

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

CARINE FONTANA

**EXTRATO DE BERGAMOTA (*CITRUS RETICULATA*) COMO INIBIDOR
NATURAL CONTRA A CORROSÃO EM AÇO**

Farroupilha

2021

CARINE FONTANA

**EXTRATO DE BERGAMOTA (*CITRUS RETICULATA*) COMO INIBIDOR
NATURAL CONTRA A CORROSÃO EM AÇO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Tecnologia da Transformação de Materiais

Orientador: Daniela Lupinacci Villanova

FARROUPILHA

2021



Dissertação intitulada 'EXTRATO DE BERGAMOTA (*CITRUS RETICULATA*) COMO INIBIDOR NATURAL CONTRA A CORROSÃO EM AÇO' de autoria de Carine Fontana, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Janete Werle de Camargo Liberatori
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Feliz

Prof Dr. Juliano Cantarelli Toniolo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Caxias do Sul

Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer
Universidade Federal de Pelotas - UFPel

Prof. Dra. Daniela Lupinacci Villanova
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Farroupilha

Prof. Juliano Cantarelli Toniolo
Coordenador(a) do PPG-TEM

Data de aprovação: 27 de setembro de 2021.

Rua Avelino Antônio de Souza, 1730 | Bairro Nossa Senhora de Fátima | CEP:
95043-700 | Caxias do Sul/RS OU
Avenida São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95180-000 |
Farroupilha/RS OU
Rua Princesa Isabel, 60 | Bairro Vila Rica | CEP: 95770-000 | Feliz/RS

RESUMO

Estruturas metálicas confeccionadas em aço carbono são amplamente empregadas na construção civil e suscetíveis ao processo de corrosão. Nesse sentido, melhorar a resistência do material é fundamental para evitar que ocorra deterioração da estrutura metálica. Uma das formas de evitar que o processo corrosivo do aço ocorra é através de inibidores de corrosão. O estudo de inibidores de corrosão oriundos de recursos naturais renováveis e biodegradáveis torna-se relevante por ser um método ambientalmente amigável, eficiente e de baixo custo para proteção anticorrosiva. Desse modo, este trabalho propõe avaliar o efeito inibidor do extrato natural de cascas de bergamota (*Citrus reticulata*) frente ao processo corrosivo de aço carbono ASTM A36. Para tanto, foram realizados ensaios de perda de massa de corpos de prova por imersão em meio corrosivo de HCl, conjugados com técnicas eletroquímicas. Além disso, foram construídas Isotermas de adsorção a fim de determinar parâmetros físico-químicos relacionados ao processo adsorptivo. Os resultados obtidos demonstram uma elevada eficiência de inibição contra corrosão em comparação com o processo induzido na ausência do inibidor, sendo que a inibição aumenta com a concentração relativa do extrato. Além disso, a maior eficiência de inibição foi observada após 72 horas de contato, diminuindo em tempos de exposição mais prolongados. Assim, os resultados obtidos sugerem que o extrato de bergamota apresenta potencial para ser empregado na proteção contra a corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido.

Palavras-chave: inibidor de corrosão, ambientalmente amigável, *Citrus reticulata*.

ABSTRACT

Metal structures made of carbon steel are widely used in civil construction and are susceptible to corrosion. In this sense, improving the strength of the material is essential to prevent deterioration of the metallic structure. One of the ways to prevent the corrosive process of steel from occurring is through corrosion inhibitors. The study of corrosion inhibitors from renewable and biodegradable natural resources becomes relevant for being an environmentally friendly, efficient and low-cost method for anti-corrosive protection. Thus, this work proposes to evaluate the inhibitory effect of the natural extract of bergamot bark (*Citrus reticulata*) against the corrosive process of carbon steel ASTM A36. For this purpose, mass loss tests were performed on specimens by immersion in a corrosive medium of HCl, combined with electrochemical techniques. In addition, adsorption isotherms were built in order to determine physicochemical parameters related to the adsorptive process. The results obtained demonstrate a high efficiency of inhibition against corrosion compared to the process induced in the absence of the inhibitor, and the inhibition increases with the relative concentration of the extract. Furthermore, the greatest inhibition efficiency was observed after 72 hours of contact, decreasing with longer exposure times. Thus, the results obtained suggest that the bergamot extract has the potential to be used in the protection against corrosion of carbon steel ASTM A36 in an acidic medium.

Keywords: corrosion inhibitor, environmentally friendly, *Citrus reticulata*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de ensaios realizados no artigo 1.....	12
Figura 2 – Fluxograma de ensaios realizados no artigo 2.....	13

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO DE ORIGEM NATURAL COMO INIBIDOR CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36

Figura 1 – Efeito da concentração do extrato na eficiência de inibição.....	24
Figura 2 – Diagrama de Nyquist após 1 hora de imersão.	26
Figura 3 – Diagrama de Bode após 1 hora de imersão.....	27

ARTIGO 2: EXTRATO DE BERGAMOTA (CITRUS RETICULATA) COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO CONTRA O AÇO

Figura 1 – Extrato de casca de bergamota.	34
Figura 2 – Ensaio gravimétrico, após transcorridas 72 horas.	37
Figura 3 – Eficiência do inibidor em função da concentração do extrato e da temperatura do ensaio..	38
Figura 4 – Isotermas de Langmuir.....	39
Figura 5 – Isotermas de Temkin.....	39
Figura 6– Isotermas de Frumkin.....	40

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO DE ORIGEM NATURAL COMO INIBIDOR CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36

Tabela 1 – Efeito da forma de preparação de extrato na eficiência de inibição.	23
Tabela 2 – Efeito do tempo de contato na eficiência de inibição.....	23
Tabela 3 – Eficiência de inibidores de origem natural contra corrosão em aço	25
Tabela 4 – . Efeito da presença do inibidor na rugosidade das amostras	25

ARTIGO 2: EXTRATO DE BERGAMOTA (CITRUS RETICULATA) COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO CONTRA O AÇO

Tabela 1 – Taxa de corrosão em função da concentração do extrato e da temperatura	37
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	10
1.2 OBJETIVOS	11
1.2.1 Objetivo geral	11
1.2.2 Objetivos específicos.....	11
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	12
2 ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO DE ORIGEM NATURAL COMO INIBIDOR CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36.....	14
3 ARTIGO 2: EXTRATO DE BERGAMOTA (CITRUS RETICULATA) COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO CONTRA O AÇO	30
4 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O aço é um material muito utilizado no país, sendo aplicado em diversos ramos. O setor da construção civil consome grande parte dos produtos derivados das usinas siderúrgicas. Na construção civil, o aço representa uma das principais matérias-primas, podendo ser usado na confecção de armaduras para concreto armado, em fundações, pontes, viadutos, estruturas metálicas, etc.

De acordo com os dados publicados pelo Centro Brasileiro de Construção em Aço (CBCA), no ano de 2015, a construção civil foi responsável por 36% do consumo total de todo o aço. Esse consumo se explica pela tendência em industrializar processos, buscando ganho de produtividade, sustentabilidade, obras limpas com redução de resíduos, estruturas leves e versáteis e com garantia de maior produtividade, características que são perfeitamente atendidas pelas estruturas metálicas confeccionadas em aço estrutural.

Deste modo, existe uma tendência do mercado em utilizar estruturas metálicas ao invés das tradicionais estruturas de concreto armado, sendo nesse caso, a matéria-prima utilizada na confecção dessas estruturas, o aço estrutural, que é suscetível a corrosão.

A corrosão por reação eletroquímica ocorre em cerca de 90% dos casos de corrosão. Estes processos são espontâneos e passíveis de se desenvolver quando o metal ou a liga metálica está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), causando a deterioração do material por converter o metal ou a liga metálica em óxido, hidróxido ou sal (PANNONI; 2009, p.08).

Os aços-carbono usados na fabricação de estruturas metálicas são materiais que contêm um teor aproximado de 97% de ferro, ou seja, são suscetíveis à corrosão e, portanto, formação da ferrugem, constituída majoritariamente por FeOOH . Este produto de corrosão se deve a uma reação eletroquímica dos aços-carbono (ânodo) com O_2 e H_2O (cátodo), e apresenta uma característica porosa (SILVA et al; 2014, p.01).

Existem diversos métodos utilizados para reduzir os processos corrosivos no aço, entre eles, as pinturas, os revestimentos mecânicos, os sistemas de proteção catódica, fosfatização e cromatização, além dos inibidores de corrosão.

O uso de inibidores de corrosão é uma forma amplamente empregada contra a corrosão de aços carbono devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência. No entanto, os inibidores comerciais são constituídos por substâncias inorgânicas que apresentam elevada toxicidade (RANI et al.; 2012, p.03).

Alternativamente, inibidores orgânicos de origem natural apresentam elevada eficiência contra a corrosão e são compostos ambientalmente amigáveis. Além de serem oriundos de recursos naturais renováveis, são de baixo custo para proteção anticorrosiva.

De acordo com Rani et al (2012, p.03) e Hackerman (1962, p.332), a maioria dos inibidores orgânicos é adsorvida na superfície metálica, por meio de interações eletrostáticas e/ou forças de Van der Waals, ou pela formação de ligações covalentes. Assim, o processo de inibição da maioria dos inibidores orgânicos ocorre por meio da formação de um filme adsorvido na superfície metálica que atua como uma barreira compacta, protegendo o metal.

A adsorção química apresenta maior eficiência devido às ligações coordenadas que ocorrem entre espécies que atuam como ácidos e bases de Lewis, onde o inibidor doa elétrons ao metal. Deste modo, a eficiência de inibição está associada à transferência de elétrons do inibidor para o metal, o que depende da densidade eletrônica dos átomos doadores, dos grupos funcionais presentes no composto orgânico e também da polarização desses grupos (RAJA et al, 2008, p. 114; HACHERMAN, 1962, p. 333).

Extratos oriundos de folhas, sementes, caules, raízes, frutos e cascas constituem componentes orgânicos que apresentam compostos doadores de elétrons (átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio). A eficiência da inibição destes extratos é normalmente atribuída à presença de taninos, alcaloides e bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas, bem como, seus produtos de hidrólise ácida (GAYATHRI et al, 2012, p. 109).

De modo geral, a complexa composição química dos extratos naturais torna difícil atribuir a ação inibitória contra corrosão à apenas um constituinte ou a grupos

específicos. Nesse contexto, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando extratos naturais que apresentem em sua composição agentes antioxidantes.

Sabendo-se que cascas de bergamota são ricas em vitamina C, ou seja, possuem compostos antioxidantes, este trabalho se propôs a avaliar um extrato de origem natural, obtido a partir de cascas de bergamota, resíduo agroindustrial amplamente disponível na região do Vale do Caí no Rio Grande do Sul, como inibidor contra corrosão do aço carbono ASTM A36, comumente empregado na construção civil.

1.1 Justificativa e problema

O aço carbono é um material extremamente importante para o setor da construção civil devido a sua ampla empregabilidade, especialmente, na confecção de estruturas metálicas. Entretanto, os aços carbonos possuem baixa resistência à corrosão. Processos corrosivos causam sérios danos em estruturas metálicas, acarretando em reparos constantes e substituição de peças. Conseqüentemente, torna-se fundamental nesse setor, minimizar e controlar esses processos corrosivos.

Deste modo, o estudo de inibidores de corrosão, particularmente inibidores oriundos de recursos naturais renováveis e biodegradáveis, torna-se relevante por ser um método ecológico, eficiente e de baixo custo para proteção anticorrosiva.

Além disso, a citricultura, em especial, o cultivo da bergamota, constitui-se uma das mais importantes atividades econômicas da região do Vale do Caí no Rio Grande do Sul, sendo de grande importância econômica e social. Considerando a importância desse setor para a região, surge a necessidade de manejar os resíduos orgânicos gerados pelas agroindústrias de processamento de frutos.

Atualmente, o manejo desses resíduos envolve essencialmente a destinação final ao processo de compostagem para produção de adubos orgânicos. A compostagem gera resultados positivos ao promover a gestão adequada dos resíduos simultaneamente com a produção de insumos orgânicos a serem empregados na própria cadeia produtiva. Entretanto, o produto gerado apresenta baixo valor agregado.

Dessa forma, este trabalho buscou avaliar uma alternativa aos inibidores de corrosão comerciais, estudando inibidores naturais obtidos de cascas de bergamota como um produto orgânico contra corrosão de aço carbono, aliado à necessidade de manejar a grande quantidade de biomassa residual gerada na região. Com a validação de sua eficácia, maior valor poderá ser agregado a este resíduo.

1.2 Objetivos

Este trabalho se propôs a atender ao objetivo geral e aos objetivos específicos a seguir.

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o extrato natural de cascas de bergamota como inibidor de origem natural contra a corrosão em aço carbono ASTM A36.

1.2.2 Objetivos específicos

Visando atender o objetivo geral, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar diferentes formas de preparação do extrato de casca de bergamota com o intuito de obter maior eficiência inibitória;
- Comparar a eficiência de inibição do extrato em meio ácido de HCl (0,1 mol·L⁻¹) e em meio salino de NaCl (3,5%);
- Avaliar o efeito na eficiência de inibição contra corrosão de extratos preparados com diferentes quantidades de casca de bergamota;
- Avaliar a influência do inibidor no processo corrosivo através da comparação de medidas de rugosidade em corpos-de-prova na presença e na ausência do inibidor;
- Avaliar a influência da temperatura e ensaio na eficiência de inibição;

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho foi estruturado em 3 partes: Artigo 1, Artigo 2 e Conclusões.

O Artigo 1 intitulado “Avaliação de um composto orgânico de origem natural como inibidor contra corrosão em aço carbono ASTM A36” apresenta o fluxo de operações apresentado na Figura 1. Neste artigo é demonstrada a preparação e uso do extrato, sendo analisados a influência de sua concentração e tempo de exposição do inibidor com as amostras metálicas na proteção contra corrosão.

Os melhores resultados obtidos subsidiaram a continuação da pesquisa, cujos resultados estão apresentados no Artigo 2, intitulado “Extrato de Bergamota (*Citrus Reticulata*) como Inibidor Natural de Corrosão contra o Aço”. A Figura 2, por sua vez, apresenta o fluxo de operações empregado. Nesta segunda parte da pesquisa, foi dada ênfase na avaliação da concentração do extrato e temperatura do inibidor na eficiência da proteção contra corrosão.

A última parte apresenta as conclusões dos dois artigos de forma sumarizada.

Figura 1. Fluxograma de ensaios realizados no artigo 1.

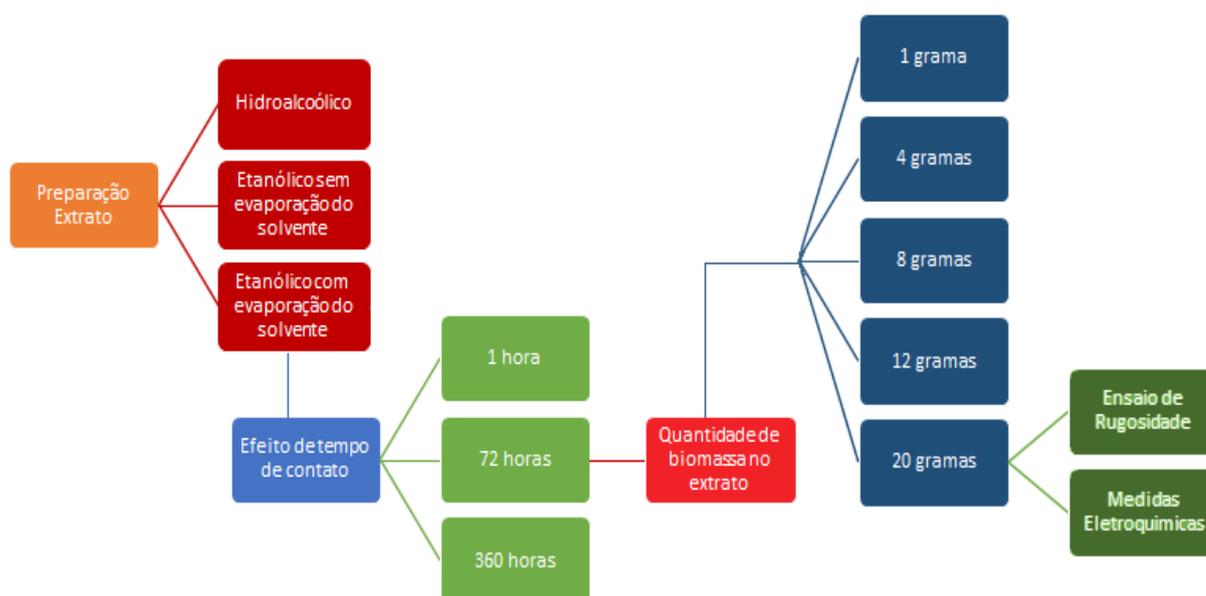
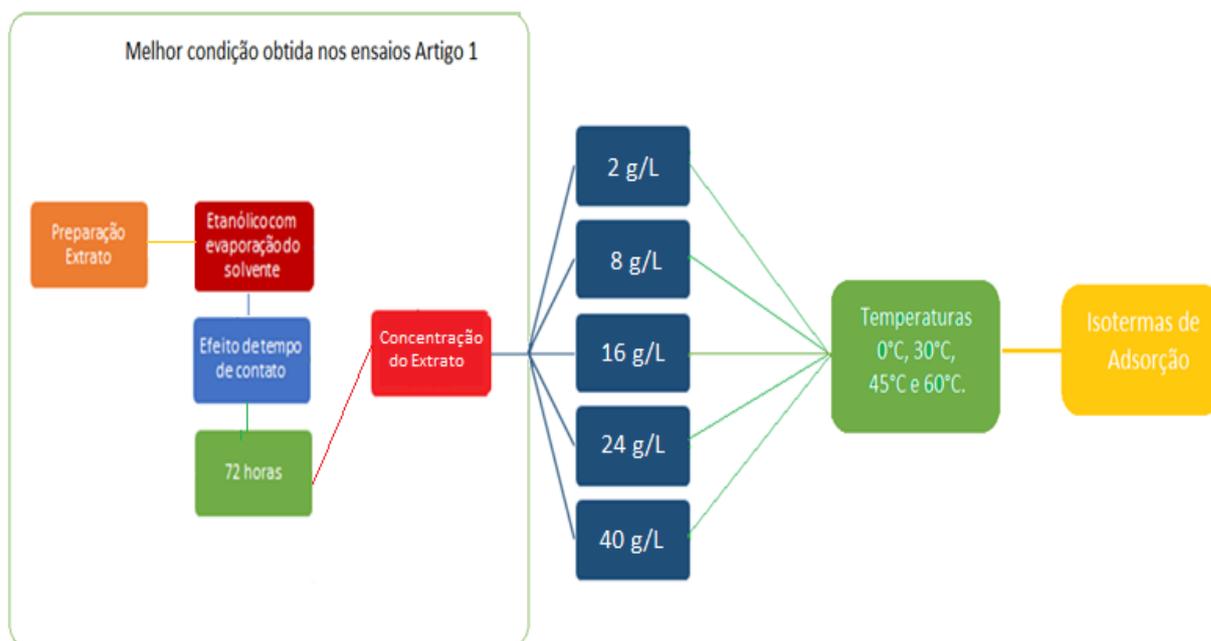


Figura 2. Fluxograma de ensaios realizados no artigo 2.



2 ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO DE ORIGEM NATURAL COMO INIBIDOR CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36

Artigo “Avaliação de um composto orgânico de origem natural como inibidor contra corrosão em aço carbono ASTM A36” apresentado e publicado no VII Encontro da Rede de Cooperação em pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Materiais e Equipamentos para Setor Industrial Brasileiro - PDIMat (7; 2019: Caxias do Sul, RS).

Foi publicado com a referência ECS032 nos Anais do VII Encontro da Rede de Cooperação em pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Materiais e Equipamentos para Setor Industrial Brasileiro.

AVALIAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO DE ORIGEM NATURAL COMO INIBIDOR CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO ASTM A36

Carine Fontana¹, carinefonta@hotmail.com

Alessandra Smaniotto², alessandra.smaniotto@feliz.ifrs.edu.br

Rafael Silveira Peres³, rafael.peres@feliz.ifrs.edu.br

Gustavo Gohlke⁴, gustavogohlke@gmail.com

Daniela L. Villanova⁵, daniela.villanova@farroupilha.ifrs.edu.br

¹ Aluna do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

^{2,3} Professor(a) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Feliz.

⁴ Aluno do Curso Técnico em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Feliz.

⁵ Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Farroupilha.

RESUMO

O processo corrosivo do aço carbono pode ser facilmente encontrado em superfícies metálicas, acarretando em perdas econômicas devido ao processo de deterioração do material. Nesse contexto, visando inibir esse processo, este trabalho se propôs a avaliar o efeito inibidor de um composto orgânico obtido a partir de resíduos agroindustriais da região do Vale do Caí frente ao processo corrosivo de aço carbono ASTM A36 em meio ácido. Para tanto, foram realizados ensaios de perda de massa por imersão em HCl 0,1 mol L⁻¹ conjugados com técnicas eletroquímicas. A inibição contra a corrosão em meio salino (NaCl 3,5%) foi avaliada para fins de comparação, contudo, o composto orgânico apresentou maior eficiência em meio ácido. Primeiramente, foram avaliadas formas de obtenção do extrato a partir da biomassa residual visando melhores resultados em termos de eficiência de inibição e repetibilidade dos ensaios. Foram obtidos extratos em meio aquoso, misturas de etanol e água e etanol puro. Os melhores resultados foram do extrato obtido em meio etanólico, seguido de eliminação do solvente por evaporação para concentração dos compostos ativos. Além disso, foi avaliada a concentração do extrato e verificou-se que a eficiência da inibição aumenta com a concentração do composto orgânico, atingindo até 80% de eficiência de inibição em comparação ao ensaio do branco (corrosão induzida na ausência do extrato). Analisou-se também o efeito do tempo de exposição dos corpos de prova ao meio ácido, na ausência e na presença do inibidor. A partir desses ensaios, constatou-se que a eficiência do inibidor aumenta com o tempo de exposição, atingindo um máximo após 72 horas, diminuindo após tempos de exposição mais longos. Assim, os resultados obtidos sugerem que o composto orgânico estudado apresenta potencial para ser empregado na proteção contra a corrosão em aço carbono ASTM A36.

Palavras-chave: corrosão, inibidor natural, resíduo agroindustrial.

1. INTRODUÇÃO

O uso do aço tornou-se bastante difundido no país, sendo muito utilizado em diversos ramos. Particularmente na construção civil, o aço representa uma das principais matérias-primas, com inúmeras aplicações, como por exemplo, nas

armaduras de concreto armado onde o aço é utilizado em forma de vergalhões, em fundações, pontes, viadutos, estruturas metálicas, etc. Este setor é um grande consumidor dos produtos derivados das usinas siderúrgicas.

Deste modo, a tendência de industrializar processos, buscando ganho de produtividade, sustentabilidade, obras limpas com redução de resíduos, estruturas leves e versáteis e com garantia de maior produtividade, fazem com que o mercado da construção civil passe a utilizar estruturas metálicas ao invés das tradicionais estruturas de concreto armado. Entretanto, a matéria-prima utilizada na confecção das estruturas metálicas é o aço estrutural, material suscetível à corrosão. Esse processo ocorre, segundo Silva et al. (2004), devido à instabilidade termodinâmica do ferro, elemento majoritário nos aços carbono, em presença de oxigênio. A reação eletroquímica dos aços-carbono (ânodo) com O_2 e H_2O (cátodo) resulta na formação de uma camada porosa de produtos de corrosão denominada ferrugem, constituída majoritariamente por $FeOOH$.

Nesse sentido, melhorar a resistência do material à corrosão é fundamental para evitar que ocorra deterioração da estrutura metálica. Entre os métodos utilizados para reduzir os processos corrosivos, destacam-se as pinturas, os revestimentos mecânicos, os sistemas de proteção catódica, fosfatização e cromatização, inibidores de corrosão, dentre outros.

O uso de inibidores de corrosão é uma forma amplamente empregada contra a corrosão de aços carbono devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência. Entretanto, inibidores comerciais apresentam em sua composição substâncias potencialmente nocivas ao meio ambiente e à saúde humana.

De acordo com Rani et al. (2012), substâncias inorgânicas como fosfatos, cromatos, dicromatos, silicatos, boratos, tungstatos, entre outros, apresentam eficiência na inibição de corrosão em metais e são amplamente utilizados, entretanto, apresentam toxicidade elevada.

Alternativamente, inibidores orgânicos de origem natural, além de apresentarem elevada eficiência contra a corrosão, são compostos ambientalmente amigáveis. Além de serem oriundos de recursos naturais renováveis, são de baixo custo para proteção anticorrosiva.

Nesse contexto, o estudo de inibidores de corrosão naturais, provenientes de extratos de folhas, frutos, cascas, entre outros, torna-se indispensável como sendo uma alternativa interessante na inibição do processo corrosivo do aço carbono.

Portanto, a proposta deste trabalho é avaliar um extrato de origem natural, obtido a partir de um resíduo agroindustrial amplamente disponível na região do Vale do Caí no Rio Grande do Sul, como inibidor de corrosão. Atualmente, o manejo desses resíduos envolve essencialmente como destinação final o processo de compostagem para produção de adubos orgânicos. A compostagem gera resultados positivos ao promover a gestão adequada dos resíduos simultaneamente com a produção de insumos orgânicos a serem empregados na própria cadeia produtiva. Entretanto, o produto gerado apresenta baixo valor agregado. Assim, além de propor o estudo de um inibidor ecologicamente correto, este trabalho visa ainda, agregar valor a este resíduo gerado na região.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Inibidores de corrosão, segundo Gentil (2007), de modo simplificado, podem ser definidos como uma substância ou uma mistura de substâncias que, em concentrações adequadas e na presença de um meio corrosivo, sejam capazes de reduzir ou até mesmo eliminar a corrosão. Normalmente, os inibidores são adsorvidos na superfície do metal formando uma camada protetora semelhante a um filme muito fino e persistente, o que provoca uma diminuição da taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou de ambas (Frauches-Santos et al., 2013; Raja et al., 2008).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras, que atuam sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. As películas de proteção formadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais como, volume e concentração do inibidor usado, tratamento do sistema, eficiência do substrato na adsorção do inibidor, tempo de contato, composição do inibidor e do substrato (GENTIL, 1996).

A adsorção química apresenta maior eficiência devido às ligações coordenadas que ocorrem entre espécies que atuam como ácidos e bases de Lewis, quando o

inibidor doa elétrons ao metal. Deste modo, a eficiência de inibição está associada à transferência de elétrons do inibidor para o metal, o que depende da densidade eletrônica dos átomos doadores, dos grupos funcionais presentes no composto orgânico e também da polarização desses grupos (Raja et al., 2008; Hackerman, 1962). Nesta classe de inibidores, destacam-se os compostos orgânicos contendo insaturações, anéis aromáticos ou grupamentos fortemente polares com nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Extratos obtidos de folhas (Nwankwo et al., 2014; Quraishi et al., 2010; Oguzie, 2008; Okafor et al., 2010), sementes (Hassannejad et al., 2018; Odewunmi et al., 2015; Oguzie, 2008; Okafor et al., 2010) caules (Nnanna et al., 2016), raízes (Okafor et al., 2010; Gopal et al., 2013), frutos (Odewunmi et al., 2015; Saleh et al., 2013) e cascas (Hassannejad et al., 2018; Odewunmi et al., 2015; Gopal et al., 2013; Saleh et al., 2013) de diversos vegetais vêm sendo avaliados pelo seu potencial como inibidores de corrosão. A eficiência da inibição é normalmente atribuída à presença de taninos, alcaloides, bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas, bem como seus produtos de hidrólise ácida (Raja et al., 2008; Gayathri et al., 2012; Saleh et al., 2013).

Extrato de folhas de *Murraya koenigii*, em soluções de HCl e de H₂SO₄ foi estudado por Quraishi et al. (2010, pág. 114), que constatou que a eficiência da inibição contra corrosão aumentava com o aumento da concentração de extrato, atingindo 96,66% para uma concentração de 600 mg L⁻¹ de extrato em HCl (1M) e 94,66% em H₂SO₄.

Cascas de sementes de girassol foram analisadas por Hassannejad et al. (2018, pág. 378), cujos resultados das análises realizadas mostraram uma eficiência de 98% para uma concentração de 400 ppm de extrato, comprovando que o composto pode ser usado como inibidor de corrosão.

Extrato de alcaçuz egípcio foi investigado por Deyab et al. (2015, pág. 385), como inibidor de corrosão do cobre em 0.1 M HCl. Uma significativa diminuição da taxa de corrosão foi constatada nos ensaios. O extrato foi produzido a partir do pó de alcaçuz egípcio misturado com diferentes composições de etanol e água e o material usado nos ensaios foi o cobre. Verificou-se que a eficiência inibitória dos extratos ocorre devido à proteção de superfície de metal de meio agressivo por adsorção.

Os efeitos inibitórios para corrosão utilizando extratos aquosos de *Opuntia Ficus Indica* e *Aloe Eru* (folhas) e de laranja, manga e romã (casca de fruta) foram investigados por Saleh et al. (2013, pág. 134), em soluções de HCl e H₂SO₄, para aço-carbono, alumínio, zinco e cobre, através de medições de perda de massa e de polarização. Na presença dos extratos em HCl (5% a 25 °C), a melhor eficiência inibitória da corrosão do aço-carbono foi a do extrato de manga (82%), seguida pelos extratos de laranja e *Aloe Eru* (80%), *Opuntia f.i.* (75%) e romã (65%). Foi constatado também que os extratos foram mais eficazes em HCl do que em H₂SO₄.

Wang et al. (2017 pag. 11195), analisou o efeito de inibição de corrosão do extrato de casca de tangerina em aço J55, em solução de NaCl. Os resultados mostram que a eficiência da inibição pode atingir 82,1% (espectroscopia de impedância eletroquímica) e aumenta com o aumento da concentração do inibidor e que diminui à medida que a temperatura aumenta.

Estes estudos demonstram que inibidores orgânicos, de origem natural, apresentam elevada eficiência frente ao processo corrosivo de metais, servindo como alternativa aos inibidores inorgânicos que possuem compostos tóxicos em sua composição.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos a partir de um lote único de chapas planas de aço carbono ASTM A36, com medidas comerciais de 1200 x 3000 x 2 mm. Cada amostra foi obtida através do corte das chapas utilizando uma guilhotina, no formato de retângulos medindo 40 x 20 x 2 mm.

A superfície foi preparada por abrasão com lixa d'água com grão 600 e 1200, seguida de desengraxe e secagem com jato de ar. Por fim, a área superficial de todos os corpos de prova foi medida com paquímetro e a massa inicial foi determinada utilizando balança analítica digital devidamente calibrada com 0,0001g de precisão.

3.2 Obtenção do extrato do composto orgânico

Foram avaliadas diferentes formas de obtenção do extrato oriundo dos resíduos agroindustriais (biomassa) visando melhores resultados em termos de eficiência de inibição e repetibilidade dos ensaios. Analisaram-se três tipos de obtenção do extrato: hidroalcoólico (50% v/v), etanólico sem concentração e etanólico seguido de concentração por meio de evaporação do solvente até um volume final conhecido. A fim de otimizar a extração dos compostos presentes no resíduo agroindustrial, a biomassa foi mantida em contato com o meio de extração por setenta e duas horas. Inicialmente, para obtenção dos extratos, fixou-se uma proporção de 8 g de biomassa para 100 mL de solvente.

Para os extratos hidroalcoólico e etanólico sem concentração, após setenta e duas horas de contato, a mistura foi filtrada e posteriormente fervida por 5 minutos. Para o extrato concentrado, após a separação de biomassa por filtração, o solvente foi eliminado por evaporação até o volume final de 10 mL aferido em balão volumétrico. Este volume foi escolhido, pois permite uma melhor repetibilidade do ensaio.

3.3 Ensaio de perda de massa

Os ensaios de perda de massa (ensaios gravimétricos) foram realizados com o intuito de avaliar a eficiência frente ao processo corrosivo do extrato em estudo, analisando-se a influência das seguintes variáveis: forma de obtenção do extrato; tempo de imersão dos corpos de prova no meio corrosivo; quantidade de biomassa utilizada na preparação dos extratos.

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e em triplicata, sendo os corpos de prova imersos em 150 mL de solução do meio corrosivo, na presença e na ausência do inibidor. Após o período de imersão, os corpos de prova foram limpos e secos com jato de ar, de modo a remover as impurezas aderidas na superfície antes da pesagem.

A fim de selecionar o meio corrosivo, para imersão dos corpos de prova, foram realizados ensaios preliminares em meio ácido (HCl 0,1 mol·L⁻¹) e em meio salino (NaCl 3,5%). O meio ácido foi escolhido para dar continuidade aos estudos.

O efeito do modo de preparação do extrato foi avaliado utilizando 30 mL do extrato hidroalcoólico preparado em HCl 0,1 mol·L⁻¹ totalizando um volume de 150 mL. O mesmo foi feito para o extrato etanólico sem evaporação do solvente. Para o extrato com evaporação de solvente, devido ao volume inicial ter sido reduzido até 10 mL, utilizou-se uma quantidade menor, de 3 mL de extrato em HCl 0,1 mol·L⁻¹ totalizando um volume de 150 mL. Os corpos de prova foram imersos em soluções com inibidor e soluções sem o inibidor, chamados de branco. O extrato que apresentou melhor condição foi selecionado e mantido na realização dos demais ensaios.

Para avaliar a forma de preparação do extrato as variáveis de tempo de contato e quantidade de biomassa na preparação do extrato foram fixadas em 360 horas e 8 gramas, respectivamente. O extrato que apresentou melhor condição foi selecionado para realização dos demais ensaios, quando foram analisadas as demais variáveis em estudo.

O efeito do tempo de contato dos corpos de prova com o meio corrosivo foi verificado para tempos de contato de 1, 72 e 360 horas, repetindo o mesmo procedimento anterior. Assim como foi feito com a avaliação da forma de obtenção do extrato, o tempo que apresentou melhores resultados foi selecionado para ser utilizado nos ensaios posteriores.

A influência da quantidade de biomassa residual utilizada na preparação dos extratos foi avaliada para quantidades de 1, 4, 8, 12 e 20 g de biomassa residual para 100 mL de solvente. A quantidade de biomassa foi limitada a 20 g devido à pronunciada absorção do líquido pela biomassa, diminuindo consideravelmente o rendimento na etapa de obtenção do extrato.

Em todos os ensaios realizados, a eficiência de inibição foi determinada em termos de perda de massa, sendo determinada utilizando a Eq. (1) onde o percentual de eficiência de inibição contra corrosão do inibidor (E_f) é calculado a partir da perda de massa em gramas da amostra na ausência do extrato (W_s) e perda de massa (g) da amostra na presença do inibidor (W_c).

$$E_f = \frac{W_s - W_c}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

3.4 Medidas de Rugosidade

Além da perda de massa, foram realizadas medidas de rugosidade na avaliação da influência do inibidor no processo corrosivo. Para tanto, as amostras foram imersas em solução contendo inibidor e HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e soluções sem inibidor, chamados de “branco”.

A rugosidade das amostras foi medida antes e depois do ensaio, em três pontos diferentes a fim de obter a rugosidade média das amostras e os resultados foram comparados entre si, sendo empregado, para este fim, um rugosímetro digital portátil nas condições otimizadas.

3.5 Medidas eletroquímicas

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no AUTOLAB PG STAT30 nas condições otimizadas. Todas as medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto (OCP), modo potencioestático, sendo a amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, e a faixa de frequência utilizada foi entre 10^5 e 10^{-1} Hz.

Uma célula eletroquímica composta por três eletrodos foi utilizada nas medidas de EIE: eletrodo de trabalho (amostra de aço), eletrodo de referência (calomelano saturado (ECS)) e o contra eletrodo (fio de platina). Os potenciais são relativos ao ECS (-0,24 vs EPH). O eletrodo de trabalho teve a sua área delimitada em 1 cm^2 com uma cola epóxi (Poxipol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito do modo de obtenção do extrato na eficiência de inibição contra a corrosão das amostras foi avaliado seguindo os procedimentos descritos anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados na Tab. (1).

Tabela 1. Efeito da forma de preparação de extrato na eficiência de inibição.

Modo de preparação do extrato	Concentração do Inibidor*	Eficiência
Solução hidroalcoólica	20%	43% ± 12%
Solução etanólica sem evaporação de solvente	20%	30% ± 9%
Solução etanólica com evaporação de solvente	2%	33% ± 2%

*Concentração do inibidor refere-se ao % (v/v) do extrato em meio ácido.

O extrato preparado em meio etanólico com evaporação de solvente foi selecionado para dar continuidade aos estudos. Determinou-se também, a concentração do extrato em meio ácido de 2% (v/v), ou seja, 3 mL de extrato em 147 mL de HCl 0,1 mol·L⁻¹, totalizando o volume de 150 mL.

Este extrato foi escolhido, pois, apesar de não ter apresentado a maior eficiência, resultou em uma dispersão muito menor dos dados quando comparado às demais formas de preparação. A evaporação do solvente promove a concentração dos compostos inibidores, além de diminuir a proporção relativa de etanol no extrato, o qual pode interferir no processo corrosivo.

A influência do tempo de contato dos corpos de prova com o meio corrosivo foi analisada e, conforme os resultados apresentados na Tab. (2), observou-se que, para um tempo de contato de 1 hora, não foi observada inibição de corrosão, o que provavelmente é devido ao tempo de contato ter sido insuficiente para adsorção de uma camada uniforme de inibidor sobre a superfície do metal. Ainda, verificou-se que a eficiência de inibição diminuiu em um tempo de exposição muito longo (360 horas).

Tabela 2. Efeito do tempo de contato na eficiência de inibição.

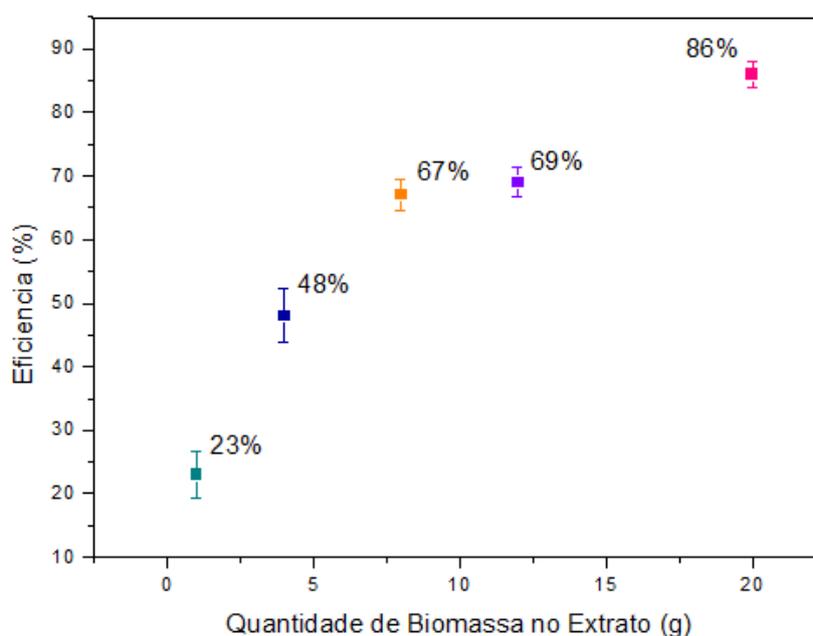
Tempo de Ensaio	Concentração do Inibidor*	Eficiência
1 hora	2%	Não foi observada inibição
72 horas	2%	70% ± 3%
360 horas	2%	32% ± 3%

*2% refere-se ao % (v/v) do extrato em meio ácido.

De acordo com Quraishi et al. (2010), a eficiência, em geral, aumenta com o tempo de imersão em HCl, porém, o contato prolongado, pode provocar a dessorção do filme. Além disso, as taxas de corrosão típicas de metais passivantes apresentam um aumento inicial até atingir o pico máximo, decrescendo, posteriormente, à medida que o tempo de exposição aumenta (Gopal et al., 2015; Nwankwo et al., 2014). Outros estudos na literatura apontam o tempo de contato de 72 horas como adequado para a formação de filme de inibidores orgânicos por adsorção (Gayathri et al., 2012; Gopal et al., 2015).

A influência da quantidade de biomassa residual utilizada na preparação dos extratos foi avaliada e, de acordo com os resultados apresentados na Fig. (1), a eficiência de inibição aumenta com a quantidade de biomassa no extrato, sendo a maior eficiência ($86 \pm 2\%$) observada para a maior quantidade de biomassa. Este resultado pode ser devido à maior quantidade de biomassa resultar em um extrato capaz de promover um melhor recobrimento de superfície metálica, suprimindo as taxas de corrosão (Gopal et al., 2015; Nnanna et al., 2016).

Figura 2. Efeito da concentração do extrato na eficiência de inibição.



O extrato obtido usando-se 20 g de biomassa em 100 mL de etanol, seguido de eliminação do solvente por evaporação até o volume final de 10 mL, na concentração empregada de 2%(v/v) de extrato (ou seja, um volume de 3 mL de extrato para 147

mL de HCl 0,1 mol·L⁻¹), com um tempo de contato de 72 horas, foi selecionado como condição otimizada, sendo utilizado para realização dos demais ensaios.

Ensaio comparativos entre meio ácido (HCl 0,1 mol·L⁻¹) e salino (NaCl 3,5%) foram realizados, sendo a maior eficiência observada em meio ácido (86 ± 2%) em comparação ao meio salino (13 ± 3%). Substâncias orgânicas atuam como inibidores de corrosão pela formação de uma barreira constituída por moléculas adsorvidas na superfície do metal. Os grupamentos polares presentes nessas moléculas, de acordo com Rani et al. (2012), apresentam caráter aniônico em soluções ácidas, resultando na adsorção em sítios catiônicos da superfície do metal, o que pode interferir nos processos catódicos da corrosão. Deste modo, o meio ácido foi selecionado como o mais adequado para realização deste trabalho.

A Tab. (3) apresenta uma compilação de resultados da literatura a respeito da eficiência de inibidores de origem natural contra a corrosão de aço carbono, em meio ácido e em condições otimizadas. Observa-se que o extrato do composto orgânico estudado neste trabalho, apresenta uma eficiência de inibição similar a outros estudos da literatura.

Tabela 3. Eficiência de inibidores de origem natural contra corrosão em aço.

Inibidor	Eficiência	Meio corrosivo	Referência
Composto orgânico	86%	HCl 0,1 mol·L ⁻¹	Este trabalho
Murraya koenigii	97%	HCl 1,0 mol·L ⁻¹	Quraishi et al. (2010)
Citrullus lanatus	84%	HCl 1,0 mol·L ⁻¹	Odewunmi et al. (2015)
Costus afer	95%	HCl 0,5 mol·L ⁻¹	Nnanna et al. (2016)

As medidas de rugosidade foram realizadas nas amostras em três pontos diferentes, conforme descrito anteriormente, obtendo-se a rugosidade média inicial (R_{mi}). O mesmo procedimento foi repetido ao final do ensaio, obtendo-se a rugosidade média final (R_{mf}). A Tab. (4) apresenta os resultados comparativos entre as rugosidades obtidas. Observa-se que na presença do inibidor a diferença entre a rugosidade inicial e a final das amostras é relativamente menor comparado com as amostras imersas na ausência do inibidor. O aumento da rugosidade superficial das amostras aponta que a sua superfície está em processo corrosivo, ou seja, os

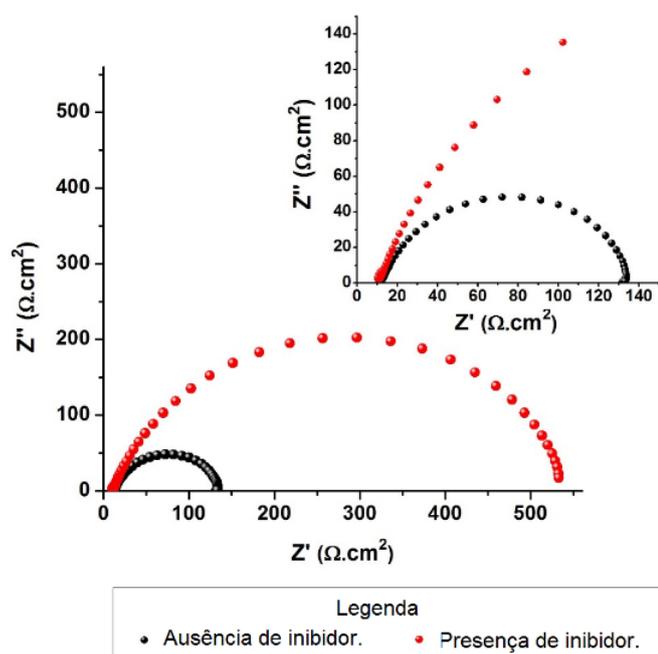
resultados sugerem que o processo corrosivo é retardado na presença do inibidor comprovando a sua eficiência.

Tabela 4. Efeito da presença do inibidor na rugosidade das amostras.

Condição	Média de aumento da rugosidade (%)
Presença do inibidor	38,9
Ausência do inibidor	74,2

A Fig. (2) exibe os diagramas de Nyquist para as amostras de aço imersas por 1 hora em solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ na ausência de inibidor (pontos pretos) e 1 hora em solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ contendo 3 mL de inibidor (pontos vermelhos).

Figura 2. Diagrama de Nyquist após 1 hora de imersão.

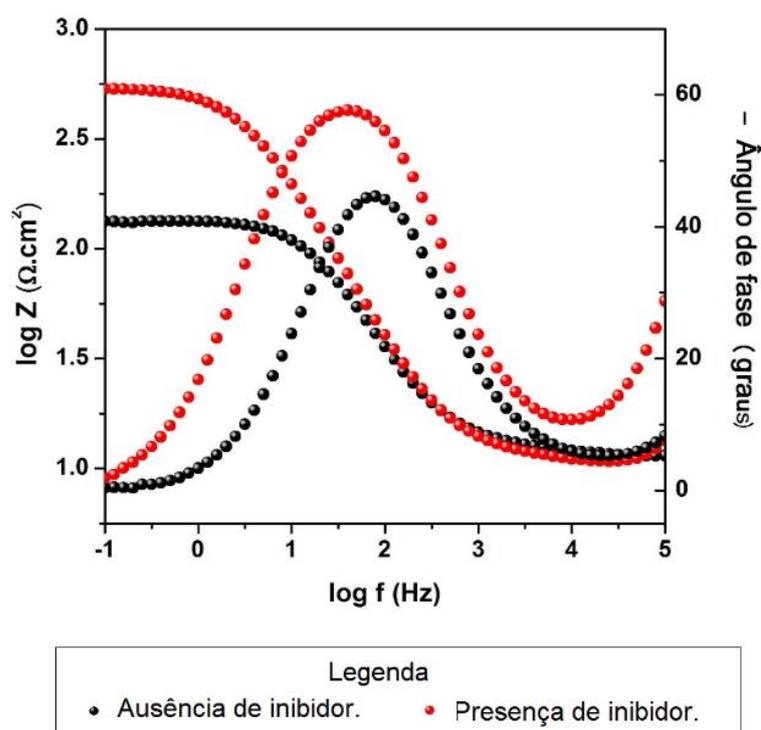


Conforme a Fig. (2), observa-se um aumento na resistência de polarização de 133 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ na ausência de inibidor para 525 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ na presença do inibidor, indicando uma excelente resistência anticorrosiva do composto orgânico testado. O valor destas resistências foi obtido pela extrapolação do arco capacitivo. Também se percebe uma tendência de indução no arco para a amostra sem inibidor (inserção na Fig. (2)),

indicando a adsorção de cloretos na superfície metálica. Entretanto, isto não ocorre na presença do inibidor, o que confirma a sua excelente propriedade anticorrosiva.

A Fig. (3) mostra os diagramas de Bode para as amostras de aço imersas por 1 hora em solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na ausência de inibidor (pontos pretos) e 1 hora em solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contendo 3 mL de inibidor (pontos vermelhos).

Figura 3. Diagrama de Bode após 1 hora de imersão.



De acordo com a Fig. (3), observa-se um maior ângulo de fase para a amostra com inibidor (-57°) quando comparada com a amostra sem inibidor (-45°). Também é possível observar apenas uma constante de tempo bem definida para a amostra sem inibidor, enquanto uma nova constante parece iniciar nas altas frequências para a outra amostra. Este fato é um sinal de que uma camada adsorvida na superfície metálica pode estar se formando na presença do inibidor. O conjunto destas informações indica uma eficiência anticorrosiva do composto orgânico utilizado.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram que o composto orgânico avaliado apresenta uma considerável ação inibidora de corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) comparado com a literatura. As condições dos ensaios foram otimizadas a fim de obter-se a maior eficiência de inibição associada à melhor repetibilidade.

A eficiência de inibição foi maior em meio ácido comparada ao meio salino. Dentre as formas de obtenção do extrato avaliadas, a extração em meio etanólico seguida de evaporação do solvente foi selecionada como a mais adequada. Observou-se ainda que a eficiência de inibição depende do tempo de exposição, sendo os melhores resultados obtidos em 72 horas de contato. Em relação à quantidade de biomassa utilizada na preparação do extrato, verificou-se que a eficiência de corrosão aumenta com o aumento da quantidade de biomassa.

Por fim, na melhor condição, foi observada uma eficiência de inibição contra a corrosão de $86 \pm 2\%$ em meio ácido, para o extrato etanólico com evaporação de solvente, preparado com a quantidade de 20 g de biomassa residual, utilizando-se a concentração de 2% (v/v) de extrato (ou seja, o volume de 3 mL de extrato para 147 mL de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), para um tempo de contato de 72 horas.

As medidas de rugosidade e medidas eletroquímicas confirmaram os estudos de perda de massa realizados, indicando uma excelente propriedade anticorrosiva do composto. Como a biomassa avaliada nesse trabalho é um resíduo gerado em grandes quantidades por agroindústrias do Vale do Caí, no RS, a sua utilização como inibidor contra a corrosão representa uma possibilidade de agregação de valor a esse resíduo.

6. REFERÊNCIAS

- Frauches-Santos, C. et al., 2013, "A corrosão e os Agentes Anticorrosivos" [online] Revista Virtual de Química, pp. 294-303. Disponível na Internet via <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v6n2a09.pdf>. Arquivo capturado em 23 de julho de 2019 às 10:00.
- Gentil, Vicente, 2007, "Corrosão", 5ª edição, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro.
- Gayathri V.S., K. Yamuna, D. Gnana Prakash, R. Kameshwari, R. Supraja, Ramesh Munusamy, Thiruvananthapuram Venkatesa, 2012 "Green Inhibitors: Anti Corrosive

- Propensity of *Garcinia mangostana* for Aluminum 1100". *Solid State Phenomena*, 185, pp. 109-112.
- Gopal J., Shadma A, Shanthi S., Rajiv P., 2015, "Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". *Corrosion Science*, Vol. 90, pp. 107-117.
- Gopal J., Priyanka D., Shanthi S., Rajiv P., 2013, "Inhibitive Effect of Chlorophytum Borivilianum Root Extract on Mild Steel Corrosion in HCl and H₂SO₄ Solutions". *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol.52(31) pp. 0673–10681.
- Hackerman, N., 1962, "Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors Corrosion". *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, Vol.18, pp. 332t-337t.
- Hassannejad H., Nouri A., 2018, "Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 254 pp. 377–382.
- Nnanna L.A., Wisdom J, Esihe T., Denkoro K.C., Okparaku V., Uchendu K.O.,2016, "Inhibitive Effect of *Costus afer* Extracts on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium". *International Journal of Engineering and Technologies*, Vol.7, pp. 60-67.
- Nwankwo, M.O., et al.,2014, "Amaranthus cordatus as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H₂SO₄ and NaCl". *Journal of Minerals and Materials Charact. and Engineering*, Vol. 2, pp. 194-199.
- Raja, Pandian B., Sethuraman Mathur G., 2008, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review". *Materials Letters*, Vol.62, pp.113–116.
- Rani, B. E. A.; Basu, B. B. J., 2012, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview". *International Journal of Corrosion*, Vol.2012, pp. 1-15.
- Odeunmi N.A., Umoren S.A, Gasem Z.M., 2015, "Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.3, pp. 286–296.
- Oguzie, Emeka E., 2008, "Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel". *Corrosion Science*, Vol.50, pp.2993-2998.
- Okafor P.C., Ebenso E.E., Ekpe U.J.,2010, "Azadirachta Indica Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium". *Int. J. Electrochem. Science*, Vol.5, pp.978–993.
- Quraishi M.A., Singh A., Singh K. Vinod, Yadav K. Dileep, Singh K. Ashish, 2010, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves". *Materials Chemistry and Physics*, Vol.122, pp.114–122.
- Saleh, R.M., A. A. Ismail & A. A. El Hosary, 2013, "Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids". *British Corrosion Journal*, Vol.171, pp. 131-135.
- Silva, Marcos V. F., Marinalda C. Pereira, Eduardo N. Codaro E Heloisa A. Acciari, 2014, "Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química". [online] *Revista Química Nova*, Vol.38, n.2, pp.293-296. Disponível na Internet via http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422015000200293&script=sci_abstract. Arquivo capturado em 23 de julho de 2019 às 10:20.

3 ARTIGO 2: EXTRATO DE BERGAMOTA (CITRUS RETICULATA) COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO CONTRA O AÇO

O artigo intitulado “Extrato de bergamota (*Citrus Reticulata*) como inibidor natural de corrosão contra o aço” encontra-se em processo de avaliação da Revista Matéria - Versão on-line ISSN: 1517-7076. A Revista Matéria possui classificação B2 pela CAPES.

Extrato de bergamota (*Citrus reticulata*) como inibidor natural de corrosão contra o aço

Extract of *Citrus Reticulata* as a green inhibitor for corrosion protection of steel

Carine Fontana¹, Alessandra Smaniotto², Daniela Lupinacci Villanova³

^{1,3} Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Farroupilha (Rua São Vicente, 785) Farroupilha, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Feliz (Rua Princesa Isabel, 60) Feliz, Rio Grande do Sul, Brasil.

RESUMO

Aços carbono são amplamente empregados na construção civil, especialmente em estruturas metálicas, sendo este material a principal matéria-prima para confecção de estruturas. Entretanto, uma grande desvantagem da utilização do aço carbono é sua baixa resistência à corrosão o que o torna um material suscetível a processos corrosivos. O efeito inibidor do extrato natural de cascas de bergamota (*Citrus reticulata*) frente ao processo corrosivo de aço carbono ASTM A36 foi investigado por meio de ensaios de perda de massa de corpos de prova por imersão em meio corrosivo, conjugados com análises de isotermas de adsorção. Resultados demonstram que o extrato de bergamota apresenta considerável ação inibidora de corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido (HCl 0,1 mol·L⁻¹). O efeito da temperatura foi avaliado, verificando-se que a eficiência de inibição varia consideravelmente com o aumento da temperatura. A maior eficiência de inibição

contra corrosão observada foi de $86 \pm 2\%$ em meio ácido, para uma temperatura de ensaio de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concentração de 40 g/L de extrato de bergamota. Além disso, as isotermas de adsorção mostraram que a o melhor ajuste foi para a isoterma de Langmuir, cujo coeficiente de correlação linear encontrado foi de $0,998$ indicando que o comportamento do extrato obedece a essa isoterma. Assim, os resultados obtidos sugerem que o extrato de bergamota apresenta potencial para ser empregado na proteção contra a corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido.

Palavras-chave: Corrosão; Inibidor Natural; Cascas de Bergamota; *Citrus reticulata*.

ABSTRACT

Carbon steels are widely used in civil construction, especially in metallic structures, this material being the main raw material for making structures. However, a major disadvantage of using carbon steel is its low resistance to corrosion which makes it a material susceptible to corrosive processes. The inhibitory effect of the natural extract of peels of bergamot (*Citrus reticulata*) against the corrosive process of carbon steel ASTM A36 was investigated through mass loss tests of specimens by immersion in corrosive medium, combined with adsorption isotherms analyses. Results demonstrate that the bergamot extract has considerable corrosion inhibiting action on ASTM A36 carbon steel in an acid medium ($\text{HCl } 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). The temperature effect was evaluated, verifying that the inhibition efficiency varies considerably with increasing temperature. The highest corrosion inhibition efficiency observed was $86 \pm 2\%$ in acidic medium, for a test temperature of $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a concentration of 40g/L of bergamot extract. In addition, the adsorption isotherms showed that the best fit was for the Langmuir isotherm, whose linear correlation coefficient found was 0.998 indicating that the behavior of the extract follows the Langmuir isotherm. Thus, the results obtained suggest that the bergamot extract has the potential to be used to protect against corrosion in carbon steel ASTM A36 in an acid medium.

Keywords: Corrosion; Natural Inhibitor; Bergamot peels; *Citrus reticulata*.

1. INTRODUÇÃO

Aços carbono são amplamente empregados na construção civil, especialmente em estruturas metálicas, sendo este material a principal matéria-prima para confecção de estruturas para pavilhões, ginásios, câmaras frias, entre outros, devido à sua ampla disponibilidade no mercado da construção civil e seu baixo custo em comparação a outros materiais. Entretanto, uma grande desvantagem da utilização do aço carbono é sua baixa resistência à corrosão o que o torna um material suscetível a processos corrosivos.

Sabe-se que a corrosão ocorre devido à oxidação do ferro (Fe) que apresenta instabilidade termodinâmica em presença de oxigênio. Segundo Silva *et al.* [1], a reação eletroquímica dos aços carbono (ânodo) com oxigênio e água (cátodo) resulta na formação de uma camada porosa de produtos de corrosão denominada ferrugem. Esses processos corrosivos causam a deterioração das estruturas metálicas. Logo, promover a proteção do aço torna-se essencial.

Entre os diversos métodos de proteção, destacam-se os inibidores de corrosão devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência.

Os inibidores comerciais apresentam em sua composição substâncias inorgânicas que, de acordo com Rani *et al.* [2], possuem elevada eficiência na inibição de corrosão em metais como fosfatos, cromatos, dicromatos, silicatos, boratos, tungstos, entre outros. Entretanto, essas substâncias podem causar danos ao meio ambiente devido sua toxicidade.

Sabendo-se da conscientização de proteção ambiental, uma alternativa ecologicamente correta são os inibidores orgânicos de origem natural. O uso de extratos provenientes de plantas, frutos, sementes, cascas, entre outros, vem sendo estudado por pesquisadores como inibidores naturais devido a sua abundância de matéria-prima, recursos renováveis, baixo custo e resultados satisfatórios no desempenho contra a corrosão de metais.

O estudo da utilização do suco de damasco, por exemplo, foi avaliado por Yaro *et al.* [3], apresentando eficiência de 75% contra corrosão do aço carbono à uma temperatura de 30 °C e em uma solução corrosiva de ácido fosfórico.

Características de inibição da corrosão em aço de extratos de capim-elefante em solução de HCl foram investigadas por Alaneme et.al. [4], que observou uma inibição acima de 95% em temperaturas ambientes.

Extratos aquosos de manga e casca de laranja foram estudados por Rocha et.al.[5], apresentando bons resultados na eficiência contra inibição do aço em solução de HCl.

De modo geral, a complexa composição química dos extratos naturais torna difícil atribuir a ação inibitória contra corrosão à apenas um constituinte ou a grupos específicos. Entretanto, sabe-se que compostos fenólicos, principalmente os flavonoides, possuem características antioxidantes. Nesse contexto, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando extratos naturais que apresentem em sua composição agentes antioxidantes.

Sabendo-se que cascas de bergamota são ricas em vitamina C, ou seja, possuem compostos antioxidantes, a proposta deste trabalho foi avaliar o extrato preparado com casca de bergamota na eficiência da inibição contra corrosão do aço carbono ASTM A36, comumente empregado na construção civil.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos a partir de uma única chapa plana de aço carbono ASTM A36, no formato retangular com dimensões de 40 mm x 20 mm x 2 mm.

A superfície foi preparada por abrasão com lixa d'água com grão 600 e 1200, seguida de desengraxante e secagem com jato de ar. Por fim, a área superficial de todos os corpos de prova foi medida com paquímetro e a massa inicial foi determinada utilizando balança analítica digital devidamente calibrada com 0,0001g de precisão.

A escolha do aço carbono ASTM A36, adquirido comercialmente, deve-se à sua fácil obtenção, baixo custo e amplo emprego na construção civil.

2.2 Preparação do extrato e solução corrosiva

Os extratos foram preparados com as cascas de bergamota previamente secas em estufa com temperatura controlada e, posteriormente, trituradas e armazenadas com o intuito de utilizar o mesmo lote de cascas em todos os ensaios realizados.

As cascas foram colocadas em frascos contendo etanol p.a. (100 ml), conforme mostra a Figura 1, variando-se a quantidade de casca de bergamota no processo de preparação, mantendo-se a mesma medida de solvente para todos os extratos preparados. Por fim, com o intuito de obter um extrato mais concentrado, o solvente foi evaporado até a concentração de 10 ml. As concentrações de casca de bergamota no extrato foram variadas em 2 g/L, 8 g/L, 16 g/L, 24 g/L e 40 g/L.



Figura 1: Extrato de casca de bergamota.

Também foi verificada a influência da temperatura no efeito inibitório. Para tanto, as soluções corrosivas foram avaliadas nas temperaturas de 0 °C, 30 °C, 45 °C e 60 °C.

2.3 Ensaios gravimétricos

O efeito inibidor do extrato de casca de bergamota foi pesquisado através da medição da perda de massa das amostras imersas em solução do meio corrosivo (HCl 0,1 mol•L⁻¹).

Com o intuito de possibilitar a comparação dos resultados, os ensaios foram realizados na presença e na ausência do inibidor, sendo estes últimos, chamados de

“branco”.

Os resultados de perda de massa obtidos foram analisados e a taxa de corrosão (mm.ano^{-1}) foi determinada de acordo com a Equação 1, onde a taxa de corrosão (T_c) é calculada através da variação de massa (Δm), da área exposta (A), da densidade do aço (d) e do tempo de exposição (t).

$$T_c = \frac{8,76.10^4.\Delta m}{A.d.t} \quad (1)$$

A partir da taxa de corrosão pode-se determinar a eficiência do inibidor contra o processo corrosivo das amostras utilizando a Equação 2, onde a eficiência (η) é obtida em função da taxa de corrosão na ausência do inibidor (T_c^0) e da taxa de corrosão na presença do inibidor (T_c).

$$\eta(\%) = \frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0} \times 100 \quad (2)$$

2.4 Isotermas de Adsorção

O processo de inibição da maioria dos inibidores orgânicos, de acordo com Rani et al. [2] e Hackerman [6], ocorre por meio da adsorção, através da formação de um filme adsorvido na superfície metálica que atua como uma barreira compacta, protegendo o metal.

O entendimento do processo de adsorção nas superfícies metálicas é essencial para compreender sua ação inibidora frente à corrosão [7]. De acordo com Nabel et al.[8], a adsorção e a eficiência estão relacionadas com a estrutura química e propriedades físico-químicas do composto como o grupo funcional, estrutura eletrônica da molécula, tamanho e comprimento da molécula, o tipo de ligação química e sua força, a capacidade de interligação, solubilidade ao meio, entre outros.

Uma das formas de determinar as interações entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal, ou seja, o mecanismo de ação de um inibidor de corrosão, se dá através de isotermas de adsorção. Para obter-se o modelo de adsorção do extrato na superfície do metal, é necessário determinar o grau de cobertura (θ). Logo, com o intuito de analisar o processo de adsorção dos compostos presentes no inibidor sobre a superfície metálica das amostras, foram traçadas isotermas de adsorção seguindo os modelos de Langmuir, Temkin e Frumkin.

O grau de cobertura (θ) foi calculado a partir das taxas de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa, conforme demonstra a Equação 3, onde T_c^0 é a taxa de corrosão na ausência do inibidor e T_c é a taxa de corrosão na presença do inibidor.

$$\theta = \frac{(T_c^0 - T_c)}{T_c^0} \times 100 \quad (3)$$

A partir disto, determinou-se a constante de equilíbrio de adsorção (K) em função do grau de cobertura (θ) e da concentração do inibidor (C), conforme a Equação 4, obtendo-se os dados para traçar a isoterma de Langmuir.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = KC \quad (4)$$

A isoterma de Temkin foi determinada pela Equação 5, onde acrescenta-se ao cálculo o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas (g).

$$\log \frac{\theta}{C} = \log K + g\theta \quad (5)$$

Por fim, a isoterma de Frumkin foi obtida aplicando-se os resultados na Equação 6.

$$\log \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \times C \right] = \log K + g\theta \quad (6)$$

3. RESULTADOS

3.1 Ensaios gravimétricos

Os ensaios de perda de massa preliminares foram realizados buscando-se otimizar as condições de preparação do extrato e o tempo de contato das amostras com o meio corrosivo. Observou-se uma elevada eficiência de inibição contra corrosão em comparação com o processo realizado na ausência do extrato de bergamota para a preparação do extrato etanólico com evaporação do solvente.

Este modo de preparação de extrato foi adotado para realização dos demais ensaios, sendo utilizada uma quantidade de 2% (v/v) de extrato nos frascos contendo o inibidor. Com relação ao tempo de contato, a maior eficiência de inibição foi observada após 72 horas de contato, diminuindo em tempos de exposição mais

prolongados. Este fato pode ser atribuído ao processo de adsorção e dessorção da película protetora formada pelo inibidor.

A Figura 2 apresenta as amostras no fim do ensaio, depois de transcorridas 72 horas de contato, para a temperatura de 60 °C e nas concentrações de 8 g/L (frasco nº 2 e 8), 16 g/L (frasco nº 4 e 7), 24 g/L (frasco nº 3 e 5) e na ausência de inibidor (branco) (frasco nº 1 e 6).

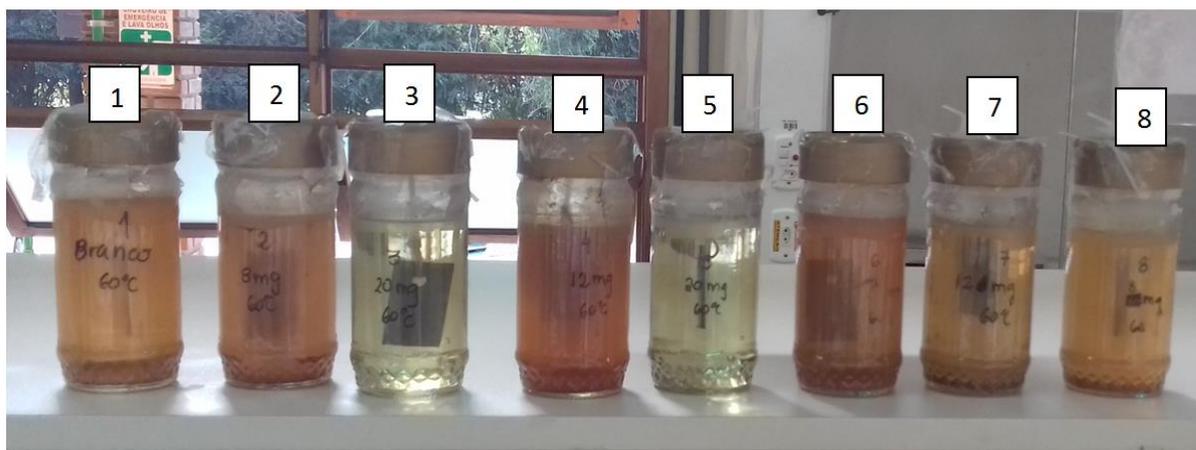


Figura 2: Ensaio gravimétrico, após transcorridas 72 horas.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos, na condição otimizada de preparação de extrato, nas temperaturas de 0 °C, 30 °C, 45 °C e 60 °C, realizados na presença e na ausência de inibidor, com concentração de cascas de bergamota na preparação do extrato variando de 2 g/L, 8 g/L, 16 g/L, 24 g/L e 40 g/L.

Tabela 1: Taxa de corrosão em função da concentração do extrato e da temperatura.

TEMPERATURA	TAXA DE CORROSÃO (MM.ANO ⁻¹)				
	CONCENTRAÇÃO (g/L)				
	2	8	16	24	40
0°C	1,1	0,8	0,7	0,8	0,5
30°C	3,4	2,3	1,3	1	0,6
45°C	4,2	3,8	3,5	3,2	2,4
60°C	4,3	4,0	6,0	4,3	4,0

A partir da taxa de corrosão, determinou-se a eficiência das cascas de bergamota na inibição do processo corrosivo do aço carbono A36, conforme

apresenta a Figura 3.

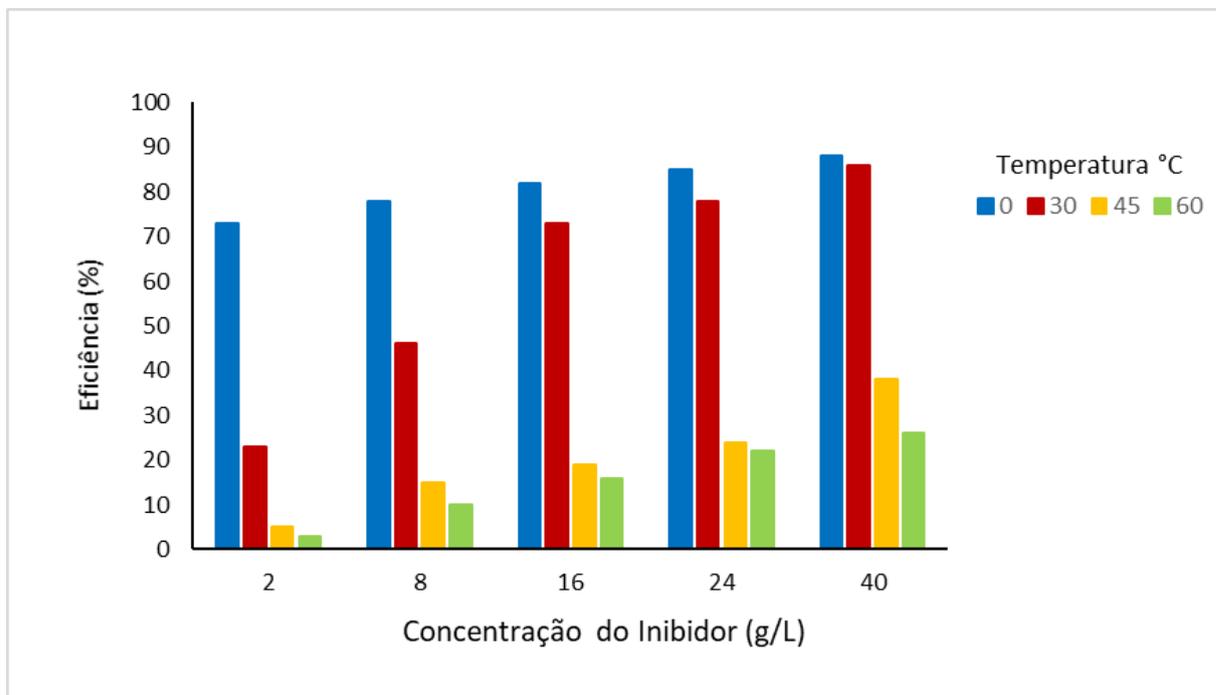


Figura 3: Eficiência do inibidor em função da concentração do extrato e da temperatura do ensaio.

3.2 Isotermas de adsorção

A partir da taxa de corrosão (T_c) obtida através dos ensaios de perda de massa, foi possível determinar o grau de cobertura do extrato em estudo, possibilitando que as isotermas de adsorção de Langmuir, de Temkin e de Frumkin fossem testadas. Os gráficos das Figuras 4, 5 e 6 apresentam as isotermas para cada temperatura ensaiada.

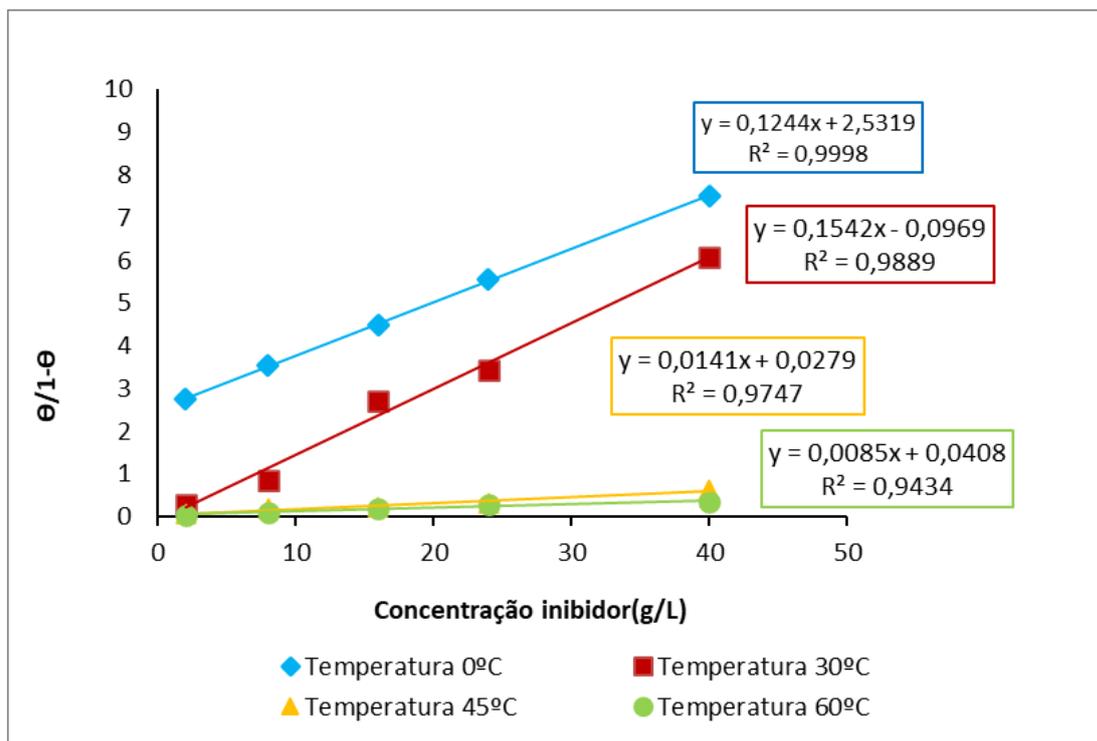


Figura 4: Isotermas de Langmuir.

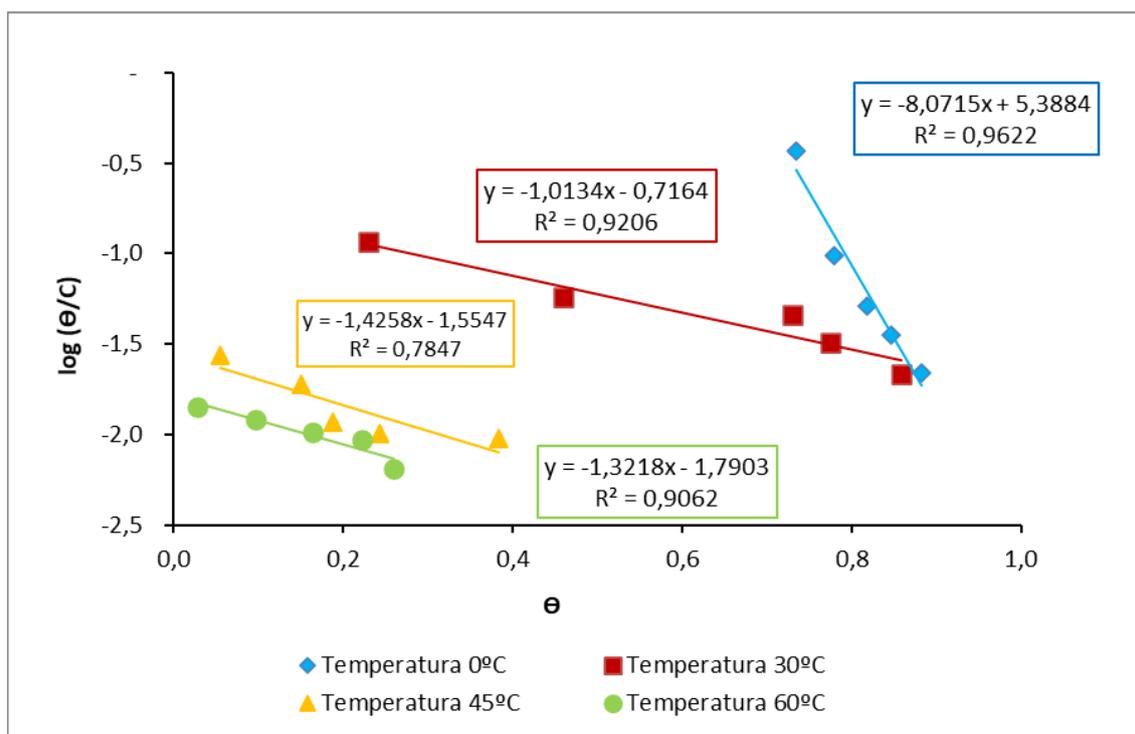


Figura 5: Isotermas de Temkin.

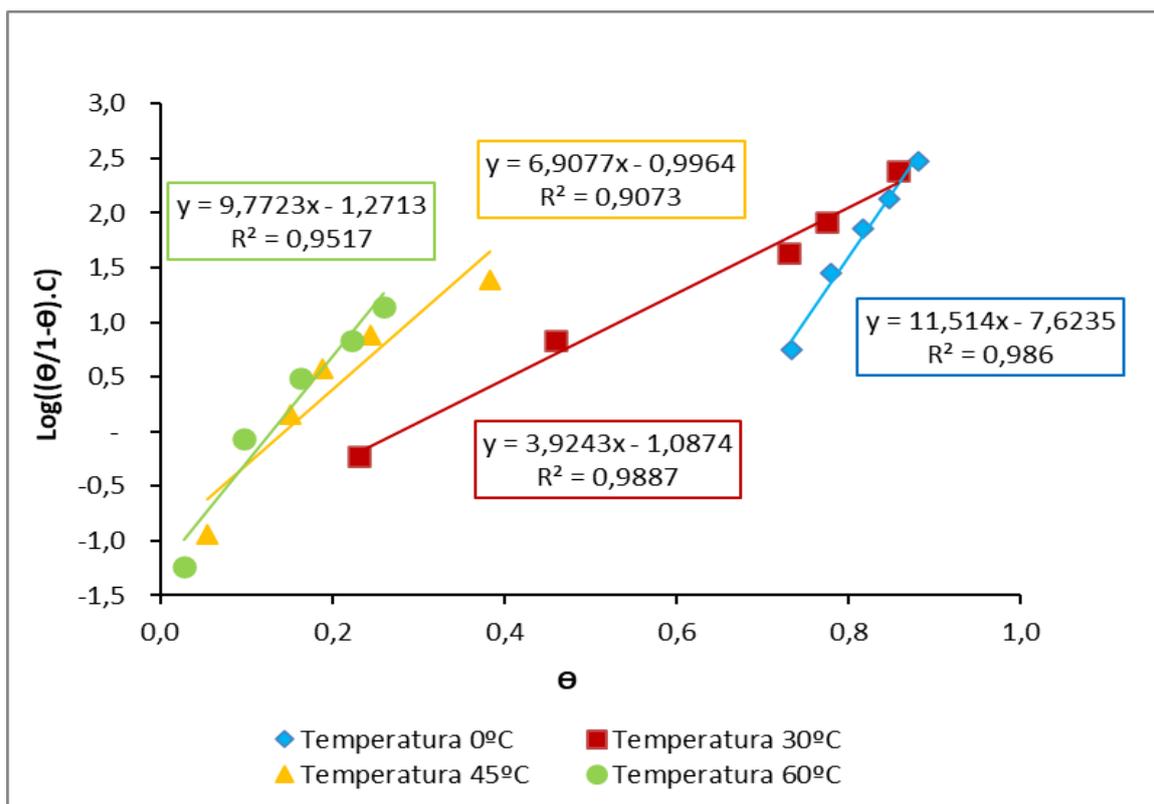


Figura 6: Isotermas de Frumkin.

DISCUSSÃO

Em uma análise visual prévia da Figura 2, observa-se a formação de partículas no fundo dos frascos devido ao processo corrosivo das placas metálicas. Nos frascos contendo maior quantidade de inibidor (frascos 3 e 5), pode ser observada a olho nu uma menor ocorrência desses depósitos sugerindo que houve diminuição do processo corrosivo, demonstrando a eficiência de inibição do extrato em estudo.

Os resultados dos ensaios de perda de massa do aço A36, demonstrados na Tabela 1, comprovam a eficiência do inibidor constatada na análise visual.

Observa-se ainda na Tabela 1, que a taxa de corrosão é menor na temperatura de 0 °C, enquanto que ao aumentar-se a temperatura para 60 °C as taxas aumentam significativamente. Esse fenômeno, segundo Wang *et al.* [9], pode ser atribuído ao fato de que a temperatura elevada não contribui para adsorção das moléculas do inibidor na superfície do metal, impedindo assim, que ocorra a formação

de uma camada protetora contra a corrosão.

Dessa forma, a taxa de desorção das moléculas do extrato é maior que a de adsorção, resultando em um efeito inibitório relativamente baixo, aumentando a taxa de corrosão. Além disso, a razão pela qual a taxa de corrosão aumenta em altas temperaturas pode indicar que temperaturas elevadas destruam o inibidor, tornando-o ineficaz nessas condições.

Analisando os resultados obtidos para eficiência do inibidor, verifica-se que a maior eficiência atingida foi para a temperatura de 0 °C, entretanto, esse resultado pode estar sendo mascarado devido ao efeito retardatório da baixa temperatura na taxa de corrosão, tendo em vista que para todas as concentrações analisadas, na temperatura de 0 °C, o resultado de eficiência obtido foi muito similar, conforme pode ser facilmente visto no gráfico da Figura 3. Nesse sentido, atribui-se a maior eficiência do inibidor de corrosão estudado para a concentração de 40 g/L, na temperatura de 30 °C.

Ainda com relação ao efeito da temperatura na eficiência de inibição do extrato, observa-se que para temperaturas iguais ou superiores à 45 °C a eficiência do inibidor diminui consideravelmente. Conforme descrito anteriormente, este fato pode estar relacionado à baixa taxa de adsorção e uma possível ineficiência do inibidor em altas temperaturas.

Com relação às isotermas de adsorção, ajustando-se os dados dos ensaios nas isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin, os resultados mostraram um melhor ajuste para o gráfico de adsorção de Langmuir (Figura 4), que apresentou um coeficiente de correlação linear relativamente maior que os demais. Dessa forma, a melhor reta é obtida para um coeficiente de correlação linear de 0,9998 indicando que o comportamento de adsorção do extrato de bergamota na superfície do aço ASTM A36 deve seguir a isoterma de Langmuir.

O modelo de Langmuir, proposto em 1916, segundo Atkins [10], está baseado em três hipóteses: a) a adsorção ocorre por monocamada; b) todos os locais de adsorção são equivalentes uns aos outros do ponto de vista energético, ou seja, a superfície é uniforme; c) não existe interação intermolecular entre as partículas adsorvidas.

Deste modo, o resultado obtido sugere que a adsorção do extrato de

bergamota na superfície metálica ocorra em monocamada. Resultados semelhantes foram observados em outras pesquisas utilizando extratos naturais, como é o caso de Anjos et.al [11], Torres et.al [12], Rocha [13], Ekanem [14], Umoren [15], Hussin [16], entre outros.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram que o extrato de bergamota apresenta considerável ação inibidora de corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). As condições dos ensaios foram otimizadas a fim de obter-se a maior eficiência de inibição associada à melhor repetibilidade.

O efeito da temperatura foi avaliado, verificando-se que para altas temperaturas o extrato não possui efeito inibidor satisfatório. Observou-se ainda que a eficiência de inibição varia consideravelmente com o aumento da temperatura.

Em relação à quantidade de casca de bergamota utilizada na preparação do extrato, verificou-se que a eficiência de corrosão aumenta com o aumento da quantidade de casca de bergamota, ou seja, com a maior concentração do extrato.

A maior eficiência de inibição contra corrosão observada foi de $86 \pm 2\%$ em meio ácido, para uma temperatura de ensaio de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e com uma concentração de inibidor de 40 g/L .

As isotermas de adsorção mostraram que a o melhor ajuste foi para a isoterma de Langmuir, cujo coeficiente de correlação linear encontrado foi de 0,998 indicando que o comportamento do extrato obedece a isoterma de Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorra em monocamada protegendo a superfície metálica contra o processo corrosivo.

Por fim, considerando a eficiência comprovada do extrato de bergamota no efeito inibitório da corrosão em aço ASTM A36 e considerando a abundância de matéria-prima e sua fácil obtenção, este extrato pode ser considerado como uma alternativa aos extratos inorgânicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SILVA M. V. F., PEREIRA C.M., CODARO E.N., *et al.*, “Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química”. *Revista Química Nova*, Vol.38, n.2, pp.293-296, 2014.
- [2] RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. “Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview”. *International Journal of Corrosion*, pp. 1-15, 2012.
- [3] APRAEL S. Y., ANEES A. K., RAFAL K. W., “Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid”. *Alexandria Engineering Journal*, Vol.52, Issue 1, pp. 129-135, 2013.
- [4] ALANEME K. K., OLUSEGUN S. J., ALO A. W., “Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution.” *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 55, Issue 2, pp. 1069-1076, 2016.
- [5] ROCHA J.C., GOMESA J. A. C. P., D’ELIAB E., “Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution”. *Materials Research*, vol.17, n.6, pp.1581-1587, 2014.
- [6] HACKERMAN, N., “Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors.” *The Journal of Science and Engineering*, 18, pp. 332t- 337t, 1962.
- [7] A. A. EL-AWADY, B. A. ABD-EL-NABEY AND S. G. AZIZ., “Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain”. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.139, N.8, 1992.
- [8] NABEL, A. N., M. A., YOUSEF, M. A. & TAWFIK, S.M., “Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media.” *Recent Patents on Corrosion Science*, Vol.3 , N.1, pp. 58-68(11), 2013.
- [9] SHULIANG W., BENSONG W., LANLAN Q., *et.al*, “Inhibition Effect of Tangerine Peel Extract on J55 Steel in CO₂-saturated 3.5 wt. % NaCl Solution”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, pp. 11195 – 11211, 2017.
- [10] ATKINS, P.W., “Físico-Química”. v. 3, 7^a ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- [11] ANJOS G. C.; ALMEIDA C. C., MELO D. M. A., *et.al*, “Eficiência de *Anacardium occidentale* Linn em um Sistema Microemulsionado na Inibição a Corrosão de Aço Carbono”. *Rev. Virtual Química*, 5 (4), 760-769, 2013.
- [12] TORRES V. V., CABRAL G.B., SILVA A.C.G., *et.al*, “Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCL 1 mol L⁻¹”. *Rev. Química Nova*, Vol. 39, No. 4, 423-430, 2016.
- [13] ROCHA J.C. “Aplicação de Produtos Naturais como Inibidores de Corrosão em Meio Ácido”. Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 2009
- [14] EKANEM, U.F., UMOREN, S.A., UDOUSORO, I.I., *et al.*, “Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract”. *Journal of Materials Science*, vol. 45, 5558–5566, 2010.

[15] UMOREN A. S., GASEM M. Z., OBOT B.I., "Natural Products for Materials Protection: Inhibition of Mild Steel Corrosion by Date Palm Seed Extracts in Acid Media". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 42, 14855–14865, 2013.

[16] HUSSIN H., KASSIM M. J., "The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl M". *Materials Chemistry and Physics*, Vol.125, Issue 3, pp. 461-468, 2011.

4 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram que o extrato das cascas de bergamota (*Citrus reticulata*) avaliado apresentou considerável ação inibidora de corrosão em aço carbono ASTM A36 em meio ácido (HCl 0,1 mol·L⁻¹).

Conforme demonstrado no artigo “Avaliação de um composto orgânico de origem natural como inibidor contra corrosão em aço carbono ASTM A36”, os extratos foram obtidos de três diferentes formas: hidroalcolóico (50% v/v), etanólico sem evaporação de solvente e etanólico seguido de evaporação do solvente até um volume final conhecido. Para otimizar a extração dos compostos presentes na casca de bergamota, as cascas usadas na preparação do extrato foram postas em contato com o meio de extração por 72 horas. Para os três tipos de extrato analisados, inicialmente foi utilizada uma quantidade pré-determinada de 8 g de casca para 100mL de solvente.

Os resultados demonstraram que o extrato hidroalcolóico apresentou maior eficiência (43% ± 12%), enquanto que, para o extrato etanólico sem evaporação de solvente a eficiência foi menor (30% ± 9%) e extrato etanólico com evaporação de solvente (33% ± 2%). Entretanto, para dar continuidade aos estudos, foi escolhido o extrato preparado em meio etanólico com evaporação de solvente, pois, apesar de não ter apresentado a maior eficiência, este resultou em uma dispersão muito menor dos dados quando comparado às demais formas de preparação. A evaporação do solvente promove a concentração dos compostos inibidores, além de diminuir a proporção relativa de etanol no extrato, o qual pode interferir no processo corrosivo.

Ainda, segundo o artigo “Avaliação de um composto orgânico de origem natural como inibidor contra corrosão em aço carbono ASTM A36”, foi realizado um estudo preliminar para determinar a eficiência do inibidor em meio ácido HCl (0,1 mol·L⁻¹) e em meio salino de NaCl (3,5%). Este estudo mostrou maior eficácia para o ensaio realizado em meio ácido, isso pode ser explicado devido ao fato de substâncias orgânicas atuarem como inibidores de corrosão pela formação de uma barreira constituída por moléculas adsorvidas na superfície do metal. Os grupamentos polares presentes nessas moléculas apresentam caráter aniônico em soluções ácidas, resultando na adsorção em sítios catiônicos da superfície do metal, o que pode

interferir nos processos catódicos da corrosão (RANI et al, 2012, pág. 3). Deste modo, o meio ácido foi selecionado como o mais adequado.

A melhor condição avaliada através dos ensaios de perda de massa atingiu uma eficiência de inibição contra a corrosão de $86 \pm 2\%$ em meio ácido, para o extrato etanólico com evaporação de solvente, para uma temperatura de ensaio de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com uma concentração de inibidor de 40 g/L , e tempo de contato de 72 horas, conforme demonstrado no artigo “Extrato de bergamota (*Citrus Reticulata*) como inibidor natural de corrosão contra o aço”.

As medidas de rugosidade e medidas eletroquímicas confirmaram os estudos de perda de massa realizados, indicando uma excelente propriedade anticorrosiva das cascas de bergamota.

As isotermas de adsorção nas temperaturas, segundo os estudos apresentados no artigo “Extrato de bergamota (*Citrus Reticulata*) como inibidor natural de corrosão contra o aço”, demonstraram que o melhor ajuste foi para a isoterma de Langmuir, cujo coeficiente de correlação linear encontrado foi de 0,998 indicando que o comportamento do extrato obedece a isoterma de Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorra em monocamada protegendo a superfície metálica contra o processo corrosivo.

Considerando que o composto orgânico analisado neste trabalho se trata de um resíduo agroindustrial amplamente disponível na região do Vale do Caí, a sua utilização como inibidor contra a corrosão representa uma possibilidade de agregação de valor a esse resíduo.

Logo, é possível considerar o extrato de bergamota (*Citrus reticulata*) como alternativa ecologicamente correta, aos inibidores inorgânicos convencionais que, de modo geral, são altamente tóxicos.

Deste modo, sugere-se o uso deste inibidor em materiais adquiridos e aguardando processo de fabricação/ liberação de projetos; em estruturas ou peças metálicas confeccionadas aguardando acabamento final; em distribuidores de tubos, vigas laminadas e perfis que possuem material em estoque, entre outros.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de espectroscopia a fim de avaliar com maior clareza a natureza das moléculas adsorvidas; realização de

análises microscópicas para caracterização do filme e avaliação da estabilidade do extrato e do filme em função do tempo.

REFERÊNCIAS

- APRAEL S. Y., ANEES A. K., RAFAL K. W., "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid". Alexandria Engineering Journal, Vol.52, Issue 1, pp. 129-135, 2013.
- ALANEME K. K., OLUSEGUN S. J., ALO A. W., "Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution." Alexandria Engineering Journal, Vol. 55, Issue 2, pp. 1069-1076, 2016.
- FRAUCHES-SANTOS, C. ET AL., "A corrosão e os Agentes Anticorrosivos" [online] Revista Virtual de Química, pp. 294-303. Disponível na Internet via <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v6n2a09.pdf>. Arquivo capturado em 23 de julho de 2019 às 10:00, 2013.
- GENTIL, VICENTE, "Corrosão", 5ª edição, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro, 2007.
- GAYATHRI V.S., K. YAMUNA, D. GNANA PRAKASH, R. KAMESHWARI, R. SUPRAJA, RAMESH MUNUSAMY, THIRUVALAN VENKATESA, "Green Inhibitors: Anti Corrosive Propensity of *Garcinia mangostana* for Aluminum 1100". Solid State Phenomena, 185, pp. 109-112, 2012.
- GOPAL J., SHADMA A, SHANTHI S., RAJIV P., "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". Corrosion Science, Vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- GOPAL J., PRIYANKA D., SHANTHI S., RAJIV P., "Inhibitive Effect of Chlorophytum Borivilianum Root Extract on Mild Steel Corrosion in HCl and H₂SO₄ Solutions". Industrial & Engineering Chemistry Research Vol.52(31) pp. 0673–10681, 2013.
- HACKERMAN, N., "Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors Corrosion". Corrosion, The Journal of Science and Engineering, Vol.18, pp. 332t-337t, 1962.
- HASSANNEJAD H., NOURI A., "Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". Journal of Molecular Liquids, Vol. 254 pp. 377–382, 2018.
- NNANNA L.A., WISDOM J, ESIHE T., DENKORO K.C., OKPARAKU V., UCHENDU K.O., "Inhibitive Effect of *Costus afer* Extracts on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium". International Journal of Engineering and Technologies, Vol.7, pp. 60-67, 2016.
- NWANKWO, M.O., ET AL., "Amaranthus cordatus as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H₂SO₄ and NaCl". Journal of Minerals and Materials Charact. and Engineering, Vol. 2, pp. 194-199, 2014.

PANNONI, Fábio D., Manual de construção em aço: Projeto e durabilidade. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil/ Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2009. Disponível em: <http://www.cbca-acobrasil.org.br/manuais-de-construcao-em-aco.php>. Acesso em 09 de abril de 2017.

ODEWUNMI N.A., UMOREN S.A, GASEM Z.M., “Watermelonwaste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution”. Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol.3, pp. 286–296, 2015.

OGUZIE, EMEKA E., “Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel”. Corrosion Science, Vol.50, pp.2993-2998, 2008.

OKAFOR P.C., EBENSO E.E., EKPE U.J., “Azadirachta Indica Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium”. Int. J. Electrochem. Science, Vol.5, pp.978–993, 2010.

QURAIISHI M.A., SINGH A., SINGH K. VINOD, YADAV K. DILEEP, SINGH K. ASHISH, “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of Murraya koenigii leaves”. Materials Chemistry and Physics, Vol.122, pp.114–122, 2010.

RAJA, PANDIAN B., SETHURAMAN MATHUR G., “Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review”. Materials Letters, Vol.62, pp.113–116, 2008.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J., “Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview”. International Journal of Corrosion, Vol.2012, pp. 1-15, 2012.

ROCHA J.C., GOMESA J. A. C. P., D’ELIAB E., “Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution”. Materials Research, vol.17, n.6, pp.1581-1587, 2014.

SALEH, R.M., A. A. ISMALL & A. A. EL HOSARY, “Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids”. British Corrosion Journal, Vol.17l, pp. 131-135, 2013.

SILVA M. V. F., PEREIRA C.M., CODARO E.N., et al., “Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química”. Revista Química Nova, Vol.38, n.2, pp.293-296, 2014.