



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0902012-8 A2**

(22) Data de Depósito: 08/01/2009  
(43) Data da Publicação: 16/11/2010  
(RPI 2080)



(51) *Int.Cl.:*  
C23F 11/10  
B01D 11/00

(54) Título: **APLICAÇÃO DE EXTRATOS DE CASCAS DE FRUTAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS**

(73) Titular(es): Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ

(72) Inventor(es): Eliane D'Elia, Janaina Cardoso Rocha, Jose Antonio da Cunha Ponciano Gomes

(57) Resumo: APLICAÇÃO DE EXTRATOS DE CASCAS DE FRUTAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS A presente invenção diz respeito à utilização de extratos da casca de frutas como inibidores da corrosão, mais especificamente o uso da casca de frutas como a manga, caju, maracujá e laranja, dentre outras, mais especificamente como inibidores de corrosão para o aço em meio ácido, preferencialmente, o aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, ainda para diversos tipos de aço, metais como cobre e ligas de cobre dentre outros em meios neutro e básico e ao processo de obtenção dos mesmos.



## **APLICAÇÃO DE EXTRATOS DE CASCAS DE FRUTAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS**

### **CAMPO TÉCNICO**

A inovação ora proposta refere-se à utilização de extratos da  
5 casca de frutas como inibidores da corrosão, mais especificamente o uso da  
casca de frutas como a manga, caju, maracujá e laranja, dentre outras, mais  
especificamente como inibidores de corrosão para o aço em meio ácido,  
preferencialmente, o aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e  
ainda para diversos tipos de aço, metais como cobre e ligas de cobre dentre  
10 outros em meios neutro e básico.

### **TÉCNICAS ANTERIORES**

A corrosão é a deterioração de um material devido a sua  
interação com o meio ambiente e representa uma enorme perda econômica,  
sendo estimado o custo total anual da corrosão nas cidades industrializadas  
15 em torno de 4% do produto nacional bruto. Devido ao grande prejuízo  
econômico que pode causar, a corrosão tem sido e continua a ser o assunto de  
estudos extensos, especialmente com o objetivo de sua inibição com um custo  
aceitável, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Uma das  
formas de se combater a corrosão é utilizar inibidores de corrosão. Os  
20 inibidores de corrosão são utilizados nos mais diversos segmentos industriais.  
Atualmente existe uma preocupação ambiental no sentido de minimizar a  
utilização de produtos tóxicos e não compatíveis com meio ambiente, evitando  
assim impactos e passivos ambientais. A busca, portanto, de um inibidor de  
corrosão ambientalmente adequado, que possa reduzir ou eliminar o uso de  
25 solventes tóxicos ou a geração de produtos ou subprodutos, que são nocivos à  
saúde ou ao ambiente, é uma necessidade atual. Esses inibidores são

conhecidos como inibidores naturais, verdes ou ecológicos e vêm sendo pesquisados nos últimos anos.

Os inibidores naturais de corrosão, que são inibidores obtidos a partir de alguns extratos de plantas ou de material biodegradável, acarretam a  
5 redução da dissolução de metais, diminuindo a sua corrosão. Pesquisas realizadas nos últimos anos relatam que muitos vegetais apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante. [1] O uso de inibidores para controle de corrosão de metais e ligas que estão em contato com meios agressivos está aprovado na prática. Os estudos da ação inibidora dos  
10 compostos orgânicos revelaram que especialmente compostos com N, S e O demonstraram eficiente efeito inibidor. [2]

El-Etre *et al.* (2000) estudaram um mel natural, extraído de diferentes tipos de flores específicas da região do Egito, como inibidores de corrosão do aço-carbono usados nas linhas de dutos na indústria do petróleo.  
15 Eles mostraram que os componentes orgânicos, existentes em tal substância natural, apresentavam ação inibidora de corrosão do aço-carbono em água com alta salinidade, água de formação proveniente de jazidas de petróleo, onde se encontram significativas concentrações dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . [3]

A patente US20080163769(A1) de Von Frounhofer *et al.* (2008)  
20 relata a utilização de tabaco como inibidor de corrosão em estruturas de concreto. Segundo eles, a corrosão dos vergalhões de aço causa rachaduras e lascas na superfície do concreto. As principais causas de corrosão no concreto são a penetração de cloreto e a carbonatação. O inibidor mais utilizado em meios contendo cloreto é o nitrito de cálcio, mas novos inibidores são  
25 requeridos devido à alta solubilidade deste em água e a sua toxicidade. A adição de inibidores aumenta o custo do concreto e pode afetar o ambiente. Na invenção em questão o tabaco é usado para proteger o aço embutido no

concreto do ataque corrosivo. Estes tipos de inibidores são de baixo custo, baixo impacto ambiental e protegem o aço de íons agressivos em meio neutro, ácido e alcalino. As partes utilizadas do tabaco foram folhas, talos, raízes e sementes, estes foram secos e triturados e adicionados aos componentes do concreto. Um pó obtido do extrato de tabaco também foi adicionado aos componentes do concreto e testado como inibidor de corrosão. O extrato foi feito colocando-se as partes do tabaco trituradas e secas em água fervente, numa proporção de 60 a 300 g de tabaco para 1000 mL de água por um período de 1 a 24 horas. Solventes apolares podem ser usados antes da extração aquosa para remover os compostos orgânicos mais apolares. O resíduo da celulose do tabaco filtrado pode ser descartado ou usado para outras aplicações tais como fonte para biocombustível, fertilizante, enchimento e etc. O extrato é concentrado para remover o excesso de água por evaporação ou outra técnica de secagem, que pode ser a técnica de evaporação por ar circulante ou estático à temperatura ambiente ou elevada.

[4]

As patentes US5435941 e 6602555 de Von Fraunhofer et al. (1995 e 2003, respectivamente) relata o uso de extratos de tabaco como inibidores de corrosão para minimizar a quantidade de corrosão que ocorre em células de corrosão galvânica que são estabelecidas em zonas de união de metais com diferentes potenciais eletroquímicos. Os resultados mostraram que os extratos de tabaco inibiram a corrosão dessas células de corrosão galvânica em solução de NaCl a 1% mais que a adição de cromato de potássio, comumente usado com inibidor de corrosão. [5]

No Brasil, o processamento de produtos agrícolas para extração de sucos, óleos e molhos para o consumo humano gera uma grande

quantidade de subprodutos oriundos do tratamento industrial, tais como sementes, polpas e cascas. [6]

A quantidade de resíduos (cascas mais sementes) produzidos por toneladas de suco processado é bastante expressiva e, portanto é muito importante que um número cada vez maior de soluções para o aproveitamento dos mesmos sejam propostas, o que somente será possível incentivando-se o desenvolvimento de pesquisas, que ainda são incipientes para o setor. [7]

O Brasil é um dos três maiores produtores mundiais de frutas, com uma produção que supera os 34 milhões de toneladas. Porém, os prejuízos decorrentes dos desperdícios de frutas e hortaliças, encontram-se ao redor de 30 a 40% da produção. [8]

Durante o processamento de suco de frutas, a casca é o principal subproduto. Se não processada, a casca torna-se um resíduo e uma fonte possível de poluição ambiental. De fato, fitoquímicos que contribuem para a saúde (por exemplo: flavonóides, carotenóides e pectina) são abundantes em cascas cítricas. A alta quantidade de flavonóides ocorre na casca. [9]

Dessa forma, a inovação descrita propõe uma nova aplicação para inibidores ecológicos, que com a crescente demanda pelo aproveitamento dos resíduos gerados pela indústria, apresenta alternativas para inibidores que sejam pouco agressivos a natureza, com baixo custo e boa eficiência. Sendo descrita a eficiência inibidora (EI) de extratos de cascas de frutas oriundas da indústria de sucos na dissolução aço-carbono 1020 em meio ácido clorídrico 1 mol. L<sup>-1</sup>. Os extratos aquosos analisados foram de cascas de caju, maracujá, laranja e manga, foram realizados ensaios em diferentes concentrações dos extratos, variando de 100 a 800 ppm dependendo do extrato utilizado, e também ensaios na ausência de inibidor. Os principais constituintes das cascas dessas frutas podem ser observados na tabela 1. O comportamento

eletroquímico de aço-carbono foi investigado por meio de medidas de Impedância Eletroquímica, Curvas de Polarização Anódica e Catódica e ensaios de perda de massa à temperatura ambiente para cada solução.

**TABELA 1: PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS CASCAS**

<b>Cascas</b>	<b>Principais constituintes</b>
Caju	Carotenóides e compostos fenólicos
Maracujá	Flavonóides, alcalóides e pectina
Laranja	Flavonóides, carotenóides e pectina
Manga	Polifenóis, carotenóides, enzimas e fibras

5 Os extratos de cascas de frutas mostraram ser bons inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. O melhor resultado de EI dos extratos, a partir de resistência de polarização, foi obtido para o extrato da casca de laranja, com EI igual a 95% para uma concentração de 400 ppm, podemos ver os diagramas de

10 Impedância do extrato de casca de laranja na figura 2. Os resultados de impedância eletroquímica foram obtidos no potencial de corrosão. O menor resultado de EI dos extratos foi o obtido para a casca de caju, com EI igual a 80% para uma concentração de 800 ppm, podemos ver esse resultado na

15 figura 3. Podemos observar nos diagramas de Impedância Eletroquímica que o aumento da concentração dos extratos acarreta em um aumento da resistência de polarização para todos os extratos analisados.

Com relação ao potencial de corrosão, podemos verificar que os valores não foram deslocados com a adição dos extratos nas Curvas de Polarização Anódica e Catódica. Os resultados das curvas de polarização

20 mostraram inibição significativa tanto na polarização anódica quanto na

catódica na presença de todos os extratos analisados através da diminuição da densidade de corrente, como pode ser visto nas figuras.

Os ensaios de perda de massa para os extratos de cascas de frutas em diferentes tempos confirmaram os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos, mostrando que os extratos de casca de manga, laranja, caju e maracujá são bons inibidores de corrosão. Os resultados de perda de massa para um tempo de imersão de 24 horas mostraram que os extratos apresentaram praticamente a mesma EI, como podemos ver na tabela 3.

10

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

A presente invenção descreve a utilização de extrato de cascas de frutas como inibidores de corrosão, onde as cascas são a matéria-prima para a obtenção de extratos ricos em substâncias antioxidantes.

O processo de obtenção desses extratos iniciou-se com a lavagem das frutas em água corrente, com posterior obtenção de suas cascas, sendo estas secas ao ar e trituradas por meio de um liquidificador.

Os extratos foram obtidos por infusão em água: uma massa de aproximadamente 5 g de casca seca e triturada foi adicionada em um becher contendo 100 mL de água destilada quente recém fervida e deixou-se em repouso, fora de aquecimento, por 30 minutos, agitando-se esporadicamente. Após a extração, foi feita a filtração, este volume foi liofilizado e o extrato obtido foi guardado em dessecador até o momento da análise.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados após a estabilização do potencial, o que ocorreu em aproximadamente 30 minutos.

25

O meio utilizado foi uma solução aquosa naturalmente aerada de ácido clorídrico (Merck) 1 mol L<sup>-1</sup>. Este meio corrosivo é amplamente utilizado na indústria de petróleo, sendo utilizado em banhos de decapagem ácida.

O ácido clorídrico é um dos principais ácidos empregados na limpeza e tratamento de superfície. Além da ação desejada de dissolução dos óxidos de ferro, esses ácidos corroem o metal base com despreendimento de hidrogênio, o que acarreta numerosos inconvenientes. Dessa forma, a indústria dos inibidores de decapagem, cuja ação se baseia essencialmente em fenômenos de adsorção, adquiriu grande dimensão.

#### **DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES PREFERIDAS**

Em uma modalidade da presente invenção é descrita a utilização de extrato da casca de maracujá e caju como inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Esses dois extratos foram obtidos apenas pela extração por infusão, que foi descrita anteriormente.

Em uma segunda modalidade da presente invenção é descrita a utilização de extrato da casca de manga e laranja como inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Esses dois extratos também foram obtidos pela extração por infusão e por uma metodologia diferente, com o intuito de comparar os resultados para determinar um melhor tipo de extração. Esse outro método utilizado para obter o extrato de cascas de frutas foi a extração por gradiente de polaridade (gp), nesta foi utilizado apenas as cascas de manga e laranja que apresentaram os melhores resultados. Para a obtenção dos extratos, utilizou-se certa massa, que foi adicionada a um refil confeccionado para extração a quente em um aparelho tipo soxhlet. Foram realizadas extrações com solventes de polaridade crescente: hexano, acetato de etila e etanol, dentre outros e por último realizou-se a extração em água destilada por infusão. Cada extração com um determinado solvente foi realizada até que a solução do copo do soxhlet ficasse incolor, o que representou um tempo variável para cada extrato. Para cada troca de solvente no aparelho soxhlet, a massa residual, obtida da

extração anterior, foi seca ao ar livre por 24h antes da próxima extração. Após a infusão os extratos foram liofilizados e guardados em dessecador até o momento da análise.

A descrição das modalidades preferidas e os exemplos apresentados a seguir, não devem ser considerados como limitadores ao escopo da presente invenção, pois os ditos extratos de casca de frutas podem ter sua aplicação como inibidores de corrosão, não somente de aço carbono, mas também de outros tipos de aço e de metais como cobre e ligas de cobre dentre outros, em meios neutro e básico.

## 10 EXEMPLOS

### 1. PERDA DE MASSA:

Tabela 2: Ensaios de perda de massa para os extratos de cascas de frutas em diferentes tempos.

Análise	Taxa de corrosão, g/cm <sup>2</sup>		
	1 hora	4 horas	24 horas
Branco	0,002114	0,0078940	0,041800
Casca de Manga	0,0007063	0,0015600	0,001841
Casca de Laranja	0,0002624	0,0005937	0,001969
Casca de Caju	0,0006228	0,0014370	0,003059
Casca de Maracujá	0,0004636	0,0012590	0,001525
Casca de Manga GP	0,0005820	0,0006669	0,001126
Casca de Laranja GP	0,0003567	0,0006881	0,001910

Tabela 3: Eficiência de Inibição para os extratos de cascas de frutas, obtida através dos ensaios de perda de massa.

Análise	Eficiência de Inibição, %		
	1 hora	4 horas	24 horas
Branco	-----	-----	-----
Casca de Manga	67	80	96
Casca de Laranja	88	92	95
Casca de Caju	71	82	93
Casca de Maracujá	78	84	96
Casca de Manga GP	72	92	97
Casca de Laranja GP	83	91	95

15

## **2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS:**

### **2.1 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE MANGA:**

Nos gráficos apresentados nas fig.1(A) e 1(B) estão representados os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de manga em diferentes concentrações.

### **2.2 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE LARANJA:**

Nos gráficos apresentados nas fig.2(A) e 2(B) estão representados os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de laranja em diferentes concentrações.

### **2.3 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE CAJU:**

Nos gráficos apresentados nas fig.3(A) e 3(B) estão representados os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de caju em diferentes concentrações.

### **2.4 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE MARACUJÁ:**

Nos gráficos apresentados nas fig. 4(A) e 4(B) estão representados os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de maracujá em diferentes concentrações.

**2.5 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE MANGA GP:**

Nos gráficos apresentados nas fig.5(A) e 5(B) são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de manga gp em diferentes concentrações.

**2.6 RESULTADOS OBTIDOS COM O EXTRATO DE CASCA DE MARACUJÁ:**

Nos gráficos apresentados nas fig.6(A) e 6(B) são mostrados os os diagramas de impedância eletroquímica (esquerda) e de polarização anódica e catódica (direita), obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do extrato de casca de laranja gp em diferentes concentrações.

### REIVINDICAÇÕES

- 1.- Processo de Obtenção de Extrato de Casca de Frutas caracterizado pela obtenção dos ditos extratos de casca de manga, laranja, caju e maracujá por infusão em água utilizando uma massa de aproximadamente 5 g de casca seca e triturada foi adicionada em um becher contendo 100 mL de água destilada quente recém fervida e deixou-se em repouso, fora de aquecimento, por 30 minutos, agitando-se esporadicamente com posterior filtragem e liofilização do extrato obtido.
- 2.- Processo de Obtenção de Extrato de Casca de Frutas caracterizado pela obtenção preferencial dos ditos extratos de casca de manga e laranja, utilizando certa massa, que foi adicionada a um refil confeccionado para extração a quente em um aparelho tipo soxhlet, sendo realizadas extrações com solventes de polaridade crescente, e por último realizando-se a extração em água destilada por infusão, com posterior filtração e liofilização do extrato obtido.
- 3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por ser a extração com solvente realizada até que a solução do copo do soxhlet fique incolor.
- 4.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por serem os solventes de polaridade crescente, hexano, acetato de etila e etanol, dentre outros.
- 5.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por obter extrato de casca de frutas como manga e laranja, dentre outras.
- 6.- Uso do extrato obtido conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizado pela utilização de extrato de cascas de frutas como inibidores de corrosão de aço em meio ácido.

6- Uso de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela utilização preferencial de extrato de cascas de frutas como manga, caju, maracujá e laranja, dentre outras como inibidores de corrosão de aço em meio ácido.

5 7- Uso de acordo com as reivindicações 5 -6, caracterizado pela utilização preferencial de extrato de casca de frutas como inibidores de corrosão de aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, dentre outros.

8- Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela utilização do dito extrato como inibidores de corrosão de aço, cobre e ligas de cobre, dentre outros.

10

9- Uso de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela utilização do dito extrato como inibidores de corrosão em meio neutro.

10- Uso de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela utilização do dito extrato como inibidores de corrosão em meio básico.

15

**FIGURAS**

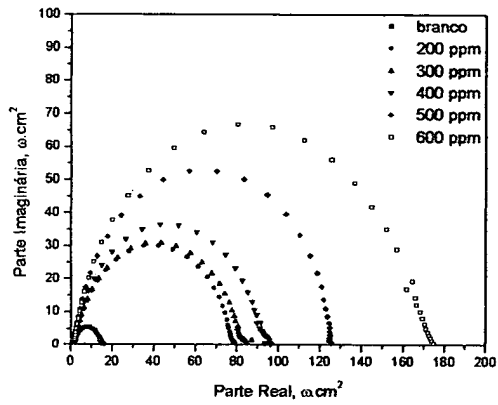


Figura 1(A)

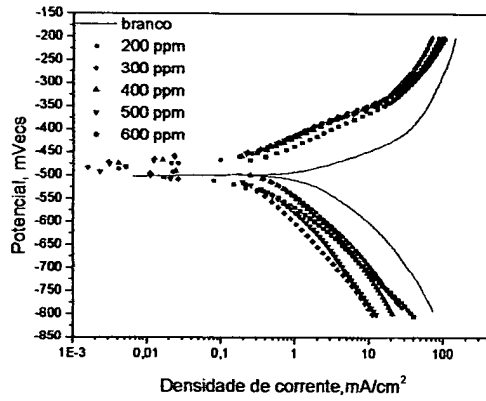


Figura 1(B)

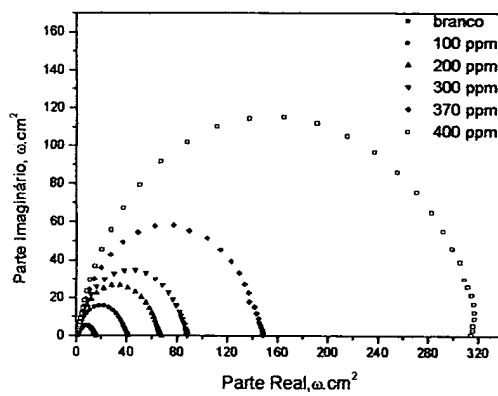


Figura 2(A)

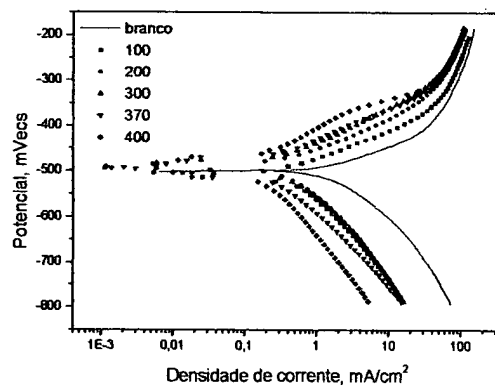


Figura 2(B)

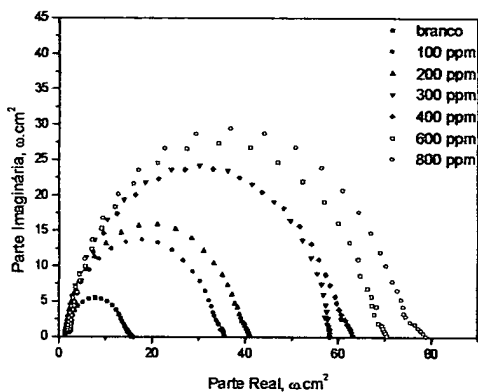


Figura 3(A)

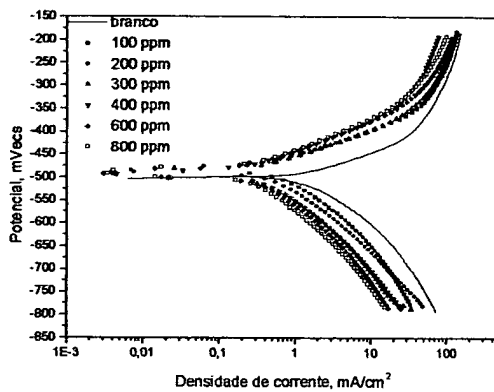


Figura 3(B)

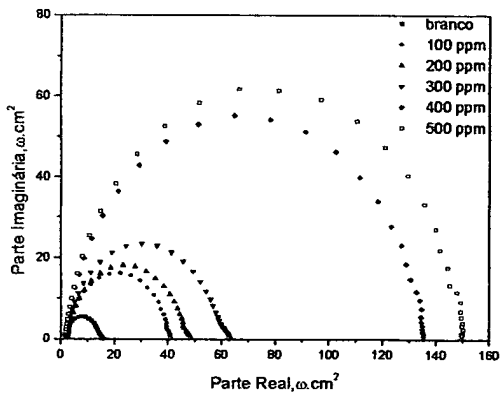


Figura 4(A)

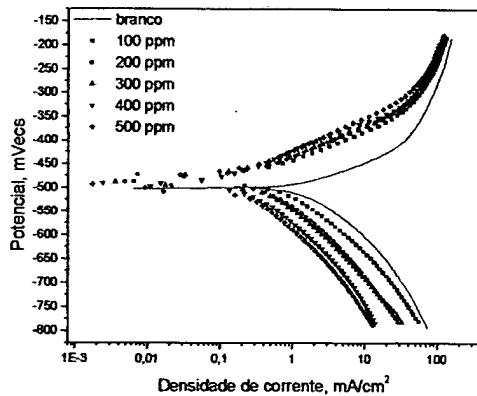


Figura 4(B)

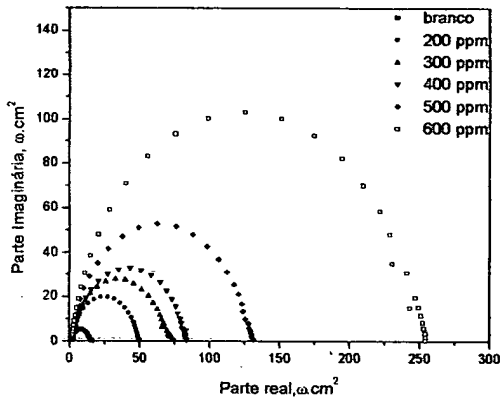


Figura 5(A)

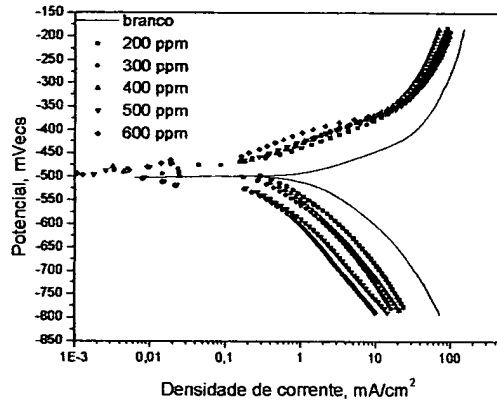


Figura 5(B)

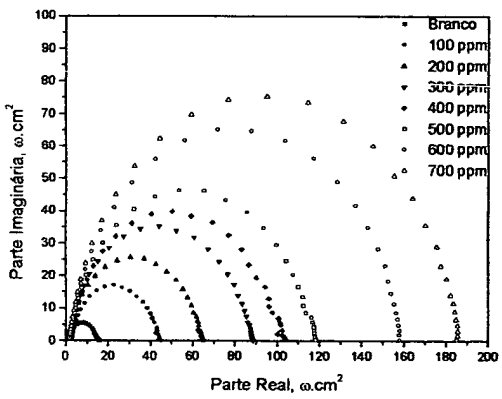


Figura 6(A)

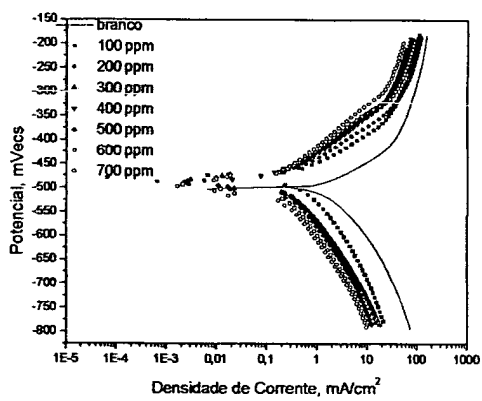


Figura 6(B)

PI0902012-8

**RESUMO****APLICAÇÃO DE EXTRATOS DE CASCAS DE FRUTAS COMO INIBIDORES  
DE CORROSÃO E PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS**

A presente invenção diz respeito à utilização de extratos da casca  
5 de frutas como inibidores da corrosão, mais especificamente o uso da casca de  
frutas como a manga, caju, maracujá e laranja, dentre outras, mais  
especificamente como inibidores de corrosão para o aço em meio ácido,  
preferencialmente, o aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e  
ainda para diversos tipos de aço, metais como cobre e ligas de cobre dentre  
10 outros em meios neutro e básico e ao processo de obtenção dos mesmos.