



## REVISÃO SISTEMÁTICA: ESTUDO DA AÇÃO ANTICORROSIVA DO LIMONENO EXTRAÍDO A PARTIR DA CASCA DA LARANJA (*Citrus sinensis* L.) EM AÇO CARBONO PARA OBTENÇÃO DE UM INIBIDOR DE CORROSÃO

Flávia Gabriele Ferreira Fernandes<sup>1</sup>

Gustavo do Carmo Barros<sup>1</sup>

Nauan Castro Silva<sup>1</sup>

Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros

### RESUMO

Evidências indicam que anticorrosivos sintéticos possuem em sua formulação compostos nocivos à saúde do homem e do meio ambiente. Desse modo, faz-se necessário o estudo e análise de rotas alternativas para produção de um inibidor de corrosão que não cause um problema ambiental tão acentuado quanto o que está na ativa. A presente revisão sistemática discute a possibilidade de um produto capaz de retardar o processo corrosivo a partir de um extrato proveniente de fontes naturais, sendo ele o limoneno extraído da casca da laranja. A priori, foram averiguados artigos acadêmicos buscando evidências na literatura entre 2010 e 2020, consultando as bases de dados Google Scholar e SciELO onde foram analisados 13 testes, que validaram a possibilidade de um inibidor ambientalmente seguro, podendo ser uma alternativa favorável.

**Palavras-chave:** Limoneno. Inibidor de corrosão. Inibidor de corrosão natural.

### ABSTRACT

*Evidence indicates that synthetic anticorrosives contain compounds that are harmful to human health and the environment. Thus, it is necessary to study and analyze alternative routes for the production of a corrosion inhibitor that does not cause an environmental problem as severe as the one currently active. This systematic review discusses the possibility of a product capable of slowing the corrosive process from an extract from natural sources, which is limonene extracted from the orange peel. A priori, academic articles were investigated seeking evidence in the literature between 2010 and 2020, consulting the Google Scholar and SciELO databases where 15 tests were analyzed, which validated the possibility of an environmentally safe inhibitor, which could be a favorable alternative.*

**Keywords:** Limonene. Corrosion inhibitor. Natural corrosion inhibitor.

---

<sup>1</sup> Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina

Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil

\* email@dominio.com

Recebido em: XX/XX/XXXX

Apresentado à banca em: XX/XX/XXXX

## 1 INTRODUÇÃO

Corrosão é um problema crucial em todo o mundo causado por processos eletroquímicos das reações de oxirredução, no qual gera problemas ambientais e afeta principalmente indústrias, acarretando perdas de materiais, elevados custos com a compra de equipamentos anticorrosivos e produtos capazes de desacelerar tal processo químico (INBEC, 2019).

Estudos realizados pela International Zinc Association (IZA) com apoio da USP, avaliou que 4% do Produto Interno bruto (PIB) do Brasil foi consumido pela corrosão, ultrapassando 200 bilhões de reais, tendo o litoral como ambiente mais afetado, sofrendo 150 vezes mais do que a zona rural (AGÊNCIA FIEP, 2019).

Ademais, uma das maneiras possíveis de combater tal processo químico de deterioração metálica é com a utilização de inibidores, pois a presença destes compostos retarda a ação corrosiva, protegendo o meio de interações com o ambiente. (ROCHA, 2013).

Contudo, há estudos nos quais relatam o uso de extratos provenientes de fontes naturais para o desenvolvimento deste produto, como a tese de doutorado da Dr<sup>a</sup> Fabiana Nogueira Grosser (2015), que efetuou pesquisas referentes a inibidores de corrosão orgânicos obtidos de diversas espécies de mentas.

Pesquisas semelhantes a da Dr<sup>a</sup> ganharam destaque por resultarem em testes positivos relacionados à funcionalidade dos inibidores e por serem menos agressivos ao ambiente em contraste com os inibidores sintéticos, que em sua composição química possuem substâncias nocivas à saúde do homem e da natureza (ROCHA, 2013).

Dentre os compostos elegíveis que compõem a formulação de um inibidor natural destaca-se o limoneno, pertencente à família dos terpenos e encontrado em frutas cítricas, sendo funcional por possuir propriedades antioxidantes e baixo custo.

Pensando nos impactos ambientais e os prejuízos causados às empresas, o presente trabalho visa estabelecer uma revisão sistemática da literatura disponível sobre a síntese e aplicação de um produto capaz de inibir a reação corrosiva, sendo produzido a partir do limoneno e aplicado em aço carbono.

## 2 MÉTODO

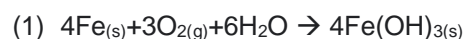
As bases de dados acessadas para o desenvolvimento da revisão sistemática da literatura selecionada foram SciELO e Google Scholar, nas mesmas foram selecionados artigos científicos publicados em português e inglês, tal pesquisa buscou somente papers que foram publicados em um período de quinze anos (2006 a 2021).

Os descritores utilizados para a pesquisa de artigos nas bases foram os seguintes: Limoneno, inibidor de corrosão, inibidor de corrosão natural, inibidor de corrosão em aço carbono. Com a busca identificou-se o número de 41650 artigos, dentre os quais foram selecionados 13 de acordo com o objetivo deste estudo. Num primeiro momento, analisou-se o título e, após, o resumo.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Corrosão do aço carbono

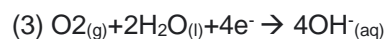
Analisando os metais utilizados na indústria, foi selecionado com base nos resultados apresentados na literatura o aço carbono, sendo vulnerável à corrosão por conta da liberação de elétrons por parte dos íons de ferro, podendo ser observado nas reações abaixo, como descrito por Silva et al., (2015):



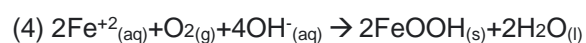
O óxido misto de ferro é exposto ao ar atmosférico e entra em contato com o gás oxigênio e com a água, gerando assim a reação de formação do óxido-hidróxido de ferro misto, representado na reação (1).



Ionização natural do ferro, que ocorre pelo mesmo ser termodinamicamente instável na presença do oxigênio e umidade, ou seja, a presença do gás oxigênio causa a liberação de elétrons da parte do ferro, podendo ser analisado na reação (2).



Os elétrons livres interagem com a água e o oxigênio, e isso gera o íon hidroxila, como é possível ver na reação (3).



Logo conclui-se que o ferro (II) ionizado reage com o oxigênio gasoso, e o íon hidroxila, formando assim óxido-hidróxido de ferro (II) e

água, descritos na reação (4).

### 3.2 Inibidores de corrosão naturais

A iniciativa de solucionar o problema de a maioria dos anticorrosivos ser de origem sintética (consequentemente mais difíceis de se alinhar com uma política ambiental sustentável) não é uma novidade. Callado (2018) teve essa iniciativa, e os submeteu ao seguinte teste: inibir o aço carbono dos efeitos corrosivos do ácido clorídrico utilizando um composto natural e outro sintético, sendo eles respectivamente o extrato de camomila e molibdato de sódio. Os inibidores foram testados em soluções aquosas de ácido clorídrico à temperatura ambiente, sob agitação.

O teste realizado para a obtenção destes resultados foi a análise de perda de massa, nela  $7,0 \text{ g.L}^{-1}$  do Molibdato resultou em uma eficiência de proteção de 74,8%. Quanto ao extrato de camomila, a eficiência atingida foi de 96,9% através da aplicação de  $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ . Assim, tais resultados contrastam o potencial que existe nos inibidores naturais.

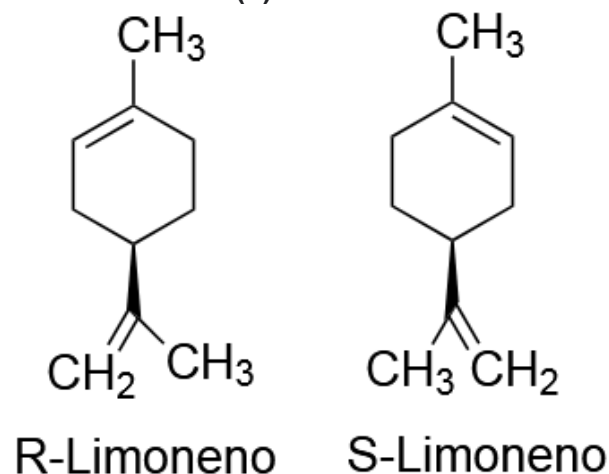
Kodama e Hotsumi (2011), constatando que a maioria dos inibidores do mercado apresenta um elevado índice de toxidez, buscaram na flora brasileira constituintes vegetais capazes de desempenhar o papel de anticorrosivo, contando não apenas com o seu potencial de proteção, mas também visando uma sustentabilidade ambiental e econômica. Em meio ácido ( $\text{HCl } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), suas análises de perda de massa produziram os seguintes resultados: 68% de eficácia à concentração de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  para o uso de romã e 63% à concentração de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  para uva.

Os inibidores de corrosão naturais não são apenas necessários, mas possíveis e aplicáveis, eles possuem um baixo custo atrelado ao fator abundante e renovável que os classifica como um futuro promissor para o que pode ser mais uma das muitas contribuições da química orgânica para a sociedade. Por isso, visando uma alta eficácia e aplicabilidade, o limoneno se apresenta como um ótimo candidato para sanar o problema proposto.

O limoneno, composto de fórmula química  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , é um terpeno cíclico presente em diversas frutas cítricas, como o limão e a laranja, possuindo dois enantiômeros, que são isômeros espaciais opticamente ativos, variando a posição do eteno presente na cadeia, podendo ter isomeria (S) ou (R), como pode ser observado na figura 1, a primeira presente no limão e a segunda um componente da laranja. O (R)-Limoneno, ou (R)-[1-metil-4-(1-metiletenil)cicloexeno], é um dos principais constituintes da laranja (90 a 95%).

Possui propriedades terapêuticas e ação antioxidante, sendo sua principal função organoléptica seu odor característico. (BARROZO et al., 2013)

Figura 1: Estrutura Molecular do (R)-Limoneno e (S)-Limoneno



Fonte: Do próprio autor, 2021

### 3.4 Extração do limoneno

Machado et.al (2018) analisou três alternativas para realizar a extração do limoneno, sendo elas por arraste a vapor, por extração com solventes orgânicos, substituindo o éter de petróleo e o pentano por outras substâncias benignas e a purificação do óleo de laranja comercial. Assim, no primeiro método ele realizou os procedimentos padrão, enquanto na extração com solventes orgânicos houve a substituição dos solventes habituais por outros orgânicos menos perigosos, sendo eles o acetato de etilo, éter dietílico e diclorometano, por apresentarem menor potencial de risco a saúde humana.

Desse modo, analisou-se os resultados obtidos, chegando à conclusão de que o método com menor potencial agressor ao meio ambiente e eficiente seria o de extração por arraste a vapor, tendo em vista a dificuldade da realização da prática e o rendimento obtido.

Além disso, Barrozo (2013) relatou que a extração por arraste a vapor é a alternativa mais viável para extração do composto, sabendo que as substâncias voláteis co-distilam com a água à medida que o vapor é introduzido no sistema, resultando na separação desejada.

Portanto, a utilização deste procedimento como meio viável para extração do limoneno da casca da laranja é comprovada, servindo de referência para práticas com objetivos semelhantes.

### 3.5 Eficácia do limoneno

Quando testado a eficácia do Limoneno, Grosser submeteu os corpos de prova a dois meios distintos, etanólico e aquoso, e posteriormente a 7 testes, sendo eles potenciometria, ensaios potenciodinâmicos, cronoamperometria, curvas de polarização, espectrometria de impedância eletroquímica, análise de perda de massa e avaliação visual através de registros fotográficos.

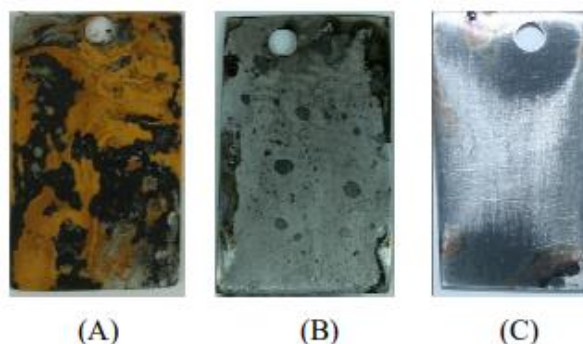
Nos ensaios potenciodinâmicos, que possibilitam o levantamento de informações que dizem respeito aos mecanismos de corrosão, e consistem em controlar externamente o intervalo de potencial entre um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho, observou-se que em meio aquoso a eficiência de proteção foi de 68,3% na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor, ao passo que em meio etanólico o valor foi de 84,4%. Também notável foi o deslocamento do potencial de corrosão para valores próximos a zero.

A cronoamperometria, que consiste no processo de determinação da corrente que flui através do eletrodo de trabalho com relação ao tempo em um determinado potencial constante, onde tal fluxo está relacionado com a graduação das espécies oxidadas ou reduzidas, por sua vez resultou nos seguintes dados: no meio aquoso a carga de oxidação caiu de  $91,6 \text{ mC}$  para  $18,7 \text{ mC}$  quando utilizados  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  do limoneno, o que pode ser traduzido em uma eficácia de 79,6%. Em meio etanólico a atuação do limoneno caracterizou-se pela redução de  $14,5 \text{ mC}$  na ausência de inibidor para  $3,2 \text{ mC}$ , 78% de eficácia também a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Tal redução também aconteceu na utilização de menores concentrações do composto. Para sua realização, primeiramente, o eletrodo foi polarizado no potencial de adsorção ótimo, e depois o potencial do eletrodo foi deslocado para o potencial de oxidação do aço-carbono ( $0,0 \text{ V}$ ) e a corrente foi registrada durante  $600 \text{ s}$ .

Por fim, os testes de perda de massa e avaliação visual constataram o seguinte: após um período de imersão de 24 horas e utilizando variadas concentrações do composto, os percentuais de eficiência de proteção foram de 46,4%, 89,3% e 92,9% para, respectivamente  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de limoneno. Ensaio com tempos maiores também foram realizados, tendo o período como 7 dias; em meio etanólico e em meio aquoso respectivamente 83,3% e 75,5%.

Na Figura 2 estão registrados os corpos de prova: (A) sem a adição de limoneno; (B) adicionados  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  do composto e (C)  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , elucidando a eficácia do inibidor.

**Figura 2: Registro comparativo da utilização do limoneno como inibidor**



Fonte: Grosser, 2015

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão de artigos científicos abordados possibilitou a compreensão e sistematização da proposta de produção referente a um inibidor de corrosão que tivesse por características a capacidade anticorrosiva sem prejudicar o meio ambiente e de baixo custo, a partir de extratos vegetais.

Desse modo, foi comprovado por estudos a utilização do terpeno cíclico limoneno como inibidor com efeitos superiores aos sintéticos tendo em vista os impactos ambientais, resultando em testes positivos à ação corrosiva.

Ademais, elucidou-se os mecanismos que tornam possível a extração do limoneno a partir das cascas de laranja. Assim, se o composto fosse utilizado como o princípio ativo de um produto capaz de retardar o processo corrosivo, ele seria não só ecologicamente correto, como também de fácil produção e que colabora com as indústrias, proporcionando materiais e equipamentos duradouros.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecemos a Deus por ter nos capacitado e sustentado com saúde para elaboração deste trabalho neste período caótico de pandemia.

Agradecemos também aos nossos familiares e amigos que nos apoiaram em momentos difíceis, e mesmo assim acreditaram em nosso potencial e nos deram ânimo para continuar.

Além disso, somos gratos principalmente aos ensinamentos dos professores da ETEC Irmã Agostina, que ministraram aulas com empenho e dedicação, tornando possível a formação de profissionais, destacando nossas professoras de PDTCC Prof.<sup>a</sup> Dra. Aline Ramos e Prof.<sup>a</sup> Thais



Taciano e nosso orientador de TCC Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA SISTEMA FIEP (Federação das Indústrias do Estado do Paraná). **Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados**, 2019. Disponível em: <https://agenciafiiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/> Acesso em: 13 jul. 2021.

ARAÚJO, P. C. S. **Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de extratos do engaço e bagaço provenientes do processo de vinificação em tinto**, 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

BARROZO, A. C. F; SANTOS, D. B. **Extração e Purificação do Limoneno Parte I**, 2013. Cempeqc Unesp. Disponível em: [http://www.cempeqc.iq.unesp.br/Jose\\_Eduardo/BIog2013/Aula\\_13.pdf](http://www.cempeqc.iq.unesp.br/Jose_Eduardo/BIog2013/Aula_13.pdf). Acesso em: 23 nov. 2021.

DE OLIVEIRA FELIX, J.; PACIFICO AQUINO, I. **Casca da Amêndoa do Cacau como Inibidor Natural de Corrosão**, 2018. Tese (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.

FERNANDES, Bruno Campos. **Desenvolvimento histórico da citricultura**. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciências Econômicas) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Letras de Araraquara, 2010.

GROSSER, F. N. **Inibidores orgânicos de corrosão: estudos com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas**, 2015. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

INBEC. **Inibidores de corrosão – Tipos e principais aplicações**, 2019. Disponível em: <https://inbec.com.br/blog/inibidores-corrosao-tipos-principais-aplicacoes>. Acesso em: 13 jul. 2021

JUNIOR, Nazir. **Eco inibidores de corrosão**, 2018. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2018.

KODAMA, Arthur Lucas; HOTSUMI, Tatiane Noda. Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico. **Esc. POLITÉCNICA DA Univ. SÃO PAULO Investig**, 2011.

NUNES, Gisele. **Inibidores de corrosão**, 2014. Departamento de Química - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014.

OGUZIE, E. E. et al. Broad spectrum corrosion inhibition: corrosion and microbial (SRB) growth inhibiting effects of Piper guineense extract. **Journal of materials science**, v. 47, n. 8, p. 3592-3601, 2012. Acesso em: 22 set. 2021.

PIRES, Tânia; RIBEIRO, Maria Gabriela TC; MACHADO, Adélio ASC. Extração do R-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verdura dos processos de extração tradicionais. **Química Nova**, v. 41, p. 355-365, 2018.

PEREIRA, G. E. de S.; FERNANDES, M. R. **Análise de métodos de proteção contra a ação da corrosão na indústria salinera**, 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal Rural do Semiárido. 2019.

ROCHA, J. C.; GOMES, JACP; D'ELIA, Eliane. Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais. **Rio de Janeiro: Instituto Alberto Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2013.

SANTOS, A; CAMPOS, F; SILVA, I; MOURA, K; NASCIMENTO, M. **REVISÃO SISTEMÁTICA: Síntese de partículas magnéticas revestidas com pectina reticulada com íons lantanídeos para recuperação de fosfato de ambientes aquáticos**. 2020. 19 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Técnico em Química) – ETEC Irmã Agostina, São Paulo. 2020.

SILVA, Marcos VF et al. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, p. 293-296, 2015.

SOARES, Renata Braga. Avaliação da resistência à corrosão de aços carbono baixa liga usando a espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de campo. 2013.