

Artigo Científico

## EXTRATO DE ORA-PRO-NOBIS COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

### Ora-pro-nobis extract as corrosion inhibitor

Larissa Dessupoio Fernandes<sup>1</sup>, Sheila Presentin Cardoso<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal do Rio de Janeiro. Rua Coronel Délio Menezes Porto, 1045. Centro.  
CEP: 26530060. Nilópolis, RJ. Brasil.

Submetido em: 25.05.2023; Aceito em: 21.08.2023; Publicado em: 28.08.2023.

\*Autor para correspondência: shepresentin@gmail.com

**Resumo:** A corrosão é um processo espontâneo que ocorre sobre superfícies metálicas, acarretando prejuízos para diversos setores industriais. Os inibidores de corrosão são composições que atuam na proteção de peças metálicas e no retardamento do processo corrosivo, sendo os inibidores de adsorção os mais indicados para o meio ácido. A maioria dos inibidores existentes no mercado são tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente, por isso extratos naturais de origem vegetal passaram a ser testados como inibidores de corrosão ambientalmente seguros. A pesquisa apresentada teve por objetivo avaliar o uso de extratos aquoso e liofilizado da ora-pro-nobis como potencial matéria-prima para a formulação de inibidores de corrosão naturais para o aço carbono P110 em ácido clorídrico 1 mol.L<sup>-1</sup>. A eficiência de inibição dos extratos foram calculadas a partir de ensaios gravimétricos, variando a concentração dos extratos, e de isotermas de adsorção. O extrato aquoso da ora-pro-nobis obteve a maior eficiência de inibição com o uso de uma concentração de 30% v/v, no valor de 87,87%, com o extrato liofilizado tendo a maior eficiência de inibição na concentração de 1 g/L, no valor de 87,55%. A eficiência de inibição do extrato liofilizado aumenta com o tempo do ensaio. Ambos os extratos apresentam potencial para uso como inibidor de corrosão, tendo como base as condições usadas nos ensaios. Dentre as isotermas de adsorção testadas, a isoterma de Frunkin apresentou o maior coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), com a energia livre de adsorção sendo de -20,54 kJ.mol<sup>-1</sup>, indicando que o processo de adsorção do extrato da ora-pro-nobis sobre a superfície metálica é espontâneo e de natureza física.

**Palavras-chave:** Aço carbono; Inibidores verdes; *Pereskia aculeata*; ora-pro-nobis.

**Abstract:** Corrosion is a spontaneous process that occurs on metallic surfaces, causing damage to several industrial sectors. Corrosion inhibitors are compositions that act to protect metal parts and delay the corrosive process, with adsorption inhibitors being indicated for acidic environments. Most inhibitors on the market are toxic to humans and the environment, so natural extracts of plant origin have been tested as environmentally safe corrosion inhibitors. The present research aimed to evaluate the use of aqueous and lyophilized extracts of ora-pro-nobis as a potential raw material for the formulation of natural corrosion inhibitors for P110 carbon steel in 1 mol.L<sup>-1</sup> hydrochloric acid. The inhibition efficiencies of the extracts were calculated from gravimetric tests, varying the concentration of the extracts, and from adsorption isotherms. The aqueous extract of ora-pro-nobis obtained the highest inhibition efficiency with the use of a concentration of 30% v/v, in the value of 87.87%, with the lyophilized extract having the highest inhibition

efficiency at the concentration of 1 g/L, in the value of 87.55%. The inhibition efficiency of the lyophilized extract increases with assay time. Both extracts have potential for use as a corrosion inhibitor, based on the conditions used in the tests. Among the adsorption isotherms tested, the Frunkin isotherm presented the highest coefficient of determination ( $R^2$ ), with the free energy of adsorption being  $-20.54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indicating that the adsorption process of the ora-pro-nobis extract on the metallic surface is spontaneous and physical in nature.

**Keywords:** Carbon steel; Green inhibitor; *Pereskia aculeata*; ora-pro-nobis.

## INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo que causa problemas indesejáveis na sociedade, principalmente nas indústrias, onde pode gerar contaminações, perda de produção, danos a equipamentos e maquinários, além de acidentes em locais de trabalho (GENTIL, 2011). A indústria do petróleo é um dos ramos em que ocorrem processos de corrosão em grande escala, principalmente nas estruturas montadas no oceano que ficam diretamente expostas a meios corrosivos como a água e a atmosfera. Ela também utiliza ácidos na etapa de acidificação da matriz rochosa, com destaque para o ácido clorídrico, cujo objetivo é estimular os poços de petróleo desobstruindo os poros da matriz rochosa, aumentando sua permeabilidade e, conseqüentemente, a produção e o escoamento do fluido (CARDOSO, 2005). Contudo, durante esse processo o ácido provoca corrosão nos dutos e peças metálicas com os quais entra em contato, sendo necessário o uso de métodos de proteção que minimizem ou impeçam a corrosão desses metais. Dentre os métodos de proteção disponíveis destacamos os inibidores de corrosão, que são usados na indústria do petróleo, sendo fundamentais para a preservação da integridade das peças e estruturas metálicas envolvidas em todo o processo de produção (BREGMAN, 1963).

Os inibidores de corrosão indicados para proteção de peças metálicas em meio ácido são os classificados como de adsorção, que formam uma camada sobre a superfície do metal, protegendo-o por impedir ou reduzir seu contato com o meio corrosivo. Apesar do bom desempenho, a maioria dos inibidores de corrosão existentes no mercado possuem algum grau de toxicidade no seu uso, podendo causar danos ambientais, tornando seu uso questionável e desvantajoso.

De modo a atender a necessidade de desenvolver inibidores de corrosão ambientalmente seguros, surgiram os chamados inibidores verdes ou inibidores naturais, que utilizam extratos de produtos naturais de origem vegetal. Estes extratos são estudados para o desenvolvimento de novas formulações de inibidores de corrosão, sendo identificadas diversas vantagens como apresentarem baixa ou nenhuma toxicidade aos seres vivos e meio ambiente, são obtidos por meio de recursos naturais e renováveis, são biodegradáveis e possuem baixo custo de produção (FELIPE *et al.*, 2013).

A ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata*) é uma planta nativa da América Latina utilizada na alimentação por possuir uma considerável quantidade de nutrientes essenciais e, na indústria farmacêutica, para a formulação de nutracêuticos (SILVA, 2017). Estudos evidenciaram que as folhas da ora-pro-nobis são ricas em metabólitos secundários, como esteróides, flavonóides, alcalóides, taninos e compostos fenólicos, concedendo a esta espécie vegetal uma excelente atividade antioxidante (PINTO *et al.*, 2012; SOUZA, 2014), compostos estes identificados em extratos vegetais já testados como inibidores de corrosão.

Sendo assim, visando contribuir para os estudos na área, avaliou-se o uso de extrato aquoso e liofilizado da ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata*) como potencial matéria ativa para a formulação de inibidores de corrosão para o aço carbono P110 em meio ácido.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A corrosão é fenômeno que pode ser descrito como a degradação de um determinado material, metálico ou não, através de um processo químico ou eletroquímico do ambiente em que o material se encontra, aliado ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Os prejuízos e complicações oriundos da corrosão são habituais e ocorrem em diversas áreas industriais, como na indústria naval, petroquímica, construções civis e ferroviárias, mas também em esculturas e monumentos históricos, na odontologia, entre outros (GENTIL, 2011). Vale ressaltar que, aproximadamente, um terço dos problemas e acidentes em plantas industriais estão relacionados diretamente aos processos corrosivos, gerando grande impacto econômico para as indústrias (UMOREN *et al*, 2013). Os impactos econômicos da corrosão gerados nas empresas possuem motivos diversos, como a exigência da troca de peças e estruturas metálicas danificadas, contaminações na linha de produção, perdas de eficiência e rendimento devido às más condições dos maquinários que reduzem sua produtividade, dentre outros (CARDOSO, 2013).

A indústria do petróleo é um exemplo de ramo industrial onde há grande incidência de problemas associados aos processos corrosivos, ocorrendo nas etapas de extração do óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino e também na estocagem dos produtos finais. Dentre os processos existentes, destacamos a etapa de acidificação da matriz rochosa, realizada para estimular a produtividade do poço de petróleo. Nesse processo uma solução ácida, normalmente o ácido clorídrico entre 15 e 28% p/v ou uma mistura ácido clorídrico/fluorídrico, é injetada no poço de petróleo com o objetivo de desobstruir a matriz rochosa. Essa desobstrução facilita a retirada do óleo e aumenta a capacidade produtiva do poço. A utilização destes ácidos, por outro lado, eleva a taxa de corrosão das peças metálicas constituintes da estrutura do poço, sendo necessário o uso de métodos de proteção para atenuar os danos causados pela corrosão (CARDOSO, 2005).

Vários são os métodos de proteção disponíveis como, por exemplo, o uso de tintas, revestimentos metálicos ou poliméricos, inibidores de corrosão, proteção anódica e proteção catódica, dentre outros (GENTIL, 2011). Neste trabalho destacamos os inibidores de corrosão, substâncias que atuam na redução da velocidade das reações anódicas ou catódicas, na redução da velocidade de difusão dos reagentes até a superfície metálica ou na diminuição da resistência elétrica na superfície do metal (ALENCAR *et al.*, 2013). A escolha de um bom inibidor deve conceituar e averiguar pontos importantes, como: custo, disponibilidade, temperatura, concentração, toxicidade e forma de utilização (RAJA & SETHURAMAN, 2008).

Na corrosão em meio ácido os inibidores mais recomendados são os de adsorção e de natureza orgânica (SCHMITT, 1994). Os inibidores de adsorção apresentam compostos orgânicos que possuem em sua estrutura grupos altamente polares e insaturações, cujas moléculas se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, formando uma camada sobre sua superfície (SILVA, 1981). O filme formado reduz ou evita o contato direto da superfície metálica com o meio corrosivo, afetando a velocidade da reação de oxidação e a corrosão do metal (FREIRE, 2005). Apesar de eficientes, a maioria dos inibidores existentes no mercado apresentam toxicidade e bioacumulação no meio ambiente. Desta forma, os chamados inibidores naturais surgem como alternativa a este problema, na busca por inibidores de corrosão não tóxicos, ecologicamente amigáveis e com baixo impacto ambiental (HUDSON, LOONEY & WARNING, 1967).

Os inibidores naturais, também conhecidos como ecológicos ou verdes, são de origem vegetal e normalmente obtidos a partir de extratos de diferentes partes de uma determinada planta. O uso de extratos vegetais é interessante, pois eles são uma fonte rica de compostos químicos naturalmente sintetizados, podendo ser obtido através de processo de extração simples com baixo custo, bem como biodegradável (NNANNA *et al.*, 2016). Em sua maioria, os extratos vegetais são misturas orgânicas ricas em metabólitos secundários que favorecem a inibição da corrosão (FELIPE *et al.*, 2013). O efeito antioxidante dos extratos vegetais tm sido relacionado aos carotenóides, cumarinas, flavonóides, alcalóides, compostos fenólicos, compostos heterocíclicos, taninos e terpenos (ROCHA, 2013).

### A planta ora-pro-nobis

A ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Mill.), também conhecida como trepadeira-limão e groselha-de-barbados (DUARTE & HAYASHI, 2005), é encontrada em quase toda a América latina, desde o sul dos Estados Unidos até o sul do Brasil. É uma planta da família Cactaceae (Figura 1), perene, com características de trepadeira arbustiva semilenhosa, podendo formar ramos longos e com espinhos, alcançando até 10 metros de altura, com folhas suculentas, lanceoladas e não tóxicas (SILVA, 2017).



**Figura 1.** *Pereskia aculeata*. A Ora-pro-nobis. Fonte: Elaboração própria.

A atividade antioxidante da ora-pro-nobis foi estudada, sendo constatado que suas folhas são abundantes na quantidade de metabólitos secundários. Foram verificadas a presença de esteróides, flavonóides, alcalóides, taninos e compostos fenólicos (PINTO *et al.*, 2012, SOUZA, 2014). Plantas, cujos extratos foram testados como potenciais inibidores de corrosão (ROCHA, 2013; FOU DA *et al.*, 2014; OLIVEIRA & CARDOSO, 2014; ASSIS *et al.*, 2015; BARROS *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2018; SANTOS & CARDOSO, 2019), apresentam em sua composição metabólitos secundários que estão presentes na ora-pro-nobis, justificando o interesse pelo estudo dessa planta, tendo em vista seu potencial para também se apresentar como um eficiente inibidor de corrosão.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a eficiência de inibição da corrosão dos extratos da ora-pro-nobis, o meio corrosivo escolhido foi uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , preparada por meio da diluição do HCl 37% P.A. em água destilada. O ácido clorídrico foi escolhido por ser muito utilizado na indústria, em processos que envolvem o desenvolvimento de produtos como, por exemplo, fertilizantes, tintas e produtos de limpeza (TOLENTINO & FOREZI, 2014), além das etapas de limpeza e tratamento de superfícies metálicas (MAGNANI *et al.*, 2002). O metal testado foi o aço carbono P110, usado em processos *offshore* de petróleo e gás, em indústrias, na construção civil e na fabricação de peças e equipamentos.

A técnica empregada para o preparo do extrato aquoso foi a decocção (TORRES, 2008; CALEJA *et al.*, 2017), sendo preparado com folhas frescas de ora-pro-nobis retiradas da planta localizada no horto do Instituto Federal do Rio de Janeiro – *campus* Nilópolis. Para o preparo do extrato foram colocados em um béquer 50 g de folhas frescas picadas em 1 L de água destilada e, baseando-se em Torres (2008), a mistura foi aquecida até a ebulição da água, momento em que se iniciou a contagem de 15 minutos. Após esse tempo, o aquecimento foi desligado, o béquer foi tampado e permaneceu em repouso por mais 30 minutos. Em seguida, realizou-se a filtração do extrato com uma peneira para a retirada das folhas, sendo obtido o extrato aquoso que foi armazenado em vidro âmbar e mantido na geladeira até seu uso nos ensaios gravimétricos ou para ser liofilizado.

O processo de liofilização é uma técnica de sublimação a vácuo, que consiste em remover a água ou qualquer outro solvente de um material congelado. Nesta técnica, o solvente sofre a mudança do estado sólido para o gasoso sem passar pelo líquido. Dessa forma, as propriedades do material são mantidas, sendo obtida uma substância com alto grau de pureza (SOUZA, 2022).

O extrato liofilizado foi obtido a partir do extrato aquoso. Foram colocados 40 mL de extrato aquoso em recipientes plásticos com tampa e devidamente vedados, que foram levados ao freezer por 24 h. Após o congelamento total do extrato os recipientes plásticos foram levados ao liofilizador por um período de três dias consecutivos dentro do aparelho, até a retirada de todo o solvente, sendo obtido após o procedimento, aproximadamente, 0,04g de extrato liofilizado por recipiente usado, sendo então mantidos na geladeira até seu uso nos ensaios gravimétricos.

A eficiência de inibição (EI) do extrato aquoso e do liofilizado foi calculada a partir da taxa de corrosão ( $T_c$ ) do aço carbono, obtida por meio de ensaio gravimétrico (perda de massa), segundo a norma ASTM G1-03 (2017). A eficiência de inibição (EI) do extrato foi calculada a partir das taxas de corrosão obtidas na ausência do inibidor ( $T_{c_0}$ ), também chamado de ensaio em branco, e na presença do inibidor ( $T_{c_1}$ ), conforme a Equação 1.

$$EI = (T_{c_0} - T_{c_1}) / T_{c_0}$$

Equação 1

A perda de massa foi obtida em ensaios isolados contendo dois corpos de prova dos metais, sendo usada a média dos valores encontrados. Nos ensaios gravimétricos os corpos de prova do metal possuíam, aproximadamente, comprimento de 2,4 cm, largura de 1,2 cm, altura de 0,45 cm e orifício central de 0,35 cm. Todos os ensaios ocorreram a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , com o uso de solução de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo o volume da solução presente nos recipientes de ensaio mantido constante e no valor de 150 mL.

Os extratos foram testados com o uso de diferentes concentrações, em ensaio de 2 horas de duração, de modo a identificar a melhor relação entre o custo de obtenção, manuseio do inibidor e o benefício causado por sua adição no meio corrosivo, aliando a melhor eficiência com a menor concentração possível do inibidor.

Foram testadas as isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins, selecionadas por já terem sido avaliadas em trabalhos publicados envolvendo inibidores de corrosão, com o objetivo de obter informações sobre o filme protetor formado sobre a superfície do metal, além de dados termodinâmicos sobre este processo. As isotermas foram traçadas a partir do grau de recobrimento da superfície metálica ( $\theta$ ), que é equivalente a eficiência de inibição (KHALED & HACKERMAN, 2003). Um ponto interessante é que por meio das equações das isotermas testadas é possível identificar o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), permitindo o cálculo da energia livre de adsorção (ASSIS *et al.*, 2015).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da eficiência de inibição (EI) da corrosão do extrato aquoso de ora-pro-nobis iniciou com a análise das taxas de corrosão ( $T_c$ ) dos corpos de prova de aço carbono, obtidas em ensaios gravimétricos de 2 h, na temperatura de 25°C e na presença de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, com o extrato sendo testado nas concentrações de 1%, 5%, 15% e 30% (v/v).

Na ausência do inibidor (ensaio em branco), a taxa de corrosão do aço foi de 14,12 mm.ano<sup>-1</sup>, sendo observada uma significativa redução na taxa de corrosão com a adição de 1% do extrato, para o valor de 3,48 mm.ano<sup>-1</sup>, que representa uma eficiência de inibição de 75,34% (Tabela 1). O aumento na concentração do extrato levou a uma progressiva redução na velocidade do processo corrosivo, com a concentração de 30% apresentado a menor taxa de corrosão, 1,71 mm.ano<sup>-1</sup>, correspondendo a uma eficiência de inibição de 87,87%.

**Tabela 1.** Taxa de corrosão do aço carbono e eficiência de inibição do extrato aquoso com variação de concentração (v/v), em ensaio de 2 h, realizado a 25°C e com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>

Concentração do extrato aquoso	Taxa de Corrosão do aço	Eficiência do inibidor
Branco	14,12 mm.ano <sup>-1</sup>	-----
1%	3,48 mm.ano <sup>-1</sup>	75,34 %
5%	2,44 mm.ano <sup>-1</sup>	82,70 %
15%	1,93 mm.ano <sup>-1</sup>	86,33 %
30%	1,71 mm.ano <sup>-1</sup>	87,87 %

Fonte: Elaboração própria.

A partir da concentração de 5% o extrato aquoso passa a apresentar valores de EI acima de 80%, contudo ela parece tender para uma estabilidade, não havendo grande alteração na eficiência do extrato, mesmo dobrando sua concentração de 15% para 30%, o que pode significar que o processo de adsorção dos metabólitos do extrato sobre a superfície metálica está alcançando um nível de saturação. Após o ponto de saturação, o aumento na concentração do inibidor passa a não interferir na sua eficiência, pois a superfície metálica deixa de apresentar pontos disponíveis para adsorção.

Uma questão interessante para analisar diz respeito ao fato de que foi usado um extrato aquoso, pois sua adição não só agrega ao meio corrosivo compostos de ora-pro-nobis mais também uma significativa fração de água, o que leva a mudança na concentração inicial do ácido, já que o volume final no sistema (solução de HCl + extrato aquoso ou água) permanece fixo em 150 mL.

Sendo assim, é importante identificar qual o papel da diluição do ácido no processo corrosivo, para melhor analisar o efeito da planta testada. Para isso foram realizados ensaios gravimétricos com adição de água, em um percentual em volume similar ao usado com o extrato aquoso, ou seja 1%, 5%, 15% e 30% (v/v), mantidas as demais condições operacionais em ensaios de 2 h e na temperatura de 25°C.

No ensaio em branco, com a concentração do ácido em 1 mol.L<sup>-1</sup>, a taxa de corrosão se mantém em 14,12 mm.ano<sup>-1</sup> (Tabela 2). Contudo, a adição de 1% de água acarreta alteração na concentração do ácido para 0,99 mol/L<sup>-1</sup>, com a taxa de corrosão do aço carbono passando para 3,55 mm.ano<sup>-1</sup>, bem próximo do valor de 3,48 mm.ano<sup>-1</sup> obtido com o uso de 1% do extrato aquoso (Tabela 1). Neste caso, a redução da Tc do aço parece estar mais associada à diluição do ácido do que à presença dos metabólitos do extrato, e apesar de pequena, causa um relativo impacto no meio corrosivo.

**Tabela 2.** Taxa de corrosão do aço carbono mediante adição de água (v/v), em ensaio de 2 h, realizado a 25°C e com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>

Percentual de água	Taxa de Corrosão do aço	Varição da Taxa de Corrosão do aço
Branco	14,12 mm.ano <sup>-1</sup>	-----
1%	3,55 mm.ano <sup>-1</sup>	74,84 %
5%	3,57 mm.ano <sup>-1</sup>	74,67 %
15%	5,26 mm.ano <sup>-1</sup>	62,74 %
30%	7,03 mm.ano <sup>-1</sup>	50,17 %

Fonte: Elaboração própria.

No entanto, o mesmo comportamento não é observado quando se adiciona um volume maior de água, sendo identificado um progressivo aumento nas taxas de corrosão do aço. A adição de 5% de água diminui a concentração do ácido para 0,95 mol.L<sup>-1</sup>, e neste caso a taxa de corrosão possui um valor de 3,57 mm.ano<sup>-1</sup>, bem próximo da observada para a adição de 1% de água. Ao se colocar 15% e 30% de água, a concentração do ácido se altera para, respectivamente, 0,85 mol.L<sup>-1</sup> e 0,70 mol.L<sup>-1</sup>, havendo uma elevação na taxa de corrosão que chega ao valor de 7,03 mm.ano<sup>-1</sup> com a adição de 30% de água. Ou seja, a diluição da concentração do ácido acarreta redução do processo corrosivo, quando comparado ao ensaio em branco, mas essa redução é inversamente proporcional à diluição do ácido.

Os ensaios realizados não permitem avançar nessa discussão, contudo, Luo *et al.* (1998) estudaram a corrosão de aço carbono em soluções ácidas na presença de cloreto de sódio, visando identificar o efeito da concentração de íon cloreto no meio corrosivo, identificando que o ânion, em pH ácido, possui efeito inibidor na dissolução do ferro devido a sua adsorção sobre a superfície metálica. A adsorção do Cl<sup>-</sup> sobre o metal, além de formar uma barreira que o protege da corrosão, dá origem a dipolos orientados na superfície metálica que facilitam a adsorção de compostos orgânicos. Tendo como base as observações desses autores, pode-se considerar que a diluição da solução ácida nos ensaios realizados também reduz a concentração de cloreto no meio, o que pode estar contribuindo para o aumento na taxa de corrosão conforme ocorre a adição de água ao sistema.

Comparando os resultados obtidos a partir da adição da água (Tabela 2) com aqueles referentes ao uso do extrato aquoso da ora-pro-nobis (Tabela 1), percebe-se que as taxas de corrosão do aço carbono diminuem conforme se adiciona concentrações maiores do extrato, ao contrário do que ocorre com a adição da água. Na concentração de 1%, as taxas de corrosão do aço são bem próximas nas duas condições. Porém, a partir do uso de concentrações acima de 5% inicia uma variação nos resultados, que apresentam taxas de corrosão menores com o uso do extrato aquoso. Nesse caso, a presença do extrato influencia positivamente na redução do processo corrosivo, principalmente na concentração de 30%, destacando que no mesmo percentual a adição de água acelera a corrosão. No entanto, o extrato a 30% consegue manter a eficiência de inibição próxima daquela obtida com o uso de 15% do extrato.

Ou seja, a presença do extrato da ora-pro-nobis bloqueia o efeito da adição de água no meio e atua como inibidor do processo corrosivo, deixando claro que a redução na taxa de corrosão do aço se deve à presença do extrato, e não é por conta da diluição do ácido.

Outro ponto de destaque é o fato de que nem sempre é interessante, ou possível, usar um inibidor que promova a diluição do meio corrosivo. Neste caso, o ideal seria trabalhar com o extrato liofilizado, que permitiria analisar a eficiência de metabólitos da ora-pro-nobis como inibidor de corrosão sem a interferência da água. A Tabela 3 apresenta as taxas de corrosão e a eficiência de inibição do extrato liofilizado, usado nas concentrações de 0,25 g/L, 0,5 g/L, 0,75 g/L, 1,0 g/L e 1,25 g/L, em ensaios de 2 h e na temperatura de 25°C.

**Tabela 3.** Taxa de corrosão do aço carbono e eficiência de inibição do extrato liofilizado com variação na concentração (g/L), em ensaio de 2 h, realizado a 25°C e com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>

Concentração do extra- to liofilizado	Taxa de Corrosão do aço	Eficiência do inibidor
<b>Branco</b>	14,12 mm.ano <sup>-1</sup>	-----
<b>0,25 g/L</b>	3,48 mm.ano <sup>-1</sup>	75,31 %
<b>0,5 g/L</b>	3,43 mm.ano <sup>-1</sup>	82,75 %
<b>0,75 g/L</b>	2,40 mm.ano <sup>-1</sup>	82,97 %
<b>1,0 g/L</b>	1,75 mm.ano <sup>-1</sup>	87,55 %
<b>1,25 g/L</b>	1,77 mm.ano <sup>-1</sup>	87,42 %

Fonte: Elaboração própria.

A presença de 0,25 g/L do extrato liofilizado promove uma redução na taxa de corrosão para 3,48 mm.ano<sup>-1</sup>, valor bem abaixo dos 14,12 mm.ano<sup>-1</sup> obtidos na ausência do extrato (ensaio em branco). O aumento na concentração do extrato liofilizado reduz progressivamente a taxa de corrosão do aço, com as concentrações de 1,0 g/L e 1,25 g/L apresentando os melhores valores de, respectivamente 1,75 mm.ano<sup>-1</sup> e 1,77 mm.ano<sup>-1</sup>. A partir do uso 0,5 g/L a eficiência de inibição do extrato liofilizado ultrapassa o valor de 80%, tendendo a uma estabilidade a partir do uso de 1,0 g/L.

Comparando os resultados obtidos com o uso do extrato liofilizado (Tabela 3) com os do extrato aquoso (Tabela 1), percebe-se que nas concentrações usadas as taxas de corrosão do aço e as eficiências de inibição da ora-pro-nobis foram bem próximas. Desta forma, levando em consideração apenas esse aspecto, considera-se que os dois extratos possuem o mesmo potencial de uso como inibidor de corrosão para o aço carbono P110, nas condições operacionais usadas nos ensaios. A seleção pelo melhor extrato para uso dependerá de outros fatores, como a já mencionada diluição do meio corrosivo, os custos adicionais para o processo de liofilização, os custos para armazenar ou transportar os dois extratos, dentre outros.

Ainda trabalhando com o extrato liofilizado, buscamos identificar a influência do tempo do ensaio na eficiência de inibição da corrosão, já que em alguns processos industriais nos quais ele poderia ser utilizado, como na estimulação de poços de petróleo, o fluido ácido permanece no sistema por horas ou dias, e o inibidor deve ser capaz de manter sua eficiência durante esse tempo. Assim, realizamos ensaios gravimétricos com o uso de 1,0 g/L do extrato liofilizado, que consideramos ser o mais indicado aliando a melhor relação custo e benefício, variando o tempo do ensaio em 2 h, 6 h e 12 h, mantendo a temperatura em 25°C.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos, onde se destaca o aumento da taxa de corrosão do ensaio em branco conforme ampliamos o tempo de exposição do metal, que passa de 14,12 mm.ano<sup>-1</sup> para 54,32 mm.ano<sup>-1</sup> de, respectivamente, 2 h para 12 h, revelando a agressividade do meio corrosivo.

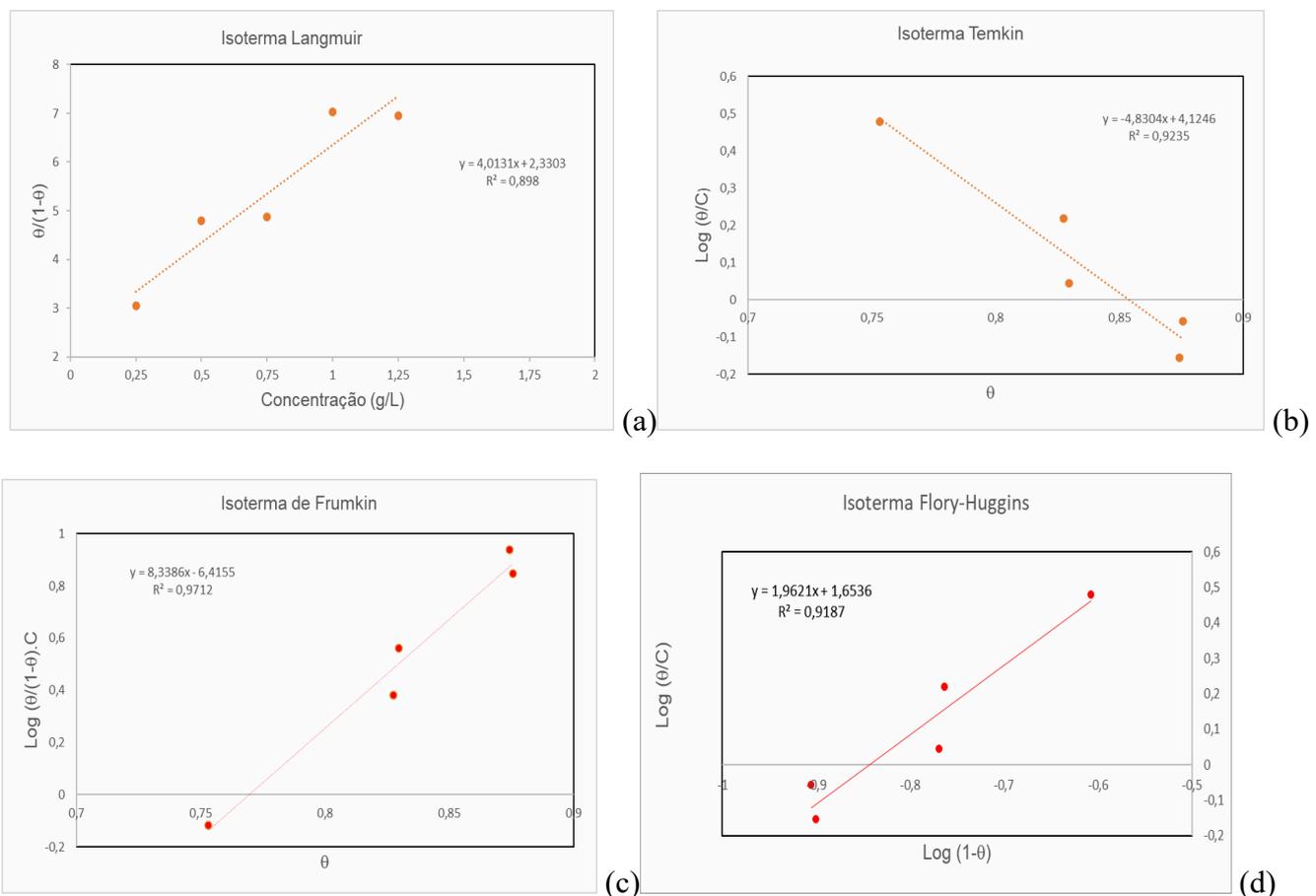
Apesar da taxa de corrosão do aço carbono aumentar quando se amplia o tempo do ensaio, mesmo na presença do extrato liofilizado, essa elevação é muito mais branda do que a identificada no ensaio em branco. Inclusive, observa-se um aumento na eficiência da inibição da corrosão com o uso do extrato, que salta de 87,55 % no ensaio de 2 h para 94,64 % no ensaio de 12 h. Estes dados sugerem que a adsorção do extrato liofilizado sobre a superfície metálica se torna mais eficiente com o tempo, sendo inclusive capaz de minimizar, com bastante sucesso, a progressiva agressividade do meio corrosivo.

**Tabela 4.** Taxa de corrosão do aço carbono ( $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$ ) e eficiência de inibição (%) do extrato, em ensaios com variação de tempo, realizados a  $25^\circ\text{C}$  e com  $\text{HCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Concentração do extrato liofilizado	2 horas		6 horas		12 horas	
	Taxa de corrosão	Eficiência extrato	Taxa de corrosão	Eficiência extrato	Taxa de corrosão	Eficiência extrato
Branco	14,12	-----	32,50	-----	54,32	-----
1g/L	1,75	87,55	1,99	93,87	2,90	94,64

Fonte: Elaboração própria.

Para obter informações sobre o processo de adsorção do extrato liofilizado sobre a superfície do aço carbono, foram traçados gráficos tendo como base as premissas das isotermas de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins (Figura 2).



**Figura 2.** Gráficos das isotermas de Langmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d).

A isoterma de Frumkin foi a que apresentou a melhor correlação para os dados obtidos, revelando o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ), no valor de 0,971, muito embora as demais isotermas também tenham obtido altos valores de  $R^2$ . Os altos valores de  $R^2$  observados para todas as isotermas pode ser interpretado como sendo proveniente da complexidade do processo de adsorção, cujas interações são variadas e envolvem as premissas de mais de uma isoterma.

Seguindo as premissas de cada uma das isotermas testadas, o valor positivo do coeficiente angular da isoterma de Frumkin (8,33), que representa o fator de integração e indica o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas, apontando para a existência de uma interação de atração entre as moléculas adsorvidas, favorece a formação de uma camada homogênea e mais resistente do inibidor sobre a superfície metálica (BAEZA *et al.*, 2003).

Já o valor negativo do coeficiente angular da isoterma de Temkin (-4,83), que também representa o fator de integração, aponta para a existência de uma interação repulsiva entre moléculas do adsorvente, sugerindo que não ocorre a formação de uma dupla camada de inibidor sobre a superfície do aço. O valor do coeficiente angular da isoterma de Flory-Huggins (1,96) indica que a adsorção do inibidor sobre a superfície metálica necessita de uma energia similar a da retirada de duas moléculas de água de superfície metálica, com a ocupação desses dois sítios de adsorção por uma molécula de compostos presentes no extrato (BAEZA *et al.*, 2003).

Tendo como base a constante de equilíbrio de adsorção obtida a partir da isoterma de Langmuir (coeficiente angular da reta) foi possível calcular energia livre de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), no valor de  $-20,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Segundo Atkins (1999), valores em módulo de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  inferiores a  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$  indicam processos de adsorção física, e superiores a  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  envolvem processos de adsorção química. No caso do extrato liofilizado da ora-pro-nobis, o processo de adsorção é espontâneo e de natureza física, com a formação de uma monocamada de metabólitos do extrato sobre a superfície do aço carbono, que se torna melhor estruturada e eficiente com a ampliação do tempo de contato, muito provavelmente por conta da interação atrativa entre as moléculas do inibidor.

## CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a avaliação do extrato aquoso e o liofilizado de ora-pro-nobis, como potencial matéria ativa para o desenvolvimento de um inibidor de corrosão natural, visando a proteção do aço carbono P110 na presença de solução de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . O uso do extrato aquoso da ora-pro-nobis promove redução na taxa de corrosão do aço carbono, com a maior eficiência de inibição sendo obtida com o uso de uma concentração de 30% v/v, no valor de 87,87%. A adição de água no meio corrosivo, na mesma concentração do extrato aquoso, revelou que a eficiência do extrato aquoso da ora-pro-nobis é decorrente da presença de metabólitos secundários da planta, e não da diluição do meio ácido causada pela presença da água no extrato. O extrato liofilizado da ora-pro-nobis promove redução na taxa de corrosão do aço carbono, com a maior eficiência de inibição de corrosão, no valor de 87,55%, sendo obtida com o uso de uma concentração de 1 g/L do extrato. A eficiência de inibição do extrato liofilizado aumenta com o tempo de realização do ensaio, que passa de 87,55 % no ensaio de 2 h para 94,64 % no ensaio de 12 h. Fato importante, já que em condições de uso em processos industriais o contato do metal com o meio ácido é prolongado, envolvendo horas ou dias.

Comparando os valores de eficiência de inibição da corrosão do extrato aquoso com os do extrato liofilizado, observa-se que os dois apresentam valores similares nas condições testadas, e apresentam resultados relevantes que permitem considerá-los como potencial matéria prima ativa na formulação de inibidores de corrosão. A seleção de uso, dentre os dois extratos, deverá levar em consideração outros fatores, como custo de produção, transporte, condições de uso, dentre outros.

Analisando as isotermas de adsorção testadas, o extrato liofilizado apresentou bons resultados de correlação em todas, evidenciando a complexidade do processo de adsorção, com a isoterma de Frunkin apresentando o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sendo este no valor de 0,971. De acordo com as premissas das isotermas testadas ocorre interação lateral atrativa entre as moléculas do adsorbato e o adsorvente, sem a formação de dupla camada do inibidor sobre o metal, com o processo de adsorção de uma molécula de metabólito do inibidor envolvendo a retirada de duas moléculas de água da superfície metálica. A energia livre de adsorção foi calculada em  $-20,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indicando que o processo de adsorção do extrato da ora-pro-nobis sobre a superfície metálica é espontâneo e de natureza física.

As conclusões apresentadas se restringem as condições nas quais os ensaios foram realizados, de modo que para o uso da ora-pro-nobis como matéria ativa na formulação de inibidores de corrosão torna-se necessário seu teste em outras condições como, por exemplo, em temperaturas acima de  $25^\circ\text{C}$ , concentração do ácido maior que a usada, avaliação em outros ácidos e em diferentes aços.

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, MF; OLIVEIRA, LR; GOMES, RD; GOMES, FF; NETO, JA; JÚNIOR, JM. **Extratos de plantas da Caatinga como inibidor de corrosão**. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 2013, Natal. Anais... Natal: Anaq, 2013.
- ASSIS, BVR; MEIRA, FO; PINA, VGSS; ANDRADE, GF; COTRIM, BA; RESENDE, GO; D'ELIA, E; SOUZA, FC. Efeito Inibitório do Extrato de *Piper nigrum* L. sobre a Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido. **Revista Virtual de Química**, 7(5), 1-11, 2015.
- ASTM [Internet]. ASTM; 1996-2022. ASTM G1-03-Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens; [citado 2017 Dec 08]. Disponível em: <https://www.astm.org/g0001-03r17e01.html>.
- ATKINS, PW. Físico-Química. v. 3, 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A; 1999. 297 p.
- BAEZA, H; GUZMÁN, M; ORTEGA, P; VER, L. Corrosion Inhibition of Copper in 0,5M Hydrochloric Acid by 1,3,4-Thiadiazole-2,5-Dithiol. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 48(3), 23-26, 2003.
- BARROS, IB; MOSCOSO, HZL; CUSTODIO, DL; VEIGA JUNIOR, VF; BASTOS, IN. Casca Preciosa (*Aniba canelilla*) como Inibidor de Corrosão do Aço-Carbono. **Revista Virtual de Química**, 7(5), 1743-1755, 2015.
- Bregman, JI. Corrosion Inhibitor. 2 ed. New York: The Macmillan Company; 1963.
- CALEJA, C; BARROS, L; OLIVEIRA, MBPP; SANTOS, BC; FERREIRA, ICFR. Caracterização do perfil fenólico de extratos aquosos de *Matriarca recutita* L. obtidos por decocção. **Revista de Ciências Agrárias**, 40(1), 136-139, 2017.
- CARDOSO, R. Pintura para metais como proteção anticorrosiva: dossiê técnico. Rio de Janeiro: SBRT; 2013. 27 p.
- CARDOSO, SP. Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico [tese] [Rio de Janeiro (RJ)]: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2005. 169 p.
- COSTA, EM da; MARCOLINO, JB; GRASEL, FS LIGABUE, RA. **Aplicação de Tanino do Quebracho como Inibidor Natural da Corrosão em Meios à Alta Pressão de CO<sub>2</sub>**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56., 2016, Belém. Anais... Belém: ABQ, 2016.
- DUARTE, MR; HAYASHI, SS. Estudo anatômico de folha e caule de *Pereskia aculeata* Mill. (Cactaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 15(2), 103-109, 2005.
- FELIPE, MBMC, MACIEL, MAM, MEDEIROS, SRB, SILVA, DR. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, 5(4), 746-758, 2013.
- FOUDA, AS; ELEWADY, GY; SHALABI, K; HABOUBA, S. Anise extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, 3(4), 11210 - 11228, 2014.

- FREIRE, KRR. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto [dissertação] [Curitiba (PR)]: Universidade Federal do Paraná; 2005. 211 p.
- GENTIL V. Corrosão. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A; 2011. 376 p.
- HUDSON, RM; LOONEY, QL; WARNING, CJ. Coal tar base fractions as pickling inhibitors in hydrochloric and sulfuric acid solutions. **British Corrosion Journal**, 2(3), 81-86, 1967.
- KHALED, KF, HACKERMAN, N. Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **Electrochimica Acta**, 48(19), 2715-2723, 2003.
- LUO, H; GUAN, YC; HAN, K N. Corrosion inhibition of mild steel by aniline and alkylamines in acid solutions. **Corrosion**, 54(9), 721-731, 1998.
- MAGNANI, M; FUGIVARA, CS; GARCIA, R; BENEDETTI, AV. Cinética de dissolução da superfície de aço SAE-AISI 1005 em meio ácido. **Eclética Química**, 27(1), 113-124, 2002.
- NNANNA, L; NNANNA, G; NNAKAIFE, J; EKEKWE, N; ETI, P. Aqueous Extracts of *Pentaclethra macrophylla* Bentham Roots as Eco-Friendly Corrosion Inhibition for Mild Steel in 0.5 M KOH Medium. **International Journal of Materials and Chemistry**, 6(1), 12-18, 2016.
- OLIVEIRA, TM; CARDOSO, SP. Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) como inibidor de corrosão de origem vegetal. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, 1/2(6), 1-8, 2014.
- OLIVEIRA, DF; SILVA, CG; CARDOSO, SP. Inibidor de corrosão ambientalmente seguro: avaliando extratos de *Plectranthus barbatus* Andrews. **Research, Society and Development**, 7(12), 1-20, 2018.
- PINTO, CCP; SANTOS, RC; MACHADO, DC; FLORÊNCIO, JR; FAGUNDES, EMS; ANTINARELLI, LMR; COIMBRA, ES; RIBEIRO, A; SCIO, E. Cytotoxic and antioxidant activity of *Pereskia aculeata* Miller. **Pharmacology online**, 3, 63-69, 2012.
- RAJA, PB, SEYHURAMAN, MG. Natural products as corrosion for metals in corrosive media – A review. **Material Letters**, 62, 113-116, 2008.
- ROCHA, JC. Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais [dissertação] [Rio de Janeiro (RJ)]: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2013. 106 p.
- SANTOS, DC; CARDOSO, SP. Extrato do ipê-roxo como inibidor de corrosão para aços em meio ácido. **Research, Society and Development**, 8(2), 1-22, 2019.
- SCHMITT, G. **Inhibition in acid media**. In: A working party report on corrosion inhibitors, European Federation of Corrosion Publications n° 11, chapter 5, Published for The European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, 1994.
- SILVA, DO. Avaliação da toxicidade, citotoxicidade e de características fenológicas e físico-químicas da planta *Pereskia aculeata* [tese] [Pelotas (RS)]: Universidade Federal de Pelotas; 2017. 92p.
- SILVA PF. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálica. Belo Horizonte: Imprensa Universitária UFMG; 1981. 354 p.
- SOUZA, LF. Aspectos fitotécnicos, bromatológicos e componentes bioativos de *Pereskia aculeata*, *Pereskia grandifolia* e *Anredera cordifolia* [dissertação] [Porto Alegre (RS)]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2014. 125 p.
- Souza, LA de. Brasil Escola [Internet]. Liofilização de alimentos. [citado 2022]. Disponível em: <https://brasilestela.uol.com.br/quimica/liofilizacao-alimentos.htm>.
- TICIANELLI, EA; GONZALEZ, ER. Eletroquímica. 1 ed. São Paulo: Edusp–Editora da Universidade de São Paulo; 1998. 118 p.
- TOLENTINO, NMC; FOREZI, LSM. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual de Química**, 6(4), 1130-1138, 2014.
- TORRES, VV. Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020 [dissertação] [Rio de Janeiro (RJ)]: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2008. 154 p.
- UMOREN, SA; GASEM, ZM; OBOT, IB. Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52(42), 14855-14865, 2013.

