, 2014.
- SALES, N. F. F; CRUZ, A. P. G et al. **Capacidade Antioxidante de Extratos Hidroalcoólicos do Bagaço de Uva Tinta.** In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. 7, 2012, Búzios.
- ARCHELA, ANTONIA. **Determinação de Compostos Fenólicos em Vinho: uma revisão.** In: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 24, n.2, p.193-210, 2013.
- BALESTRO, E. A et al. **Utilização do Bagaço de Uva com Atividade Antioxidante na Formulação de Barra de Cereais.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.13, n.2, p.203-209, 2011.
- TORRES, V. V et al. **Ação Inibidora de Extratos da Semente do Mamão Papaia na Corrosão do Aço-Carbono 1020 em HCl 1mol L⁻¹.** Química Nova, Vol. XY, No. 00, p. 1-8, 200, 2016.

Corrosão causa grandes perdas em todo o Mundo. **Grupo Rust e Resinar**, 14 de set. 2011. Notícias. Disponível em < <http://www.rust.com.br/noticias/corrosao-causa-grandes-perdas-em-todo-o-mundo>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.**

Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. Disponível em

<<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

JUNIOR, V. A. P. **Biodiesel: uso, limitações e implicações técnicas devido à degradabilidade oxidativa.** 2013. 158 f. Dissertação (Mestre em Agroenergia) – Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2013. Disponível em

<http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/10966/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Vicente_final.pdf?sequence=1>. Acesso em: 05 maio 2016.