

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
QUÍMICA DO PETRÓLEO

Isadora Maria Vicente da Silva

**ESTUDO QUÍMICO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA*: COMPOSIÇÃO VOLÁTIL
E UTILIZAÇÃO EM SISTEMA ANTICORROSIVO**

NATAL/RN
2018

ISADORA MARIA VICENTE DA SILVA

**ESTUDO QUÍMICO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA*: COMPOSIÇÃO VOLÁTIL
E UTILIZAÇÃO EM SISTEMA ANTICORROSIVO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química do Petróleo do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sob orientação da Prof. Dra. Renata Mendonça Araújo e Co-orientação do Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto, como requisito para a conclusão de curso.

NATAL/RN
2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Isadora Maria Vicente da.

Estudo químico de myracrodruon urundeuva: composição volátil e utilização em sistema anticorrosivo / Isadora Maria Vicente da Silva. - 2018.

33f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Natal, 2018.

Orientador: Renata Mendonça Araújo.

Coorientador: Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

1. Inibidor de corrosão - Monografia. 2. Óleo essencial - Monografia. 3. Myracrodruon urundeuva - Monografia. I. Araújo, Renata Mendonça. II. Wanderley Neto, Alcides de Oliveira. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.19

ISADORA MARIA VICENTE DA SILVA

**ESTUDO QUÍMICO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA*: COMPOSIÇÃO VOLÁTIL
E UTILIZAÇÃO EM SISTEMA ANTICORROSIVO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química do Petróleo do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sob orientação da Prof. Dra. Renata Mendonça de Araújo, como requisito para a conclusão de curso.

Orientadora: Prof. Dra. Renata Mendonça Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira

Wanderley Neto

Aprovado em: ___/___/___

Prof. Dra. Renata Mendonça Araújo
Universidade Federal do Rio grande do Norte – UFRN
Orientadora

Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho
Universidade Federal do Rio grande do Norte – UFRN
Membro

Prof. Ms. Rusceli Diego de Araújo
Universidade Federal do Rio grande do Norte – UFRN
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar, proporcionando calma e tranquilidade para a realização deste trabalho.

À Professora Dra. Renata por toda a sua ajuda valiosíssima, seu tempo e empenho em me orientar.

À minha mãe, meu pai, irmãs e meu noivo por estarem presentes em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Alcides por seu auxílio para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Eledir, por toda boa vontade em fazer parte deste trabalho como avaliador.

À Tamires, Fatinha, Taiza e Rusceli por me ajudarem incontáveis vezes.

À Elania por toda sua paciência e ajuda.

RESUMO

Muitos produtos naturais, como óleos essenciais de plantas e extratos oriundos de diferentes componentes das árvores (castas, folhas, galhos e raízes) são produzidos e estudados, na busca constante por novas fontes e/ou insumos para suprir as diversas necessidades da indústria química. *Myracrodruon urundeuva*, ou popularmente conhecida como aroeira, é uma espécie abundante na região nordeste do Brasil e já se destaca há muitos anos com aplicações em tratamentos de doenças dermatológicas e como agente cicatrizante natural. Levando em consideração os diversos estudos dos extratos e óleo essenciais de *Myracrodruon urundeuva*, que buscam conhecer os componentes químicos ativos dessa espécie, este trabalho relata a extração via hidrodestilação do óleo essencial de *Myracrodruon urundeuva*, sua análise química via CG/EM, que mostrou a presença majoritária de terpenos (monoterpenos e sesquiterpenos). A utilização do óleo essencial em um sistema anticorrosivo, para observação do potencial de inibição à corrosão, juntamente com o óleo de mamona saponificado (OMS), que a partir de análises eletroquímicas (curvas de polarização) mostrou o óleo essencial de *Myracrodruon urundeuva* com eficiência de inibição à corrosão (EI%) de 35,5%.

Palavras- Chave: *Myracrodruon urundeuva*; óleo essencial; inibidor de corrosão.

ABSTRACT

Many natural products, such as essential oils from plants and extracts from different tree components (castes, leaves, branches and roots) are produced and studied in the constant search for new sources and inputs to supply the chemical industry demand. Well known as aroeira, *Myracrodruon urundeuva* is an abundant specie in the northeast of Brazil and has been used in dermatological disease treatments as a natural healing agent. This study reports the extraction of *Myracrodruon urundeuva* essential oil (through hydrodistillation), its chemical analysis (GC/MS), which showed the majority presence of terpene compounds (monoterpenes and sesquiterpenes). And the use of *Myracrodruon urundeuva* essential oil in an anticorrosive system to observe its inhibition potential of corrosion together with the saponified castor oil (OMS), which based on electrochemical analysis (polarization curves), the essential oil appears to have corrosion inhibition efficiency (EI%) of 35.5%.

Key-words: *Myracrodruon urundeuva*; essential oil; corrosion inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Myracrodruon urundeuva</i> da localidade de Araruna-PB.....	12
Figura 2 - Exemplos de terpenos constituintes de óleos essenciais.....	14
Figura 3 - Extração de óleo essencial pelo método da hidrodestilação	15
Figura 4 - Estruturas de micelas.....	16
Figura 5 - Fluxograma da metodologia do trabalho.....	20
Figura 6 - Cromatograma óleo essencial de aroeira.....	21
Figura 7 – Curvas de polarização.....	27
Figura 8 - Sistema OMS e sistema OMS-OA.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento do óleo essencial de aroeira.....	21
Tabela 2 - Componentes do óleo essencial de aroeira.....	22
Tabela 3 - Espetros de massas e estruturas dos componentes do óleo de aroeira.....	22
Tabela 4 - Análise da eficiência de inibição (<i>EI%</i>).....	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	<i>MYRACRODRUON URUNDEUVA</i>	13
3.2	ÓLEOS ESSENCIAIS	14
3.2.1	Obtenção de óleos essenciais	15
3.3	TENSOATIVOS.....	16
3.4	CORROSÃO E INIBIDORES	17
4	METODOLOGIA	19
4.1	COLETA DAS FOLHAS DE <i>MYRACRODRUON URUNDEUVA</i>	19
4.2	OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	19
4.3	PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO (OMS) E ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO COM O ÓLEO ESSENCIAL DA AROERA (OMS-OA)	19
4.4	ANÁLISE CG/EM.....	20
4.5	4.5 EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO PELO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR.....	20
4.6	QUADRO RESUMO.....	21
5	RESULTADOS	22
5.1	RENDIMENTO DO ÓLEO.....	22
5.2	ANÁLISE CG/EM DO ÓLEO ESSENCIAL DE AROEIRA	22
5.3	ANÁLISE DO ÓLEO DE AROEIRA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO POR CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	27
6	CONCLUSÕES	30
7	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais possuem vasta aplicação industrial, destacando-se nas indústrias cosmética de alimentos, perfumaria e de medicamentos. São comercializados na sua forma bruta ou beneficiada, fornecendo substâncias purificadas, como o limoneno, citral, citronelal, eugenol, mentol e safrol. Seus usos mais comuns são como aromas, fragrâncias, fixadores de fragrâncias ou ainda em composições farmacêuticas. A principal matéria-prima empregada na sua produção são flores, folhas, cascas, rizomas e frutos (SILVA-SANTOS et al., 2006).

Na busca por produtos com relevância biotecnológica, torna-se promissor o estudo da composição química dos óleos de plantas nativas, como a *Myracrodruon urundeuva*. Popularmente conhecida como aroeira, essa espécie é amplamente encontrada em algumas regiões do Brasil e utilizada para finalidades diversas.

Myracrodruon urundeuva é nativa do cerrado e da caatinga, podendo ser amplamente encontrada na região nordeste do país. Essa espécie é utilizada para diversos fins madeireiros e não madeireiros, como o popular uso medicinal no tratamento de doenças ligadas à pele.

Estudos da corrosão de metais mostram a eficiência de compostos orgânicos de fonte natural, como inibidores não tóxicos ao meio ambiente, conhecidos como inibidores verdes. Extratos de plantas, como romã (constituída principalmente por ácido elágico e ácido tânico), folhas de eucalipto, e até o extrato da borra de café mostraram eficiência no processo de inibição a corrosão. Tensioativos como óleo de coco saponificado e óleo de mamona saponificado (OMS) também são alvos de estudos relacionados à corrosão (GUEDES, 1992). Esses compostos orgânicos naturais funcionam como filmes protetores do metal, que adsorvidos em sua superfície, promovem a resistência do material aos efeitos corrosivos (GUEDES, 1992).

A importância do estudo químico dos óleos essenciais e a descoberta de novas fontes não agressivas ao meio ambiente atuantes em processos importantes industrialmente na inibição da corrosão, direcionaram a realização desse estudo da análise química do óleo essencial das folhas de *Myracrodruon urundeuva* via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). A análise comparativa de dois sistemas anticorrosivos: o óleo de mamona saponificado (OMS) em meio corrosivo de NaCl 0,1 mol/L e o óleo de mamona saponificado com adição do óleo essencial de aroeira (OMS-OA) em meio corrosivo de NaCl 0,1 mol/L. A eficiência dos sistemas como inibidores de corrosão foi analisada a partir da técnica eletroquímica de polarização linear.

2 OBJETIVO

Esta pesquisa objetiva o estudo químico de *Myracrodruon urundeuva* a partir da extração do óleo essencial das folhas, via hidrodestilação, sua caracterização através do uso da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) e, também, a utilização do óleo em um sistema anticorrosivo contendo óleo de mamona saponificado (OMS).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MYRACRODRUON URUNDEUVA

Myracrodruon urundeuva (aroeira) é um tipo arbóreo que pertence à família Anacardiaceae. Apresentando distribuição natural limitada a América do Sul, essa espécie pode ser encontrada naturalmente desde o Ceará até a Argentina e Paraguai, sendo comum em formações vegetais de caatinga, cerrado e floresta pluvial (LORENZI & MATOS, 2002).

A família Anacardiaceae apresenta uma vasta quantidade de espécies no Brasil, sendo essas de grande importância econômica, produtoras de frutos e óleos essenciais. Muitos estudos fitoquímicos são realizados e revelam atividades das espécies, como a antimicrobiana e fitotóxica (CORREIA et al., 2006). No entanto, nem 7% das espécies arbóreas conhecidas desta família possuem estudos fitoquímicos, de atividades biológicas (CORREIA et al., 2006) ou de demais funcionalidades dos componentes de seus óleos essenciais.

Devido a suas propriedades químicas, biológicas e à presença de grandes quantidades de taninos em sua casca, a aroeira tem sido muito explorada na indústria de couros e medicina popular no tratamento de doenças dermatológicas e como cicatrizante natural (SOUZA et al., 2007), além de ser usada para fins madeireiros.

Em estudo foi apresentado que o óleo essencial das folhas de aroeira de uma espécimen selvagem apresentou como constituinte majoritário o sesquiterpeno trans-cariofileno, em contrapartida a análise do óleo essencial de mudas cultivadas da planta, mostraram o monoterpeneo δ -3-careno como o principal constituinte (FLAG, 1993).

Estudos com o extrato das folhas e cascas de aroeira mostraram que os constituintes majoritários da aroeira são: o ácido gálico, o galato de etila e o galato de metila. De forma menos abundante foi identificado o ácido protocatecuico e ácido clorogênico (SOUZA, et al., 2007).

Figura 1: *Myracrodruon urundeuva* da localidade de Araruna-PB



Fonte: CHAGAS, 2015

3.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

Óleos essenciais são misturas complexas de metabólitos secundários voláteis, contendo até mais de 100 componentes responsáveis pelo aroma das plantas. Podem ser produzidos nos diversos órgãos das plantas e, mesmo com caráter lipofílico, são quimicamente diferentes dos óleos fixos, que são constituídos principalmente por triacilglicerídeos (MONTANARI, 2010). Os óleos essenciais são encontrados nas partes aéreas (folhas e ramos finos), cascas, troncos, raízes, frutos, flores, sementes e resinas (ZOGHBI et al. 1998b).

Grande parte dos metabólitos secundários é oriundo dos vegetais superiores, que se encarregam da defesa natural da planta (RÊGO JUNIOR et al., 2011). Compostos fenólicos, terpenóides e alcaloides são os constituintes dos metabólitos secundários em plantas medicinais (EID et al., 2012).

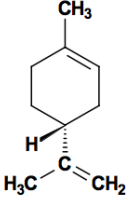
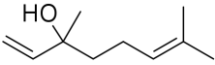
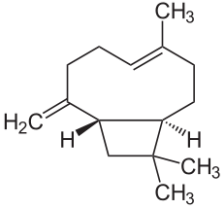
A grande variedade de óleos essenciais possuem um ou dois componentes majoritários que lhes conferem seus odores característicos, mas apesar disso, podem ser encontrados muitos outros compostos minoritários. Os constituintes dos óleos essenciais estão incluídos praticamente apenas em duas classes de compostos, os terpenos e os fenilpropanóides. Os mais abundantes são os terpenos, enquanto os principais responsáveis pelos odor e sabor dos óleos são os fenilpropanóides (LOBO E LOURENÇO, 2007).

A maioria dos óleos essenciais comercializados é analisada quimicamente via separação por cromatografia gasosa e sua composição química acessada, por meio da espectrometria de massas. A identificação dos compostos é feita por meio da comparação dos espectros de massas da amostra com os existentes no banco de dados do equipamento e também pelos índices de retenção relativos (ADAMS, 1995).

Os terpenos são um grupo extenso de compostos naturais onde se encontram grande parte dos constituintes das plantas. Seus componentes são formados por unidades isoprênicas.

Assim tem-se os hemiterpenos, com cinco carbonos; monoterpenos, com 10 carbonos; sesquiterpenos, com 15 carbonos; diterpenos, com 20 carbonos; triterpenos, com 30 carbonos; tetraterpenos, com 40 carbonos; e politerpenos ou poli-isoprenóides, com inúmeras unidades de cinco carbonos. Comumente encontrados nos óleos voláteis estão os monoterpenos e sesquiterpenos. Os fenilpropanóides são constituídos de um anel aromático de seis carbonos com uma cadeia lateral de três carbonos. O anel aromático pode estar substituído e a cadeia lateral sempre contém uma dupla ligação, contendo também um grupo funcional oxigenado eventualmente (MONTANARI, 2010). A figura 2 apresenta exemplos de terpenos constituintes de alguns óleos essenciais:

Figura 2: Exemplos de terpenos constituintes de óleos essenciais

	<p>Limoneno (monoterpeno) – Encontrado em frutas (principalmente nas cítricas) e vegetais.</p>
	<p>Linalol (monoterpeno) - Usado na indústria cosmética como fixador de fragrância.</p>
	<p>Cariofileno (sesquiterpeno) - Um dos constituintes do óleo essencial de cravo da Índia.</p>

Fonte: autor

No decorrer dos anos, devido à preocupação relacionada ao uso de substâncias potencialmente prejudiciais à saúde (como aditivos sintéticos na alimentação), o ascendente interesse dos consumidores em ingredientes de fontes naturais vem alavancando os estudos dos componentes e o uso dos óleos essenciais das plantas como fonte de substâncias de aplicações industriais (REISCHE et al., 1998).

3.2.1 Obtenção de óleos essenciais

Para o processo de extração dos óleos essenciais podem ser empregados variados métodos, como a hidrodestilação, maceração, extração por solvente, enfleuragem, gases supercríticos e micro-ondas. O método de maior aplicação é o de hidrodestilação que se divide em duas técnicas: arraste a vapor e coação (SANTOS et al. 1998). O método aplicado também pode variar com a aplicação do óleo na indústria. Além do produto sofrer variações em quantidade, qualidade e composição, de acordo com o clima, solo, órgão da planta, idade e estágio do ciclo vegetativo (MASOTTI et al., 2003). A figura 3 apresenta um sistema de hidrodestilação com aparelho Clevenger.

Figura 3: Extração de óleo essencial pelo método da hidrodestilação



Fonte: autor

De modo geral, o método mais usado é da hidrodestilação, que requer maior número de etapas de manipulação por parte do operador, em função da coleta do óleo ser feita continuamente, pois na maioria das vezes, o processo de extração é conduzido em sistemas de operação em circuito aberto (COMUNICADO TECNICO, 2004).

3.3 TENSOATIVOS

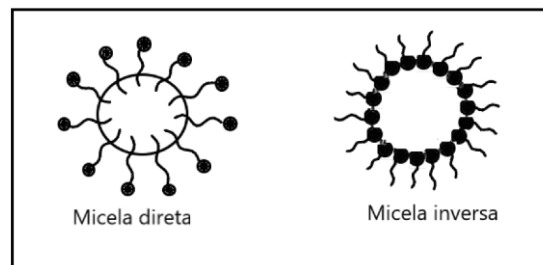
Tensoativos são moléculas constituídas por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica) (DALTIM, 2011). São compostos de origem naturais ou sintéticos e possuem ampla utilização industrial, atuando como emulsificantes, agentes farmacêuticos, lubrificantes, cosméticos e inibidores de corrosão dentre outras utilizações (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza de seu grupo hidrofílico. Aqueles que em solução aquosa se ionizam apresentando carga positiva na região polar da molécula são chamados de catiônicos; os que apresentam carga negativa ao se ionizarem são chamados aniônicos; os conhecidos como anfóteros podem atuar como catiônicos ou aniônicos,

dependendo do pH da solução onde se encontram; e os não iônicos são aqueles que não formam íons em meio aquoso (DALTIM, 2011).

Uma das principais propriedades das moléculas de tensoativo é sua capacidade de formação de agregados termodinamicamente estáveis, chamados de micelas, que podem ser diretas ou inversas. Quando o sistema apresenta o óleo como fase dispersa e a água como fase contínua (O/A) denominam-se micelas diretas. As micelas inversas ocorrem quando a fase o óleo é predominante (fase contínua) e a água do sistema é a fase dispersa (A/O). A figura 4 apresenta a estrutura de micelas diretas e inversas.

Figura 4: Estruturas de micelas



Fonte: autor

3.4 CORROSÃO E INIBIDORES

O fenômeno da corrosão pode ser definido como a degradação de materiais metálicos ou não metálicos causadas devido a ações químicas ou eletroquímicas do ambiente onde o material se encontra (ALMEIDA, 2012). A corrosão dos metais está relacionada a variados meios como, a corrosão em meio aquoso, oxidação em ambientes quentes e corrosão em ambientes orgânicos, porém, o que mais se destaca é o meio aquoso, que gera a corrosão eletroquímica (WOLYNEC, 2003). A corrosão pode ocorrer de variadas formas, dependendo do ambiente e/ou do material em questão. A determinação do tipo de corrosão é de grande importância para a explicação do processo corrosivo ocorrido e para a busca por uma possível solução. As diferentes formas de corrosão podem ser classificadas a partir da maneira de ataque ou de como a superfície reage aos oxidantes. Algumas delas são: corrosão morfológica, corrosão mecânica e corrosão localizada (GENTIL, 2011).

Na busca por solucionar os problemas relacionados à corrosão, vários estudos de compostos químicos atuantes como inibidores vem sendo desenvolvidos. Tais compostos atuam

na superfície metálica (que se encontra em meio corrosivo) e ao serem inseridos neste ambiente, os inibidores podem dificultar e reduzir a velocidade de reações anódicas, catódicas ou ambas (ELACHOURI et al, 1996; HELENE, 1986). Os inibidores de corrosão são de grande importância para diversos segmentos da indústria, como, a construção civil, minerodutos, autopeças e mais significativamente na indústria do petróleo e gás (DILLON, 1997).

Considerando a importância que os inibidores de corrosão exercem na indústria e a crescente busca por produtos menos tóxicos ao ambiente, diversas pesquisas relacionadas a inibidores menos agressivos vem sendo desenvolvidas. Inibidores orgânicos, como compostos de extratos de plantas que apresentam muitos alcalóides ou terpenóides, compostos fenólicos e biomoléculas, como lipídeos e proteínas, mostram eficiência atuando no processo de inibição à corrosão (RAJA e SETHURAMAN, 2008). Assim, a eficiência dos inibidores orgânicos depende de sua composição química e conseqüentemente da interação gerada entre eles e o material metálico.

Almeida (2012) mostrou em seu estudo a eficiência de um sistema microemulsionado utilizando um tensoativo verde (óleo de coco saponificado) como inibidor de corrosão, juntamente com o extrato metanólico de *Ixora coccinea* Linn. Seus resultados mostraram um poder de inibição à corrosão com eficiência de 95,32%.

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA DAS FOLHAS DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA*

As folhas frescas de *Myracrodruon Urundeuva* foram coletadas, no estado do Rio Grande do Norte, no município de São José do Mipibu. A identificação foi realizada por comparação com a exsicata (No. 48904) depositada no Herbário Prisco Bezerra (EAC) do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

4.2 OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

O material coletado foi devidamente higienizado, foram retiradas partes indesejadas (galhos e folhas secas), para em seguida ser pesado e direcionado para o processo de hidrodestilação. O total de folhas utilizados foi de 927,7g.

Para a realização da hidrodestilação, a massa total de folhas foi dividido em três partes, para facilitar o processo. Foram procedidos três processos de hidrodestilação, utilizando-se em cada um, uma média de 309,2g de folhas e 2L de água destilada.

Foi utilizado um balão de destilação de fundo redondo de capacidade de 5L devidamente acoplado a um aparelho Clevenger. A mistura foi aquecida em uma manta, com regulador de temperatura, durante aproximadamente 2 horas de processo de extração do óleo. Ao final do processo, o óleo das três hidrodestilações foi coletado, reunido em um único frasco e armazenado sob refrigeração.

4.3 PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO (OMS 10^{-1} mol/L) E ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO COM O ÓLEO ESSENCIAL DA AROERA (OMS-OA)

O OMS utilizado foi oriundo do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN, sendo produto do processo de saponificação do óleo de mamona. Para a preparação do sistema OMS 10^{-1} mol/L utilizando-se 8g do óleo de mamona saponificado (equivalente a 3,2% de massa total do sistema) e 250 mL da solução corrosiva de NaCl 0,1 mol/L. Para a preparação do sistema OMS-OA foi adicionado 0,04g óleo de aroeira (equivalente a 0,05% de massa total do sistema) em 80mL do sistema inicial OMS 10^{-1} mol/L.

4.4 ANÁLISE CG/EM

Para a análise CG/EM foi utilizado um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Focus GC. A coluna utilizada foi a NST-5MS com as dimensões de 30 m x 0,25 mm x 10 µm. As condições de análise no equipamento foram: volume de injeção 1.0 µL; fluxo do gás de arraste de 1,5 mL/min, temperatura do injetor de 250 °C; a temperatura da interface foi de 300 °C e da fonte de ionização foi de 250 °C; ionização por elétrons utilizando energia de 70 eV para fragmentação e modo de aquisição como varredura de compostos com m/z entre 35 e 500. O tempo de início da aquisição de dados foi de 3,5 minutos. O gradiente de temperatura teve início com a manutenção do forno a 80°C durante 5 minutos. A temperatura foi elevada a uma taxa de 5 °C/min até 260°C, em seguida a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C/min até 280 °C quando a temperatura foi mantida constante por mais 5 minutos. A identificação dos compostos foi realizada através da comparação do espectro obtido com os bancos de dados das bibliotecas NIST08s.LIB.

4.5 EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO PELO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Essa análise foi realizada no potenciostato/galvanostato PGSTAT302 da Autolab, no modo de controle de potencial (potenciostato). Tal controle é exercido entre os eletrodos de trabalho (aço-carbono API 5L X42, com área de 1 cm², suportado em resina epoxi) e de referência (prata/cloreto de prata, na concentração de 3,5M), presentes em uma célula eletroquímica, sendo gerenciado pelo programa General Purpose Electrochemical System v4.9 da Eco Chemie B.V.Esse. O programa entrega como resultado as curvas de polarização, que representam o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente de corrosão medida no equipamento (ROBERTO et al., 2013; WANDERLEY NETO et al., 2012).

Os ensaios foram realizados numa célula eletroquímica clássica com o contra-eletrodo de platina. Antecedendo a análise de uma amostra, o eletrodo de trabalho era polido e aferiu-se seu potencial de circuito aberto durante 15 minutos. Fez-se então uma varredura linear em torno do potencial obtido em ± 0,3V com velocidade de varredura de 0,01V/s. A eficiência de inibição à corrosão (MOURA et al., 2009) foi calculada através da equação 1:

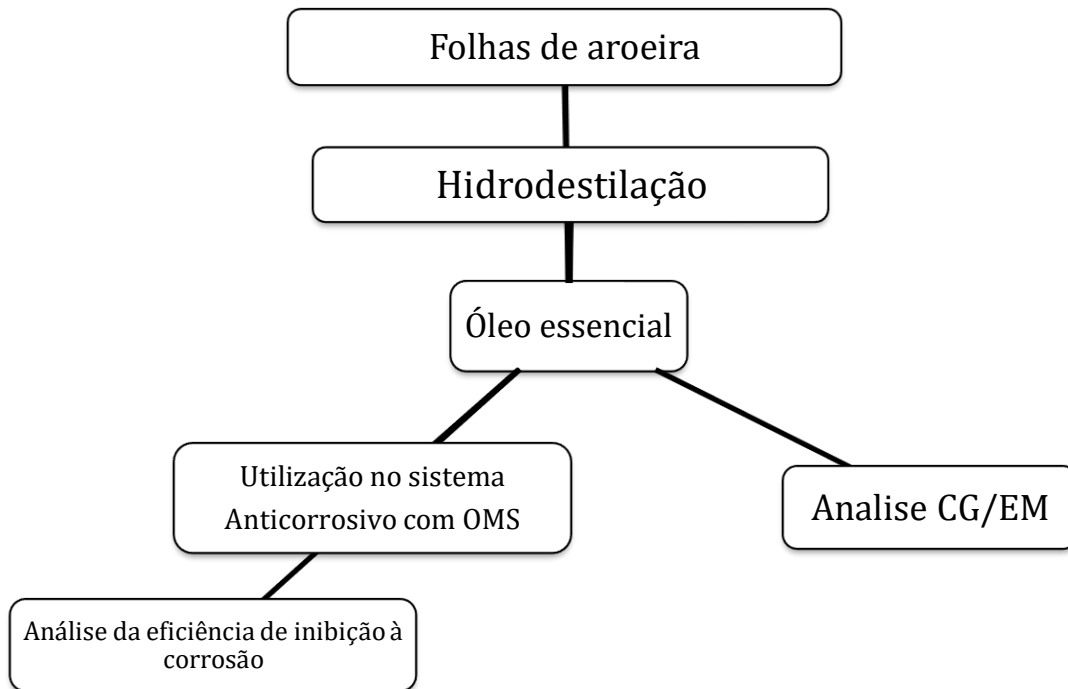
$$EI\% = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,I}}{I_{corr,0}} \right) * 100 \quad (1)$$

onde $I_{corr,0}$ e $I_{corr,1}$ representam as correntes de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente.

4.6 QUADRO RESUMO

A figura 5 apresenta um fluxograma com todos os processos procedidos na metodologia desse trabalho:

Figura 5: Fluxograma da metodologia do trabalho



Fonte: autor

5 RESULTADOS

5.1 RENDIMENTO DO ÓLEO

O cálculo do rendimento do óleo essencial foi realizado a partir da razão entre o volume total (mL) de óleo obtido, pela massa (g) das folhas de *Myracrodruon Urundeuva* utilizadas na hidrodestilação, multiplicada por cem. (ZENEBO et al. 2008). A tabela 1 apresenta os dados de rendimento da amostra.

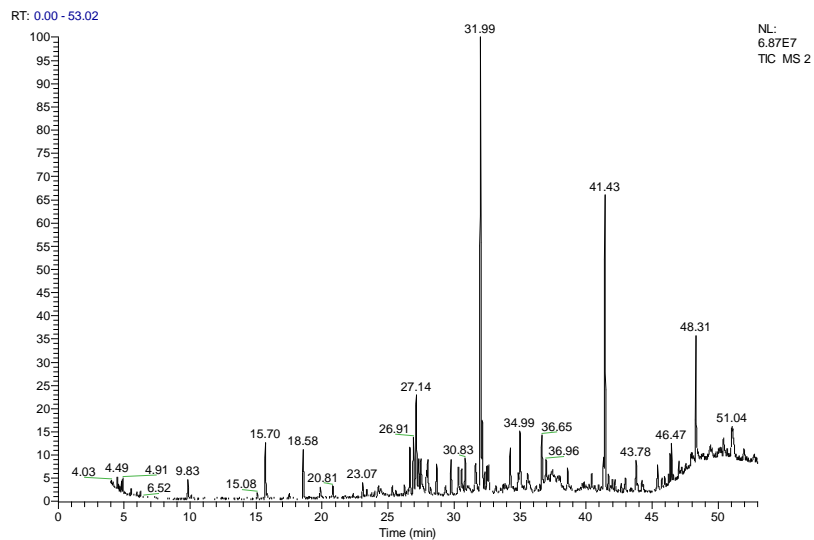
Tabela 1: rendimento do óleo essencial de aroeira

Massa de folha	Volume de óleo obtido	Rendimento
927,7 g	1 mL	0,107 %

5.1 ANALISE CG/EM DO ÓLEO ESSENCIAL DE AROEIRA

A partir da análise CG/EM foi realizada a identificação dos componentes do óleo essencial de aroeira. A figura 6 apresenta o cromatograma da amostra de óleo:

Figura 6: Cromatograma óleo essencial de aroeira



Usando os picos mais intensos do cromatograma, realizou-se a comparação de seus respectivos espectros de massa com os espectros de massa de moléculas presentes no banco de dados NIST08s.LIB. A partir destes dados foram identificados os possíveis constituintes da amostra. A tabela 2 apresenta os componentes majoritários, seu tempo de retenção e teor.

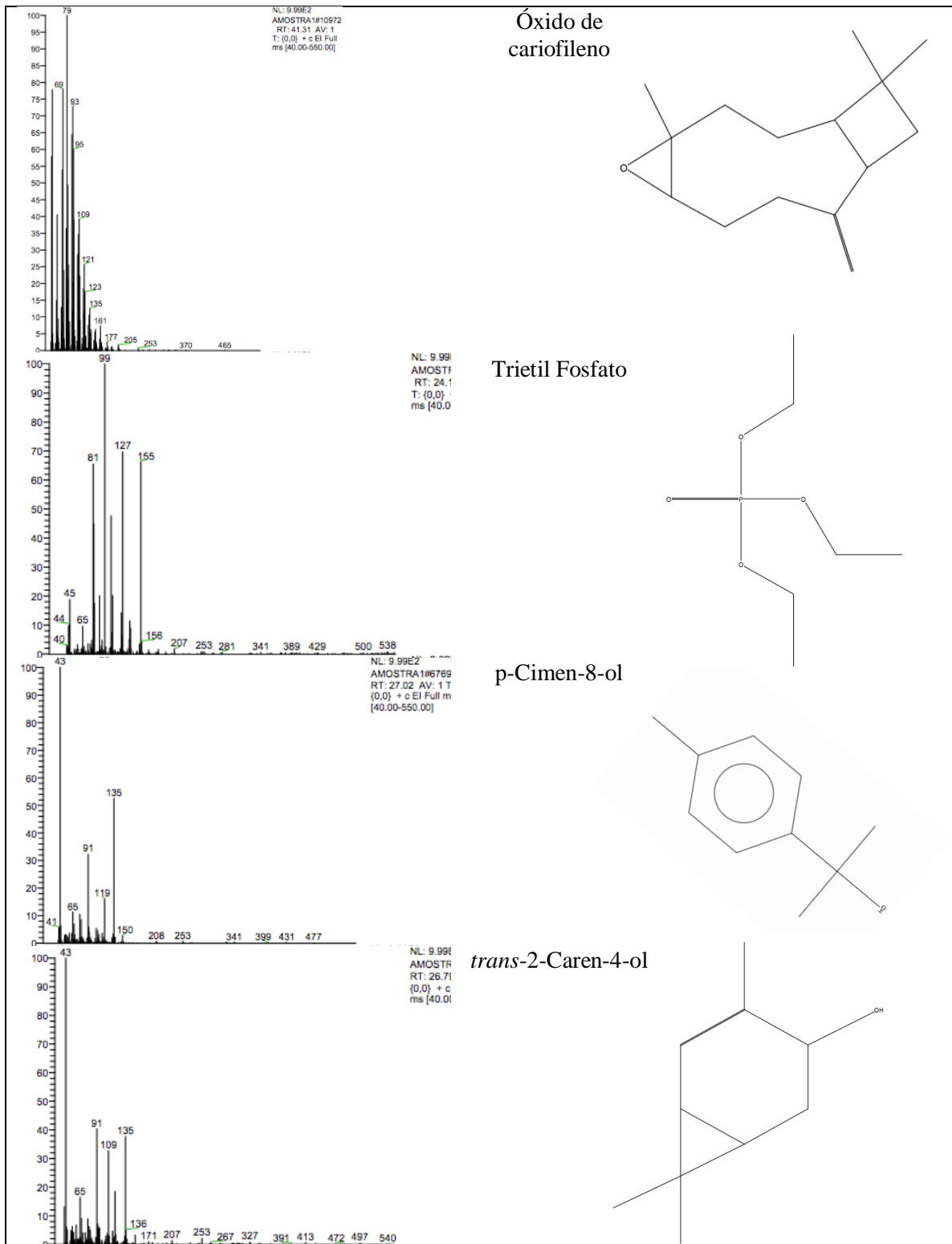
Tabela 2: Componentes do óleo essencial de aroeira

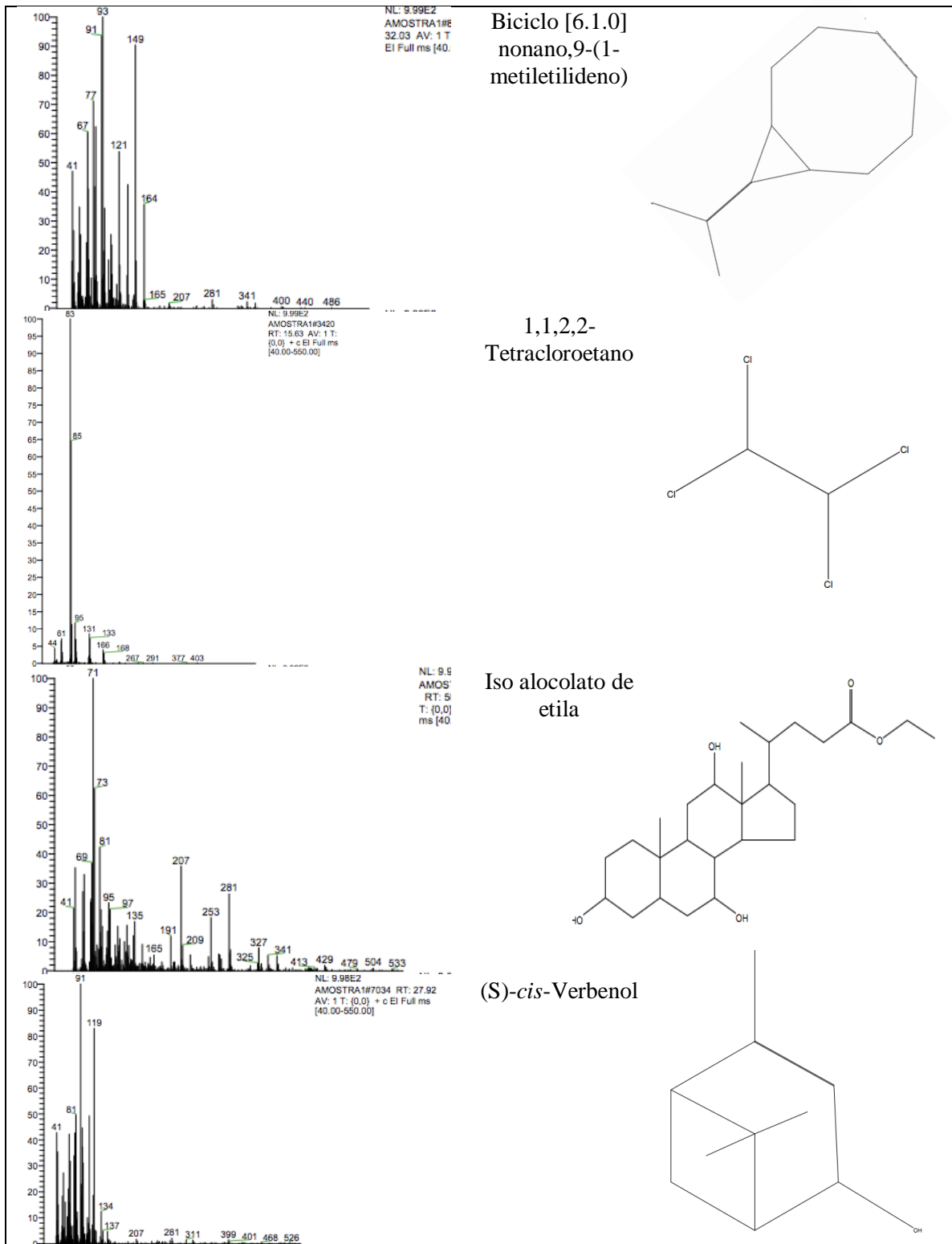
Componente	Tempo de retenção (min)	Teor (%)
Verbenona	31,99	30,07
Óxido de cariofileno	41,43	23,42
Trietil Fosfato	23,04	7,59
p-cimen-8-ol	27,14	4,16
<i>trans</i> -2-Caren-4-ol	26,91	4,12
Biciclo [6.1.0] nonano,9-(1-metiletilideno)	34,99	4,04
1,1,2,2-Tetracloroetano	15,70	3,43
Iso alcolato de etila	51,04	3,71
(S)- <i>cis</i> -Verbenol	27,14	2,99
1,2:3,4-di-epoxi-p-Mentano	30,83	2,92
Dolicodial	36,65	2,92
1-Heptatriacontanol (alcohol)	48,31	2,82
3,7,7-Trimetilciclohepta-1,3,5-trieno	18,58	2,73
Crisantenona	29,68	2,65

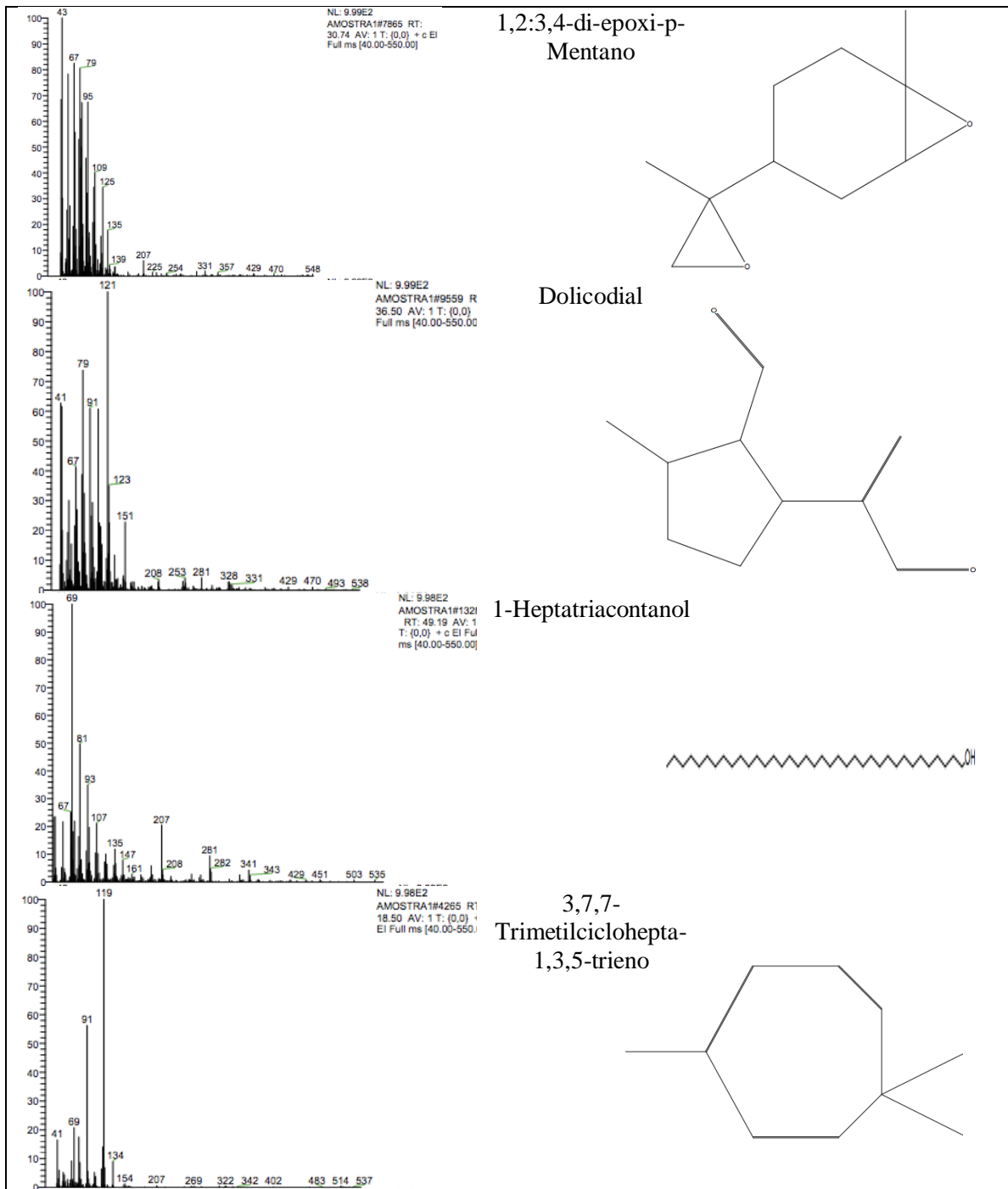
Os espectros de massa e as respectivas estruturas dos compostos citados na tabela 2 são apresentados na tabela 3:

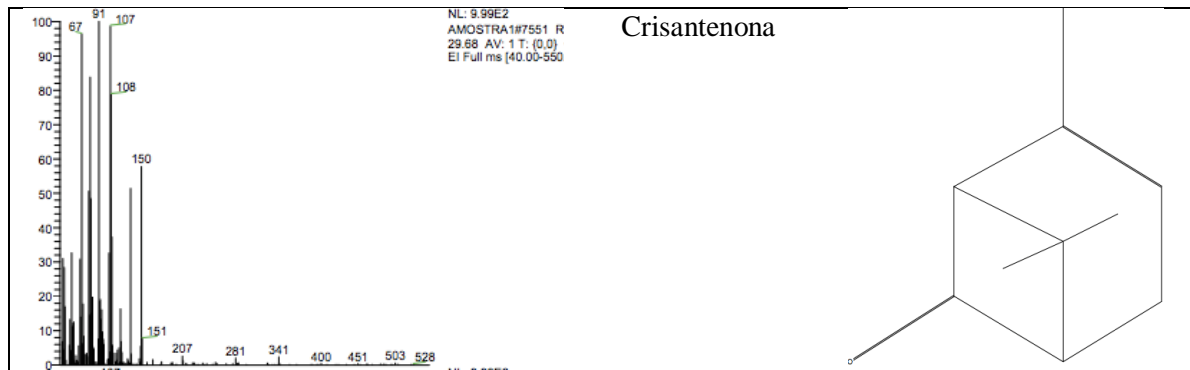
Tabela 3: Espectros de massa e estruturas dos componentes do óleo de aroeira

Espectro de massa	Nome	Estrutura
<p>NL: 9.98E2 AMOSTRA1#8200 31.88 AV: 1 T: 0.0 EI Full ms [40.00-51.00]</p>	Verbenona	









Os componentes da amostra do óleo essencial de aroeira diferem dos componentes achados na literatura, como no estudo de Montanari (2010), que apresenta o monoterpene δ -3-careno como constituinte majoritário do óleo essencial das folhas da planta.

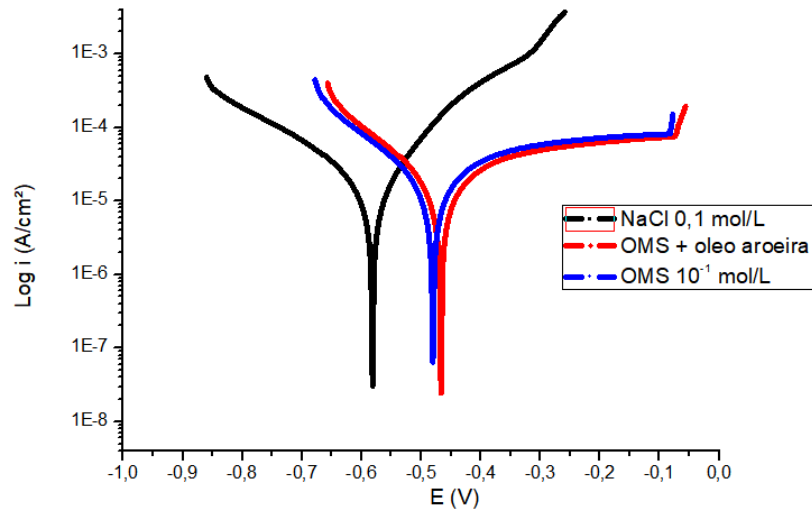
A amostra apresenta como componentes majoritários a verbenona e o óxido de cariofileno, o primeiro um monoterpene e o segundo um sesquiterpene. Os demais compostos que fazem parte da composição do óleo são em sua maioria monoterpenos, o que corresponde à composição esperada para um óleo essencial.

Sabendo que a diversidade química de componentes voláteis dos óleos essenciais das plantas pode ser influenciada por fatores, como a temperatura, umidade relativa, e exposição ao sol, pode-se considerar que a composição química achada na análise do óleo essencial da aroeira é um reflexo do ambiente no qual ela foi coletada.

5.2 ANÁLISE DO ÓLEO DE AROEIRA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO POR CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A Figura 7 apresenta o gráfico com as curvas de polarização do logaritmo da corrente em função do potencial.

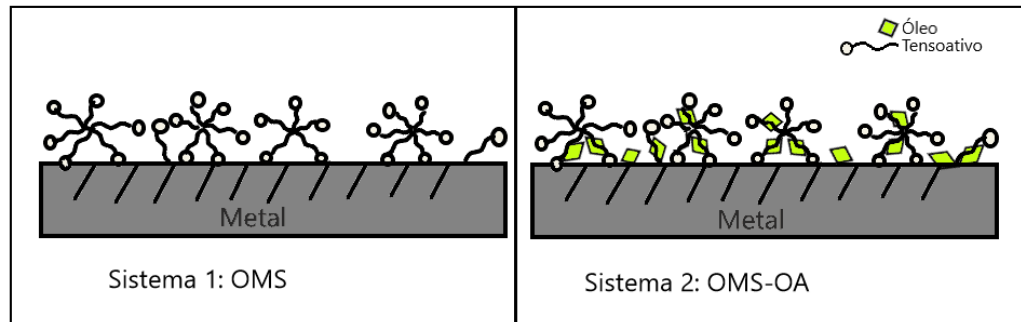
Figura 7: Curvas de polarização



O gráfico mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para o NaCl 0,1 mol/L, para o OMS e para o OMS-OA. Observa-se que ambos os sistemas, tensoativo sem o óleo e tensoativo com o óleo (OMS e OMS-OA), influenciam as densidades de corrente anódicas. A adição apenas do OMS causa o deslocamento dos potenciais de corrosão para valores menos negativos e a adição do OMS-OA provoca a sutil continuação do deslocamento.

O deslocamento do potencial para valores menos negativos sugere que ocorre a adsorção do OMS na superfície do metal, bloqueando seus sítios anódicos ativos e consequentemente resultando na proteção do metal à corrosão (ATTA *et al.* 2011).

Com relação ao sistema OMS-OA, pode-se inferir que o óleo de aroeira é adsorvido na superfície do metal e também auxilia o tensoativo em seu processo de adsorção. Tal fato ocorre devido aos compostos constituintes do óleo terem a capacidade de serem adsorvidos na parte apolar do tensoativo, fazendo com que o filme criado sobre a superfície do metal seja mais compacto, gerando uma efetiva impermeabilização da superfície contra o ataque dos eletrólitos. A figura 8 ilustra os processos que ocorrem nos sistemas OMS e OMS-OA, no ambiente corrosivo de NaCl 0,1 mol/L.

Figura 8: Sistema OMS e sistema OMS-OA

Fonte: autor

Usando os valores de densidade de corrente de corrosão (obtidos a partir da extrapolação de Tafel) sem e com a presença do OMS e do OMS-OA, i_{corr} , i'_{corr} respectivamente, é possível calcular os valores do fator de cobertura do inibidor na superfície metálica (θ). A partir da equação 2 encontram-se os valores do fator de cobertura e então é possível calcular a eficiência de inibição à corrosão (EI%) a partir da equação 3:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \quad (2)$$

$$EI\% = \theta \times 100 \quad (3)$$

A tabela 4 apresenta a densidades da corrente (i_{corr}), obtida a partir das análises pelo *software* Nova 1.9. e a eficiência da inibição (EI%).

Tabela 4: Análise da eficiência de inibição (EI%).

Dados	NaCl 0,1 mol/L	OMS 10 ⁻¹ mol/L	OMS-OA
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	8,1105	5,9405	5,2278
Eficiência (%)	-	26,8	35,5

Nota-se que os valores de densidades de corrente para o OMS e para o OMS-OA foram menores que o NaCl 0,1 mol/L, demonstrando que o óleo de mamona saponificado apresenta atuação como inibidor de corrosão e a adição do óleo de aroeira ao OMS causa a atenuação desse valor.

A partir dos resultados obtidos foi possível observar que o OMS apresentou uma eficiência de 26,8% enquanto o OMS-OA apresentou um aumento de 35,5%. Comprovando assim que o uso do óleo de aroeira como aditivo, mesmo em pequena quantidade, colabora no aumento da eficiência de inibição à corrosão. Relacionando a eficiência de ambos os casos, observa-se que o OMS-OA apresenta 32,5% de eficiência da inibição se comparado ao sistema OMS.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho foi possível a obtenção do óleo essencial de *Myracrodruon urundeuva*, oriundo do processo de hidrodestilação das folhas da planta. A análise CG/EM do óleo mostra uma composição majoritária de dois terpenos oxigenados, a verbenona ($C_{10}H_{14}O$) e o óxido de cariofileno ($C_{15}H_{24}O$).

O uso do óleo essencial de *Myracrodruon urundeuva* como aditivo em um inibidor verde de corrosão (sistema OMS-OA) apresentou resultados promissores, com eficiência da inibição à corrosão de 35,5% em testes realizados pelo método eletroquímico de polarização linear. Em comparação com o sistema de óleo de mamona saponificado (OMS), o sistema do óleo de mamona saponificado com a adição do óleo essencial de aroeira (OMS-OA) mostrou uma eficiência da inibição de 32,5%.

Considerando que a quantidade de óleo de aroeira, utilizado nos testes anticorrosivos, correspondeu a apenas 0,5% de massa do sistema OMS-OA, espera-se que com o aumento do teor do óleo no sistema, ocorra uma melhora da eficiência da inibição, gerando resultados ainda mais positivos.

Tais resultados nos levam a concluir que o estudo do óleo essencial de *Myracrodruon urundeuva*, como aditivo em um inibidor verde de corrosão, apresentou resultados otimistas e futuros estudos (realizados com maiores quantidade de óleo) podem apresentar resultados de grande relevância para pesquisas na área de inibidores de corrosão menos agressivos ao ambiente.

7 REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P., (1995). **Identification of Essential Oils by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. Carol Stream, IL: Allured Publi.

ALMEIDA, Cássia Carvalho. 2012., **Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono aisi 1020**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ATTA N. F., FEKRY A. M. & HASSANEEN H. M. **Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acid medium**. Int. J. Hydrogen. Energ. (2011).

BEZERRA, Marlon Brando Almeida de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. Dissertação - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CUNHA JÚNIOR, A.S.; FIALHO, S.L.; CARNEIRO, L.B.; ORÉFICE, F. **Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica**. Arquivos Brasileiros de Oftalmologia, v. 66, n. 3, p. 385 - 91, 2003.

Comunicado Técnico. **Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório**. ISSN 1517-2244 Novembro, 2004 Belém, PA

CRAVEIRO, A. A.; FERNANDES, A. G.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. de A.; ALENCAR, J. W. de. **Óleos essenciais de plantas do nordeste**. Fortaleza: UFC-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 1981. 210 p.

DALTIN, Decio, 2011. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações** / Decio Daltin. – São Paulo: Blucher, 2011.

DILLON, C. P. **Corrosion control in the chemical process industries**. Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. Published for MTI by NACE International, 424 p, 1997.

ELACHOURI, M.; INFANTE, M. R.; IZQUIERDO, F.; KERTIT, S.; GOUTTAYA, H. M.; NCIRI, B. **Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium**. Corrosion Science, v. 43, n. p. 19-35, 2001.

EID SY, EL-READI MZ, WINK M. **Digitonin synergistically enhances the cytotoxicity of plant secondary metabolites in cancer cells**. Phytomedicine 2012

FREITAS, Ana Cristina Ribeiro. **Study of resistance to corrosion of the carbon steel in half microemulsion with biodiesel and babassu**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

GULLÓN, J. S.; MONTIEL, V. R.; CLAVILIER, A.; J. **Electroanal. Chem.** 2003, 554-555, 273

GENTIL, A. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 2011. ISBN 978-85-216-1804-1

GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, nfeniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico**. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A., 2006. "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering". **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado**. Ed. Pine / IPT, São Paulo, 1986.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Plantarum, 2002. 512p.

LOBO, A.M., LOURENÇO, A.M. (eds). 2007. **Biossístese de produtos naturais**. IST press, Lisboa, 272p.

MONTANARI, Ricardo Marques, **composição química e atividades biológicas dos óleos essenciais de espécies de anacardiaceae, siparunaceae e verbenaceae**; Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, 2010.

MASOTTI V, JUTEAU F, BESSIERE JM, VIANO J. 2003. **Seasonal and phenological variations of the essential oil from the narrow endemic species Artemisia molinieri and its biological activities**. J. Agric. Food Chem. 51: 7115-7121.

MOURA, Everlane Ferreira et al. **Applications of Micelle and Microemulsion Systems Containing Aminated Surfactants Synthesized from Ricinoleic Acid as Carbon-steel Corrosion Inhibitors**. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, n. 1-3, p.199-207, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.031>.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, V. 25, 2002.

REISCHE, D. W., LILLARD, D. A., E EITENMILLER, R. R. (1998). **Antioxidants in food lipids**. In: Ahoh, C. C. e Min, B. D. (Eds.), Chemistry, nutrition and biotechnology. New York: Marcel Dekker.

RÊGO JUNIOR, N. O.; FERNANDES, L.G.; CASTRO, R.D.; SILVA, L.C.; GUALBERTO, A.S.; PEREIRA, M.L.A.; SILVA, M.V.; **Bioactive compounds and antioxidant activity of crude extracts of brushwood vegetable species.** Braz J Food Technol 2011.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. **Natural Products as Corrosion Inhibition for Metals in Corrosive Media – A Review.** Materials Letters. v. 62. 2008.

ROBERTO, Erleide Cavalcanti et al. **The Effect of Type of Self-Assembled System and pH on the Efficiency of Corrosion Inhibition of Carbon-Steel Surfaces.** Progress In Organic Coatings, Natal, v. 76, n. 10, p.1308-1315, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.04.002>.

SANTOS, A. S.; ANDRADE, E. H. A.; ZOGHBI, M. G. B.; LUZ, A. I. R.; MAIA, J. G. S. **Sesquiterpenes on Amazonian Piper Species.** Acta Amazonica, v. 28, n. 2, p. 127-130, 1998.

SILVA-SANTOS, A.; ANTUNES, A. M. S.; BIZZO, H. R.; D'AVILA, L. A.; Rev. Bras. Pl. Med. 2006, 8, 8; SILVA-SANTOS, A.; **Análise Técnica, Econômica e de Tendências da Indústria Brasileira de Óleos Essenciais,** Papel Virtual: Rio de Janeiro, 2002.

WANDERLEY NETO, Alcides de Oliveira et al. **Preparation and Application of Self-Assembled Systems Containing Dodecylammonium Bromide and Chloride as Corrosion Inhibitors of Carbon-Steel.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Natal, v. 398, p.76-83, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.014>.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003.

ZENEBO, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4. ed.; versão digital. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2008.

ZOGHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. H. L.; MAIA, J. G. S. Volatile constituents of the resins from *Protium subseriatum* (Engl.) Engl. and *Tetragastris panamensis* (Engl.) Kuntz. Journal of Essential Oil Research, v. 10, p. 325-326, 1998b