

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Gabriel Porto Quadros

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA
APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO**

Santa Maria, RS
2019

Gabriel Porto Quadros

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA
APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Poliana Pollizello Lopes

Santa Maria, RS
2019

Quadros, Gabriel Porto

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA
APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO / Gabriel Porto
Quadros.- 2019.

73 p.; 30 cm

Orientadora: Poliana Pollizello Lopes

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Corrosão 2. Inibidores Naturais 3. Resíduos
Agroindustriais I. Lopes, Poliana Pollizello II. Título.

Gabriel Porto Quadros

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA
APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 27 de março de 2019:

Prof. Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Prof^{ca}. Lisiane de Marsillac Terra, Dra. (UFSM)

Prof. Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UFN)

Santa Maria, RS
2019

RESUMO

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

AUTOR: Gabriel Porto Quadros

ORIENTADORA: Poliana Pollizello Lopes

Os inibidores naturais podem ser obtidos através de extratos vegetais ou fontes de biomassas, contribuindo para atenuar os processos oxidativos, minimizando a corrosão tornando-se uma alternativa *eco friendly*. Estudos realizados nos últimos anos, apontam que muitas plantas apresentam, em sua composição, compostos com ação antioxidante, principalmente os polifenóis. O presente trabalho tem por objetivo analisar a eficiência de extratos vegetais obtidos de subprodutos domésticos/agroindustriais como inibidores de corrosão em meio ácido. As amostras metálicas são de aço-carbono AISI 1020 e permaneceram imersas em solução no período de 21 dias, sendo analisadas a cada semana. Os resíduos utilizados foram a borra de café (*Coffea arabica*) e a erva-mate (*Ilex paraguariensis*). O meio corrosivo testado foi solução de HCl 1 mol. L⁻¹. Os corpos de provas foram caracterizados por técnicas de corte, lixamento, polimento, paquimetria e rugosidade, possibilitando amostras com superfícies lisas e uniformes para os testes de corrosão. Também, foram testadas diferentes soluções para a extração de compostos fenólicos, tendo a mistura etanol/água (60/40) apresentando as melhores condições para a determinação desses compostos. Os fenóis totais presentes nos extratos vegetais foram determinados pelo método Folin Ciocalteu, mostrando teor de 322,12 ± 0,59 mg EAG.g⁻¹ para a borra de café e 375,25 ± 0,73 mg EAG.g⁻¹ para o resíduo de erva-mate. Além disso, foram utilizadas técnicas de Espectroscopia UV/Vis e FTIR nos extratos vegetais e a técnica de DRX nos produtos de corrosão, para a identificação de compostos orgânicos. Para a análise das superfícies metálicas, a técnica de Microscopia Óptica foi utilizada ao final do período analisado. Essas técnicas confirmaram que os compostos orgânicos provenientes da borra de café e erva-mate estão diretamente ligados à proteção da corrosão. Técnicas eletroquímicas como Voltametria Cíclica e EIS foram utilizadas a fim de compreender a interação entre os compostos orgânicos e a superfície do eletrodo. Medidas de perdas de massa também foram realizadas e através delas foi possível verificar, após 21 dias, a taxa de corrosão para o resíduo de erva-mate 0,5 g.L⁻¹ de 4,98±0,20 mm.ano⁻¹ com eficiência de 52,78 ± 2,72 % e a borra de café 1,0 g.L⁻¹ apresentou uma taxa de corrosão de 4,99±0,18 mm ano⁻¹ e eficiência de 51,45 ± 2,59 %. Para este trabalho, o resíduo de erva-mate 0,5 g.L⁻¹ e a borra de café 1,0 g.L⁻¹ apresentaram os melhores resultados no combate a corrosão.

Palavras-chave: Aço-Carbono. Corrosão. Eficiência de Inibição. Extratos Vegetais. Inibidores Verdes.

ABSTRACT

ANALYSIS OF EFFICIENCY OF VEGETABLES EXTRACTS FOR APPLICATION AS CORROSION INHIBITORS

AUTHOR: Gabriel Porto Quadros

SUPERVISOR: Poliana Pollizello Lopes

Natural inhibitors can be obtained through vegetable extracts or biomass sources, contributing to attenuate the oxidative process, reducing the corrosion and being an alternative ecofriendly. Recent researches, show that many plants has in their composition, composites with antioxidant actions, mainly polyphenols. Thus, this study has the aim of analyze the efficiency of vegetables extracts obtained from domestic/agroindustry subproducts as corrosion inhibitors in acid mean. The metallic samples are made of carbon steel SAE 1020 and it stayed at immersion in solution by 21 days, being analyzed every week. The waste used were coffee and mate herb (*Ilex paraguariensis*). The corrosion mean was solution of HCl 1 mol. L⁻¹. Proof bodies were characterized by cut technics, polishing, pachymetry and rugosity, making possible plane surface and uniform samples for the corrosion tests. Also, it was test the different solutions for the extraction of phenolics composites, it has show that etanol/water (60/40) presented the best conditions for the determination of this composites. The total phenols of the vegetable extracts were determined by the Folin Ciocalteau method, with teor of 322.12 ± 0.59 mg EAG.g⁻¹ for coffee waste and 375.25 ± 0.73 mg EAG.g⁻¹ for mate herb waste. Besides, it was used UV/Vis spectroscopy and FTIR on vegetable extracts and the DRX technique at the corrosion products, for the identification of the organic composites. For surface analyze the optical microscopy were performed at the end of the 21 day. This technique confirmed that the organic composites from coffee and mate herb waste are directly associated to corrosion protection. Electrochemical technics as Cyclic Voltammetry and EIS were used to understand the interaction among this organic composites and the surface electrode. Loss mass measures also were performed and this way it was possible verify the corrsion rate, for 0,5 g.L⁻¹ mate herb waste of 4.98 ± 0.20 mm.ano⁻¹ with efficiency of 52.78 ± 2.72 % and the 1.0 g.L⁻¹ coffee waste showed a corrsion rate of 4.99 ± 0.18 mm ano⁻¹ and efficiency of 51.45 ± 2.59 %. This way, the 0.5 g.L⁻¹ mate herb waste and 1.0 g.L⁻¹ coffee waste presented the best results combating the corrosion.

Keywords: Carbon steel. Corrosion. Inhibition efficiency. Vegetable extracts. Green inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução ocorrendo na superfície do ferro na presença de gota de água e oxigênio	15
Figura 2 - Micrografia do aço 1020, sem tratamento (a) Ampliação 40x; (b) Ampliação 400x	17
Figura 3 - Diagrama da ação potencial da corrosão (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	20
Figura 4 - Diagrama da ação potencial da corrosão (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	21
Figura 5 - (a) Disposição das amostras metálicas e (b) amostras em solução.....	34
Figura 6 - Esquema do sistema utilizado para técnicas eletroquímicas	36
Figura 7 - Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos	37
Figura 8 - Voltamograma de uma reação genérica de oxirredução.	37
Figura 9 - Curva de calibração padrão do Ácido Gálico	41
Figura 10 - Estrutura do ácido fenólico	41
Figura 11 - Espectros de infravermelho de: (a) resíduo da erva-mate e (b) borra de café em meio etanólico	43
Figura 12 - Espectro infravermelho de: (a) HCl 1M; (b) borra de café 0,5 g.L ⁻¹ ; (c) borra de café 1,0 g.L ⁻¹ ; (d) resíduo da erva-mate 0,5 g.L ⁻¹ ; (e) resíduo da erva-mate 1,0 g.L ⁻¹ após imersão das amostras no período de 21 dias em HCl 1 mol.L ⁻¹	44
Figura 13 - Análise da superfície metálica das amostras (a) antes da imersão e (b) após 21 dias em solução de HCl 1 mol.L ⁻¹ sem inibidores	45
Figura 14 - Estrutura da superfície metálica após 21 dias em solução ácida de HCl 1 mol.L ⁻¹ com a borra de café nas concentrações (a) 0,5 e (b) 1 g.L ⁻¹	46
Figura 15 - Estrutura da superfície metálica após 21 dias em solução ácida de HCl 1M com o resíduo de erva-mate nas concentrações (a) 0,5 e (b) 1,0 g.L ⁻¹	47
Figura 16 - Aparência das amostras (a) antes da imersão e após retirada das soluções em 21 dias de imersão: (b) HCl puro e (c) com erva-mate 0,5 g.L ⁻¹	48
Figura 17 - Taxa de corrosão e eficiência dos corpos de prova no decorrer de 21 dias.....	51
Figura 18 - DRX dos produtos de corrosão depositados nas amostras após 21 dias de imersão	53
Figura 19 - Análise estatística dos parâmetros de rugosidade.....	55
Figura 20 - Diagrama de Nyquist para o aço carbono em HCl 1 mol.L ⁻¹ para diferentes concentrações de inibidores da borra do café e do resíduo de erva-mate.....	56
Figura 21 - Voltametria potenciodinâmica em solução ácida de HCl 1M na (a) ausência e na presença dos inibidores (b) café 0,5; (c) café 1,0; (d) erva-mate 0,5 e (e) erva-mate 1,0 g.L ⁻¹	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do Aço carbono AISI 1020.....	16
Tabela 2 - Solventes e misturas testados preliminarmente na extração dos fenóis	29
Tabela 3 - Solventes e misturas testadas preliminarmente na extração dos fenóis totais.....	40
Tabela 4: Taxa Média da Corrosão do HCl no aço carbono AISI 1020.....	49
Tabela 5: Taxa Média e Eficiência da Corrosão da Borra do Café em HCl 1 mol.L ⁻¹	50
Tabela 6: Taxa Média e Eficiência da Corrosão do resíduo de erva mate em HCl 1 mol.L ⁻¹ ..	50
Tabela 7 - Parâmetros da Rugosidade aplicado a superfície dos corpos de prova	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	CORROSÃO	12
3.2	MECANISMOS DE CORROSÃO	13
3.3	AÇO CARBONO	16
3.4	FORMAS DE COMBATE A CORROSÃO	17
3.5	INIBIDORES DE CORROSÃO	18
3.5.1	Inibidores anódicos	19
3.5.2	Inibidores catódicos	21
3.5.3	Inibidores de adsorção	22
3.6	INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO	22
3.7	CAFÉ	24
3.8	ERVA-MATE	26
4	METODOLOGIA	28
4.1	MATERIAIS	28
4.2	RESÍDUOS A PARTIR DO PÓ DE CAFÉ E DA ERVA-MATE	28
4.2.1	Borra de café	28
4.2.2	Resíduo da erva-mate	28
4.3.1	Determinação do teor de compostos fenólicos	30
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS METÁLICAS	31
4.4.3	Difração de Raio X (DRX)	32
4.5	ENSAIO DE CORROSÃO	33
4.5.2	Técnicas Eletroquímicas	35
4.5.2.1	Voltametria	37
4.5.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	38
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	TEOR DE FENÓIS TOTAIS NOS RESÍDUOS UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES	40
5.2	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	43
5.3	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	45

5.4 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	48
5.5 ANÁLISE POR DRX.....	53
5.6 RUGOSIDADE	54
5.7 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	56
6 CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS	61
ANEXO – Artigo publicado nos anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química	66

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a capacidade de degradação ou alteração de um material através de reações de natureza físico-químicas. O processo corrosivo ou oxidativo, ocorre geralmente, na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo afetando a durabilidade, a resistência e o desempenho do material. É de grande importância compreender os processos corrosivos para que eles possam ser combatidos, pois é possível limitar a taxa de deterioração da estrutura metálica a um nível aceitável. Este estudo será concentrado na corrosão em materiais metálicos, sobretudo ao aço-carbono.

À exceção de alguns metais nobres que são encontrados naturalmente, a maioria dos materiais de engenharia é encontrada sob a forma de óxidos metálicos na natureza. Muita energia é gasta no processo de extração desses metais. Dentre os diversos minérios, pode-se destacar a hematita (Fe_2O_3) que é um minério de ferro e, a bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), um minério de alumínio. A corrosão é considerada um processo espontâneo, provocando a transformação do material metálico que tende facilmente a oxidar e retornar a sua forma mais estável (óxido).

O aço é o material estrutural mais utilizado atualmente sendo empregado em grande escala para a fabricação de ferramentas, máquinas, construção civil, indústrias químicas, petroquímicas, entre outras aplicações (DANILISZYN, 2013). Contudo uma das limitações desta liga metálica é a sua resistência à corrosão, sabe-se que os problemas dessa natureza são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades.

Ao considerar o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão tornam-se elevados, fazendo com que seja um fator de grande importância a ser considerado na fase de projeto de instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos (GENTIL, 2014). As pesquisas atuais ilustram que o custo global da corrosão é estimado em US\$ 2,5 trilhões, o que é equivalente a 3,4 % do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, sem incluir os custos com a segurança individual ou consequências ambientais (KOCH, 2017).

Os custos da corrosão são enormes, consumindo mais de 5 % do produto interno bruto de um país industrializado. A diminuição das reservas naturais de minério é causada pela necessidade de substituição de materiais devido à deterioração causada por este fenômeno (Rust, 2016). Ao ponderar que os processos corrosivos possuem elevados custos, o uso de alternativas para minimizar esses impactos é necessário. Com isso, faz-se a utilização de inibidores de corrosão.

Por definição, o inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão (GENTIL, 2014). Pesquisas recentes mostram que o uso dessas substâncias é um dos melhores métodos para a proteção contra a corrosão (PAUL, 2012; AL-SODANI et al., 2018).

A inibição da corrosão do aço-carbono em meio ácido, contendo HCl ou H₂SO₄, é um tema desafiador, pois envolve diversos setores como a área de limpeza química, descalcificação e decapagem (MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014). Devido a toxicidade ambiental dos inibidores de corrosão orgânicos disponíveis tem-se procurado novos compostos considerados verdes, que são biodegradáveis, não contém metais pesados ou outros compostos tóxicos e além disso, são baratos e estão prontamente disponíveis (RANI; BASU, 2012)

O uso de resíduos agroindustriais para eliminar ou minimizar os processos corrosivos de metais em soluções ácidas vem ganhando destaque, como por exemplos, os rejeitos do guaraná (*Paullinia cupana*) de acordo com Neto (2017) e o aproveitamento de cascas, sementes e bagaços de frutas conforme Cardozo (2017).

A condição do reuso desses resíduos, parte da premissa que são biomassas ricas em diferentes tipos de compostos fenólicos, que mesmo após sucessivas extrações são mantidas nos extratos e determinantes no combate a corrosão. Neste trabalho, objetivou-se estudar extratos obtidos a partir da borra do café e da erva-mate, e investigar o seu potencial de atuação, como inibidor verde para minimizar os efeitos do processo corrosivo em aço. Além disso, visa-se agregar valor tecnológico aos resíduos utilizados, bem como atribuir importância a esse subproduto do ponto de vista ambiental e econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo estudar a eficiência de inibição da corrosão do aço carbono AISI 1020 em solução ácida de HCl 1 mol.L⁻¹ utilizando a borra do café (*Coffea arabia*) e o resíduo da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) como inibidores verdes de corrosão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as amostras de aço AISI 1020;
- Preparar as amostras de aço AISI 1020, utilizando as técnicas de:
 - Corte, lixamento, polimento, paquimetria e rugosidade
- Caracterizar as amostras de aço AISI 1020, utilizando as análises de:
 - Microscopia Ótica Metalúrgica;
 - Perda de massa;
 - Voltametria Cíclica;
 - Impedância Eletroquímica;
- Obter os resíduos agroindustriais da borra do café (*Coffea arabia*) e da erva-mate (*Ilex paraguariensis*);
- Realizar extrações com diferentes solventes e misturas;
- Caracterizar os resíduos agroindustriais, utilizando as técnicas de:
 - Determinação de compostos fenólicos, pelo método do reagente FOLIN CIOCALTEU;
 - Espectroscopia no UV/Vis;
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar os efeitos dos resíduos agroindustriais no aço AISI 1020 em solução ácida como inibidores verdes de corrosão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será abordado um panorama global sobre corrosão e técnicas para minimizar o processo corrosivo em aço AISI 1020, com ênfase no uso de inibidores de corrosão principalmente os ambientalmente corretos e obtidos a partir de resíduos agroindustriais, incluindo a caracterização, o estudo das propriedades físico-químicas e os custos provenientes da corrosão. Além disso, também será explanado sobre o café e a erva-mate, fonte dos principais extratos investigados.

3.1 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como uma deterioração irreversível e espontânea do metal ou liga metálica por meio de reações químicas ou eletroquímicas com o meio (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017). Durante essas reações, os metais estão em constantes transformações alterando o desempenho e a durabilidade desses materiais.

Geralmente, os metais são encontrados na natureza em forma de óxidos. A forma mais comum de produzir ferro é a partir da hematita, que é transformada em aço com a adição de energia. A medida em que a energia vai sendo libertada, o aço tende a retornar a sua forma mais comum fazendo com que ocorra a corrosão, isto é, a energia é adicionada nos processos de refino e expelida nos processos de corrosão. Portanto, a corrosão é um processo natural em que os metais refinados estão suscetíveis (AFFONSO; ANDRADE, 2017). Assim, pode-se considerar que a corrosão é um processo inverso ao da metalurgia (DANILISZYN, 2013).

De acordo com Silva (2016), a ocorrência do fenômeno corrosivo está intimamente relacionada à composição do metal ou liga, e sua submissão às mais diversas condições ambientais, como: variação de temperatura, concentração de agentes corrosivos, alterações de pressão, presença ou não de oxigênio (O_2), esforços mecânicos e outros.

A corrosão pode ser dividida em química ou eletroquímica, através de reações com transferência de elétrons entre o metal e o meio (ânodo e cátodo). A corrosão eletroquímica abrange a maior parte dos fenômenos de corrosão (SILVA, 2016).

A detecção, o monitoramento e o controle da corrosão são fatores a serem considerados com o objetivo de aumentar a vida útil dos equipamentos, de manter a eficiência nos processos industriais, minimizar os custos e garantir a segurança de todo o processo industrial.

Conforme Gentil (2014), o processo corrosivo ocasiona perdas economicamente diretas e indiretas. As perdas diretas podem estar associadas a substituição de peças ou equipamentos. Para as perdas indiretas, podem-se associar as paralisações acidentais, perdas de eficiência dos equipamentos, perda e contaminação de produtos, entre outras.

A *National Association Corrosion Engineers* (NACE) divulgou um estudo apresentando as Medidas Internacionais de Prevenção, Aplicação e Economia de Tecnologias de Corrosão (IMPACT), com o objetivo de examinar o papel da gestão da corrosão nas indústrias (Koch et al., 2016). De acordo com o estudo, usando o controle de corrosão disponível, estima-se que economias de 15 % a 35 % do custo da corrosão poderiam ser realizadas (KOCH, 2017).

No estudo dos processos de corrosão é necessário considerar as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais. Essas variáveis podem ser, de acordo com (LIMA, 2015):

- Material metálico: composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estados de superfície, forma, união de outros materiais (soldas, rebites, etc), contato com outros materiais;
- Meio corrosivo: composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão e sólidos suspensos;
- Condições operacionais: solicitação mecânica, movimento relativo entre o material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão e operação contínua ou intermitente.

3.2 MECANISMOS DE CORROSÃO

A corrosão eletroquímica acontece com a ocorrência de reações na superfície do metal na presença de um eletrólito aquoso. As reações que estão presentes nesse tipo de corrosão são a reação de oxidação anódica, onde ocorre a remoção de elétrons do metal e a reação catódica em que há a redução de agentes oxidantes (BRYANT; NEVILLE, 2016).

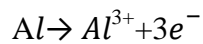
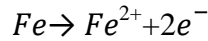
De acordo com Callister (2003), Gentil (2014) e Neto (2017), o processo de corrosão pelo mecanismo eletroquímico pode ser dividido em três fases principais:

- a) **Processo anódico ou oxidação:** passagem de íons para a solução. Os átomos dos metais por característica transferem elétrons para as espécies químicas na interface metal/solução, o que é conhecido como semi-reação de oxidação, formando íons carregados positivamente. Os locais onde ocorrem as semi-reações são conhecidos

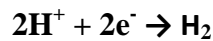
como ânodo. Como exemplo geral, uma das semi-reações possíveis que podem acontecer a um metal M que possui n elétrons de valência ao sofrer oxidação é exemplificada a seguir:



Como exemplos práticos, podem-se citar as semi-reações de oxidação que ocorrem com o ferro e com o alumínio:



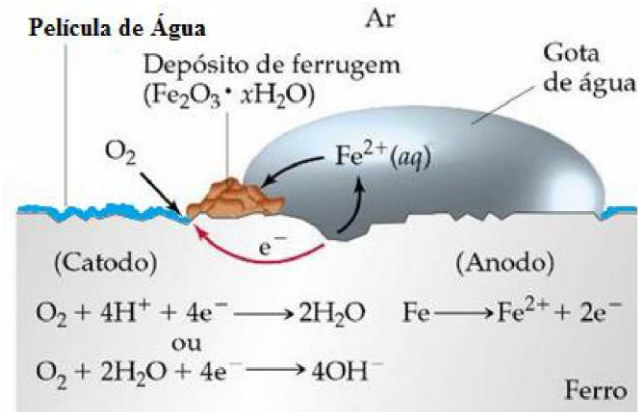
- b) Deslocamento dos elétrons e íons:** ocorre a transferência dos elétrons (oposto ao sentido da corrente) no próprio meio metálico, das regiões anódicas para as catódicas, ou seja, sentido da oxidação para a redução.
- c) Processo catódico:** recepção dos elétrons provenientes da região anódica pelos cátions existentes na solução, próximo a interface com o metal, na região catódica. Esse processo é conhecido como redução. Em soluções ácidas há uma alta concentração de íons hidrogênio (H^{+}), meio onde alguns metais sofrem processo de corrosão, esses íons H^{+} são reduzidos formando na solução gás hidrogênio (H_2), conforme a seguinte reação:



As reações anódicas e catódicas, ocorrem simultaneamente, isto é, o processo de oxidação é acompanhado do processo de redução (NETO, 2017).

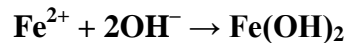
A corrosão eletroquímica é a mais frequente na natureza e caracteriza-se necessariamente pela presença de um eletrólito ocorrendo em temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. Como exemplo, tem-se a formação de óxido de ferro. A figura 1 ilustra as reações anódicas e catódicas no mecanismo eletroquímico que ocorre quando uma gota de água encontra-se sobre uma superfície de ferro com presença de oxigênio na atmosfera.

Figura 1- Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução ocorrendo na superfície do ferro na presença de gota de água e oxigênio



Fonte: Neto, 2017.

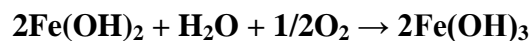
Segundo Merçon et al. (2004), em meio aquoso, os íons Fe^{2+} migram em direção à região catódica, enquanto os íons OH^- direcionam-se para a anódica. Assim, em uma região intermediária, ocorre a formação do hidróxido ferroso:



Em meio com baixo teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre uma transformação e origina o óxido magnetita, como pode ser visto na reação abaixo.



Contudo, caso o teor de oxigênio seja elevado, situação mais frequente, tem-se outras reações com formação de hidróxido férrico e óxido hematita (predominantemente hidratado).



O óxido hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui vários polimorfos (α - FeOOH , β - FeOOH e γ - FeOOH) e quando ocorre a formação do produto de corrosão, diferentes compostos podem ser gerados na superfície do ferro. Portanto a ferrugem é constituída por uma mistura de fases, normalmente com predominância do α - FeOOH (goetita) de coloração alaranjada.

O oxigênio dissolvido causa um aumento da velocidade de reação. De acordo com Gentil (2014), o oxigênio é capaz de acelerar o processo corrosivo do ferro ou do aço até uma concentração crítica de aproximadamente 12 mg/L de O₂, sendo que acima dessa concentração a velocidade de corrosão decresce. A diminuição da velocidade de corrosão está relacionada com a precipitação de produtos de corrosão sob o material.

3.3 AÇO CARBONO

O aço é uma liga de natureza complexa e sua definição não é simples, visto que os aços comerciais não são simplesmente ligas binárias e podem, em função de adições de elementos de liga aliados ou não a processamentos termomecânicos e/ou térmicos adequados, assumir formas diferentes, tais como ARBL (Aços Alta Resistência Baixa Liga) que ainda podem conter alto ou baixo teor de carbono, os multifásicos, os aços com ultra-baixo teor de carbono com interstícios livres (ELISEI, 2008).

O aço AISI 1020 é um aço de baixo carbono, pois contém menos que 0,25 % de carbono em sua composição, conforme mostra a tabela 1. Aços de baixo carbono não respondem a tratamentos térmicos quando o objetivo é a formação de martensita, por esse motivo, para que se conseguir um aumento na resistência, estes aços são submetidos a trabalho a frio, ou seja, a processos onde ocorrerá o encruamento do material (Callister, 2016).

O aço AISI 1020 é um dos aços carbono mais comum utilizados em diferentes processos na indústria química, pois é um bom material para operação em temperaturas abaixo de 450 °C. As propriedades mecânicas deste tipo de aço são suficientes para atender à maioria das aplicações na prática (MYTSYK et al., 2016).

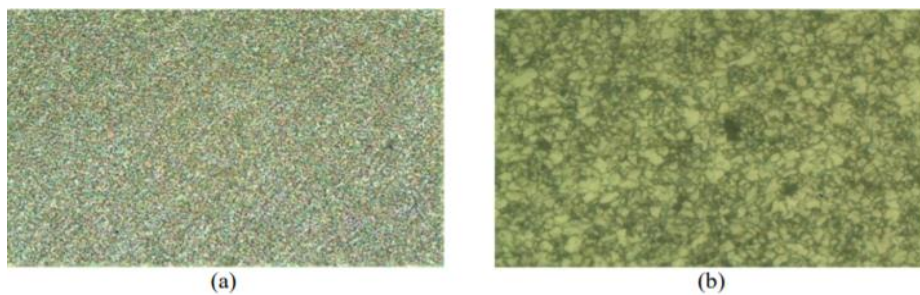
Tabela 1 - Composição do Aço carbono AISI 1020

Composição	Teor (%)
Carbono	0,17-0,23
Manganês	0,30-0,60
Fósforo	0,040
Enxofre	0,050
Ferro	Restante

Uma das limitações deste material é a baixa resistência à corrosão. A degradação do aço carbono, quando em contato com meio aquoso, é um fenômeno eletroquímico, no qual a não uniformidade da superfície do metal dá origem ao aparecimento de uma grande quantidade de pequenos pontos, com diferentes potenciais eletroquímicos (NOGUEIRA, 2015).

O aço AISI 1020 pode apresentar diferentes fases, de acordo com os tratamentos que recebe. Em um de seus estudos observaram a microestrutura granular do aço 1020 sem tratamento térmico (FREITAS, 2016). A figura 2 mostra os microconstituintes com grãos de Ferrita (α) (fase clara) e grãos de Perlita (fase escura). A perlita é um componente formado por um arranjo específico de lamelas alternadas de ferrita e cementita (carbeto de ferro, Fe_3C). Em aço de baixo teor de carbono, como o AISI 1020, este microconstituente está sempre presente.

Figura 2 - Micrografia do aço 1020, sem tratamento (a) Ampliação 40x; (b) Ampliação 400x



Fonte: (Freitas et al 2016).

3.4 FORMAS DE COMBATE A CORROSÃO

O estudo para a proteção contra a corrosão, os danos e perdas que podem ser ocasionadas pela degradação de um metal é muito importante. A maioria dos casos de corrosão que ocorrem em indústrias, principalmente, poderiam ser evitadas caso ela fosse levada em consideração no estágio de construção do projeto (SINGH, 2017).

No estudo de um processo corrosivo devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo. Somente o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para o meio corrosivo (GENTIL, 2014).

Métodos baseados na modificação do projeto (projeto de estrutura, condições da superfície, aplicação da proteção catódica), métodos baseados na modificação do metal (aumento da pureza, adição de elementos e tratamento térmico), métodos de modificação do

meio corrosivo (desaeração da água com solução neutra, purificação ou diminuição da umidade do ar e adição de inibidores de corrosão) e métodos baseados nos revestimentos protetores (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica, revestimentos orgânicos, inorgânicos) são adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos (SANTOS, 2015). Em todos esses métodos a questão econômica é fundamental para prolongar a vida útil de certos equipamentos e estruturas de forma viáveis.

3.5 INIBIDORES DE CORROSÃO

Boa parte dos materiais metálicos sofrem desgastes devido o contato com diferentes meios, por exemplo, com a água, ácidos, bases, sais, produtos químicos, entre outros. Para minimizar esses desgastes é preciso utilizar métodos eficazes, adequados e econômicos. Dentre diversos métodos de controle da corrosão, o uso de inibidores de corrosão, sobretudo, adicionado a soluções ácidas vêm ganhando destaque (GOVINDASAMY; AYAPPAN, 2015).

Um inibidor de corrosão é uma substância química bastante eficaz, mesmo que em pequenas quantidades, quando adicionado a um meio corrosivo (FINŠGAR; JACKSON, 2014). O emprego de inibidores é considerado uma forma efetiva e econômica de se controlar a corrosão metálica, utilizado em sistemas de resfriamento de água, na indústria química e petroquímica, em tintas e revestimentos, na construção civil, entre outros (VESPA, 2017).

Estudos recentes nos Estados Unidos indicaram que suas industriais gastaram cerca de U\$ 276 bilhões/ano e cerca de 900 milhões/ano de toneladas de inibidores de corrosão. Esse mercado é compartilhado por cerca de 40 % dos inibidores orgânicos, como sulfatos e fosfatos (para torres de resfriamento) e 60 % de inibidores inorgânicos, como, aminas, dietilaminas, imidazolinas, entre outros, que são utilizados, principalmente, na indústria petroquímica (PALOU; LIKHANOVA, 2013).

Os inibidores de corrosão quando adicionados ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas (ALMEIDA, 2017).

O uso de inibidores sintéticos é o método mais popular e fácil para o combate a corrosão. Isso deve-se a associação da viabilidade econômica, alta eficiência e facilidade na aplicação (GOYAL et al., 2018). Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os

materiais metálicos em meio ácido; são inibidores de adsorção, os quais se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o.

Ácidos orgânicos são usados como inibidores de corrosão na indústria para a proteção contra a corrosão em cobre, aço e ligas de alumínio. Esses compostos orgânicos possuem várias ligações moleculares contendo heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, que podem ser adsorvidos na superfície do metal (THUY et al., 2016).

O desempenho da maioria dos inibidores dá-se com o aumento da concentração no meio corrosivo. No entanto, após um certo limite chamado de concentração ótima, o aumento da concentração não influencia mais as características de inibição (GOYAL et al., 2018). Além disso, a eficiência de inibição tem sido relatada segundo a composição química, estrutura espacial molecular, estrutura eletrônica molecular, densidade de carga superficial e sua afinidade com a superfície do metal (W.C.PAES, 2018).

Há alguns critérios básicos para a seleção e escolha dos inibidores (COSTA, 2017). São eles:

- a) Deve ser compatível com o processo;
- b) Deve ser solúvel e estável (incluindo temperatura e pressão);
- c) Não deve formar espuma ou resíduos;
- d) Não deve ser poluente ou tóxico;
- e) Custo baixo, inclusive de despejo.

A grande maioria dos inibidores inorgânicos atua promovendo uma rápida oxidação do metal dando origem a uma camada de óxidos que passa a ocupar o local dos sítios ativos da oxidação, reduzindo consideravelmente os processos anódicos (EL-ETRE, 2007).

3.5.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do ânodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície metálica, ocorrendo polarização anódica (GENTIL, 2014).

A utilização dos inibidores pode ser feita de maneira indeterminada, isto é, após uma dosagem inicial com solução concentrada do inibidor, que forma a película protetora, é possível reduzir-se a concentração do inibidor sem que haja ataque do metal. Em alguns casos, pode-se até adicioná-lo somente de tempos em tempos. As adições subsequentes do

inibidor são para reparar pequenas discontinuidades que podem ocorrer na película protetora durante a operação do equipamento (GENTIL, 2014; PETERSEN, 2016).

Como exemplos de inibidores anódicos, substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, cromatos, nitratos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos, porque reagem com íons metálicos M^{n+} que são produzidos no ânodo, formando produtos insolúveis que tem ação protetora (GENTIL, 2014).

Um exemplo prático, pode ser observado na equação 1, onde os carbonatos possuem em sua hidrólise o íon hidroxila (PETERSEN, 2016):

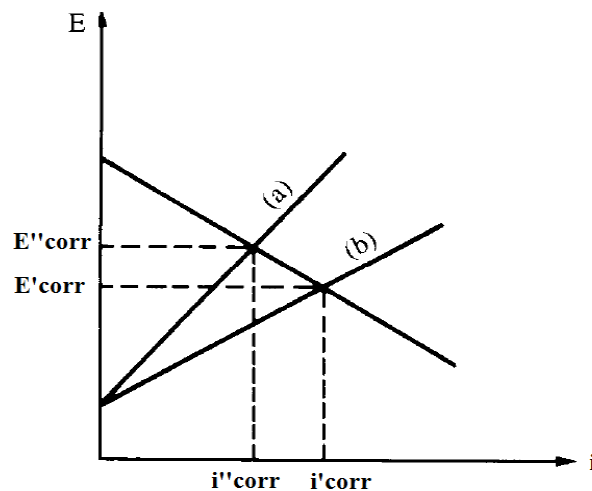


Após o íon OH^- reage com o íon metálico M^{n+} produzido no início da oxidação do ânodo, sendo representado a seguir (2):



A figura 3 mostra um diagrama de polarização da ação do inibidor anódico.

Figura 3 - Diagrama da ação potencial da corrosão (a) com inibidor e (b) sem inibidor



Fonte: Freire, 2005.

Na figura verifica-se que a curva com o inibidor adicionado na solução em (a), supondo-se que não houve modificação da reação catódica, reduz a intensidade da corrente para a reação anódica e promove o aumento do potencial. Assim um inibidor anódico aumenta a polarização anódica e, por conseguinte, desloca o potencial de corrosão na direção positiva.

3.5.2 Inibidores catódicos

Inibidores catódicos inibem a evolução do hidrogênio em soluções ácidas ou a redução do oxigênio em soluções alcalinas ou neutras (SASTRI, 2011) Esses inibidores têm em suas composições íons metálicos capazes de produzir reações catódicas que geram compostos insolúveis que se precipitam seletivamente nos sítios que são alcalinos (LIKHANOVA, 2013); VESPA, 2017).

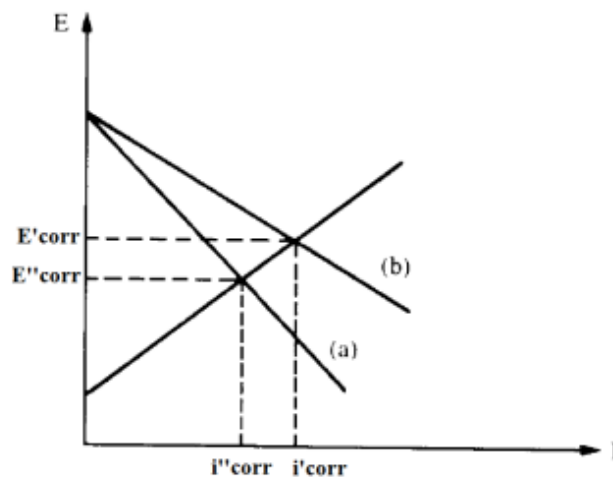
Sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos pois os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formam com as hidroxilas $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, cessando o processo corrosivo. Para Gentil (2014), os inibidores catódicos agem fazendo uma polarização catódica no cátodo e como o metal não entra em solução mesmo que esse não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas.

A ação inibitória, com esse mecanismo, pode ocorrer em águas com dureza temporária, isto é, água contendo bicarbonato de cálcio ou de magnésio. A reação no cátodo pode ser descrita, conforme reação 3.



A figura 4 mostra um diagrama de polarização da ação do inibidor catódico.

Figura 4 - Diagrama da ação potencial da corrosão (a) com inibidor e (b) sem inibidor



Fonte: Freire, 2005.

Os inibidores catódicos controlam a corrosão deslocando o potencial de corrosão para valores mais negativos, além de aumentar o pH do meio e atenuar a solubilidade do íon ferro.

3.5.3 Inibidores de adsorção

Nunes (2007) define que os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias têm a capacidade de formar películas sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo com a reação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas estão os sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre.

Estas películas de proteção são afetadas pela velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato efetivo na adsorção do inibidor, tempo em que há contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido (PETERSEN, 2016).

Cardozo (2017) relata que há uma lacuna tecnológica dentro da linha de pesquisa da utilização de resíduos agroindustriais como fonte de potenciais inibidores de corrosão. Os polifenóis presentes nos subprodutos agroindustriais são produtos com potencial valor agregado, com aplicação como aditivos alimentícios naturais e agentes que previnem doenças.

A inserção de uma tecnologia de extração dentro de uma cadeia de produção já consolidada e detentora de escala é um requisito considerado como básico nessa linha de trabalho. Dessa forma, visto que a quantidade de resíduos gerada é muito grande, agregar valor aos subprodutos pode ser interessante do ponto de vista econômico, científico e tecnológico.

3.6 INIBIDORES VERDES DE CORROSÃO

Estudos relatam a forma de ação dos inibidores verdes na superfície do material metálico, onde vários mecanismos de ação podem ser descritos de acordo com as propriedades físico-químicas do grupo funcional do inibidor utilizado (RANI; BASU, 2012). De modo geral, o mecanismo de ação dos inibidores deve ser de maneira fácil e que não prejudique o meio em que está submetido. Além disso, o inibidor deve ser facilmente adsorvido na superfície metálica através de processos de quimissorção e fisissorção, formando uma camada protetora (PALOU; LIKHANOVA, 2013).

Os produtos naturais provenientes de extratos vegetais constituem uma classe considerável de inibidores de corrosão, porque estão facilmente disponíveis, são renováveis e

não tóxicos (SAXENA et al., 2018). Os constituintes abundantes nesses extratos tais como flavonoides, polifenóis, polissacarídeos têm potencial de inibir o processo corrosivo no aço (KRISHNEGOWDA et al., 2013). A grande maioria dos produtos naturais contém grupos funcionais do tipo NH_2 , $\text{C}=\text{O}$ e CHO e são conhecidos como inibidores verdes de corrosão viáveis, pois esses compostos são adsorvidos na superfície do metal, formando uma película protetora que ajuda a minimizar o processo corrosivo (SAXENA et al., 2018).

Para Behpour et al. (2012), inibidores verdes de corrosão são biodegradáveis e não contém metais pesados ou outros componentes tóxicos. A literatura mostra pesquisas que relatam o uso bem-sucedido de substâncias verdes que promovem a inibição da corrosão em metais em meios ácidos e alcalinos.

Ramde, Rossi e Zanella (2014), utilizaram o extrato vegetal de *Camellia sinensis* como inibidor de corrosão no latão Cu65/Zn35 em soluções de Na_2SO_4 0,1 M em pH 7 e pH 4. Os resultados indicaram que o extrato é um inibidor de corrosão muito eficaz para o processo de corrosão no latão tanto em meio ácido, quanto no meio neutro através da adsorção.

Souza et al, (2015) analisaram o efeito inibitório do extrato de *Piper Nigrum L.* sobre a corrosão do aço Carbono em meio ácido constatando que as eficiências de inibição das diversas concentrações de extrato bruto como inibidor foi maior que as eficiências de inibição das mesmas concentrações de piperina pura como inibidor. As eficiências foram de 97 % do extrato bruto e 70 % da piperina pura.

Paul et al. (2012), avaliaram a corrosão do aço carbono através dos inibidores verdes levedura, pimenta e casca de alho. Os pesquisadores concluíram que os inibidores utilizados agiram como bons inibidores de corrosão sobre o aço em meio ácido e com isso podem restringir o uso de produtos químicos tóxicos como inibidores.

Rocha, Gomesa, D'Eliab (2014), avaliaram a eficiência de inibição da corrosão de extratos provenientes da casca da manga e da laranja no aço carbono em solução de HCl 1 mol.L^{-1} . Nesse estudo, concluíram que a concentração dos inibidores e a eficiência variam proporcionalmente, ou seja, a medida que aumentava a concentração, a eficiência aumentava. Além disso, puderam constatar que na concentração de 400 mg.L^{-1} da casca da manga e da laranja, as medidas de perda de massa mostraram um aumento na eficiência de 97 % e 95 %, respectivamente, no período de 24 h.

Kumar, Pillai e Thusnavis (2011), avaliaram o efeito da semente da goiaba (*P. Guajava*) sobre o aço carbono em solução ácida média. Através das análises, o estudo completo revela a eficiência do extrato de sementes *P Guajava* como inibidor de corrosão seguro, ecológico e alternativo para o aço carbono em meio ácido.

El-Etre (2007), analisou o comportamento do extrato da folha de oliveira como inibidor de corrosão no aço carbono em solução ácida de HCl 2 mol.L⁻¹. O extrato apresentou-se como uma alternativa viável a substituição de inibidores orgânicos tóxicos.

Recentemente, a consciência ecológica crescente a nível mundial e protocolos ambientais rigorosos não estão mais permitindo o uso de inibidores de corrosão sintéticos (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017). Seguindo essa tendência na busca de inibidores verdes de corrosão, além de dar outras finalidades, resíduos agroindustriais podem ser utilizados, o uso da borra do café e da erva-mate podem ser utilizados como inibidores verdes de corrosão.

Solano et al. (2018), utilizaram um resíduo agroindustrial baseado em óleo de farelo de arroz como inibidor de corrosão no aço 1018 apontando melhoria no sistema, chegando a uma eficiência de 59 %.

O desempenho de um inibidor orgânico está relacionado à estrutura química e propriedades físico-químicas do composto, como grupos funcionais. Substâncias inorgânicas como fosfatos, cromatos, dicromatos, foram eficazes como inibidores de corrosão em soluções ácidas. Contudo, a grande desvantagem do uso desses inibidores é devido a sua toxicidade, o que tem sido alvo de severas críticas (BEHPOUR et al., 2012). Nesse contexto, para evitar inibidores tóxicos, inibidores de corrosão alternativos contendo funções polares com nitrogênio, oxigênio têm demonstrado boa eficiência no combate a corrosão (MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014).

Segundo Paul e Kar (2012), alguns produtos naturais como extratos de plantas e de proteína de origem animal são utilizados em soluções ácidas de decapagem.

Diferentes ácidos são empregados nos processos de decapagem em diversos setores industriais, dentre eles o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, entre outros. O ácido clorídrico tem sido o mais utilizado, pois nos processos corrosivos forma cloretos metálicos que são muito solúveis em fase aquosa (FINŠGAR; JACKSON, 2014).

3.7 CAFÉ

O café é o produto mais comercializado mundialmente, depois do petróleo. A fruta do café foi descoberta nas montanhas da província de Keffa, atualmente a Etiópia, no século VI e levado para a Arábia e de lá para a Europa por volta de 1500. No ano de 1700, mudas são transferidas para a América Central e do Sul, chegando ao Brasil em 1727 (ARAUJO, 2007).

Segundo Cid e Peña (2015), o nome genérico *Coffea* abrange, aproximadamente, 70 espécies mas apenas duas delas são economicamente importantes: *Coffea arábica* que representa três quartos da produção mundial de café e *Coffea canéfora var.robusta*. As diferenças entre essas espécies incluem o clima ideal para florescer, composição química e a característica da bebida feita com o grão torrado.

De acordo com a *International Coffee Organization* (ICO), é possível observar que 80 % do café produzido no mundo é oriundo de dez países. O Brasil, produz 2.859.502 toneladas de café por ano, sendo um dos principais países exportadores de café.

O consumo de café representa um hábito mundial e sua bebida é uma das mais consumidas. O sabor e aroma são atrativos que justificam e estimulam a grande aceitação e consumo desta bebida (ARAÚJO, 2007). O café é considerado uma bebida funcional com potenciais benefícios à saúde devido às suas capacidades de eliminação de radicais livres. Ácidos fenólicos, especialmente o ácido clorogênico, que é encontrado em abundância no café, pode ser utilizado para combate de doenças crônicas não transmissíveis (CHEONG et al., 2013).

Durante as transformações do café em grãos, as etapas de processamento geram grandes quantidades de resíduos, como a borra de café. Aproximadamente, 650 kg de borra de café são produzidas a partir de 1 tonelada de grãos de café verde. Além disso, durante a preparação de 1 kg de pó de café, aproximadamente 2 kg de borra úmida são obtidos (KARMEE, 2017).

A borra do café é um resíduo com tamanho de partícula muito fino e altas umidade, carga orgânica e acidez, gerada durante a produção de café instantâneo. Cerca de 50 % da produção de café no mundo é usada para o preparo de café solúvel, portanto, a borra de café é gerada em grandes proporções, com uma produção anual de 6 milhões de toneladas. Um dos principais problemas encontrados pela indústria cafeeira é a disposição desses resíduos, que até o momento inclui descarga no esgoto ou nos aterros sanitários, incineração, alimentação do gado e utilização como enchimento e adsorvente em material termofixo (PALOMINO GARCÍA, LR ; DEL BIANCHI, 2015).

Esse resíduo contém cafeína, taninos e polifenóis, embora em menores quantidades que a casca e a polpa. Atividades biológicas têm sido avaliados nos extratos de borra de café, os quais tem mostrado expressiva atividade antiradicalar, antioxidante e antitumoral, embora apenas uma limitada ação anti-inflamatória (RAMALAKSHMI et al., 2009).

Murthy e Naidu (2012) analisaram a polpa, a casca, o tegumento e a borra de duas variedades de café (Arábica e Robusta), concluindo que esses resíduos contêm quantidades apreciáveis de compostos bioativos com capacidade antioxidante elevada e teor de polifenóis

totais entre 1 % a 1,5 % (mEq de ácido gálico) e estabelecendo, mediante análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que o principal componente é o ácido clorogênico, presente em teores na faixa de 10-23 %.

3.8 ERVA-MATE

As folhas frescas e caules de *Ilex paraguariensis* são usadas para preparar o produto comercial denominado “erva-mate”, que é usado no nordeste da Argentina, no sul do Brasil e no leste do Paraguai para preparar uma bebida tipo chá de nome “mate ou chimarrão”. Esse chá, por meio de infusões e/ou decocções é consumido por 30 % das populações já mencionadas a uma taxa de 1 L/dia de chimarrão. *Ilex paraguariensis* é popularmente usado como antirreumático, para o trato de distúrbios gastrointestinais devidos suas propriedades eupéptica e colerética (SOUZA et al., 2015). Além disso, os benefícios atribuídos ao consumo de extratos aquosos de erva-mate têm sido primordialmente relacionados com compostos fenólicos presentes na planta (SILVEIRA et al., 2017).

Para a erva-mate, Camargo (2011) determinou teor de compostos fenólicos totais em amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) comerciais do Brasil e do Uruguai. O teor de polifenóis totais variou na faixa de 8,05 a 0,57 g.L⁻¹ com um decréscimo ao longo do consumo. Já para a erva-mate adquirida no Uruguai, o teor de polifenóis totais foi superior a 11,79 g.L⁻¹.

Ribani (2006), analisou amostras de erva-mate provenientes do Sul do Brasil e os extratos simulando a bebida chimarrão através de extrações metanólicas (1:1). Esse estudo observou que a erva-mate contém teores de flavonóis superiores em 13,3 % para quercetina (µg/g) e 15,0 % para kaempferol (µg/g), quando comparado ao chimarrão, indicando que o extrato elaborado não extrai totalmente os flavonóis da erva-mate.

Os compostos fenólicos presentes na erva-mate são os polifenóis, principalmente o ácido clorogênico e as xantinas, tais como cafeína e teobromina. Além disso, apresenta alcalóides de purina como, o ácido cafeico, por exemplo, flavonóides (rutina, quercetina e kaempferol), saponinas, polissacarídeos, proteínas, minerais (fósforo, ferro, cálcio e alumínio) e as vitaminas, tais como C, B1 e B2 (GULLÓN et al., 2018).

Chaicouski et al. (2014), determinaram a quantidade de compostos fenólicos totais presentes em extratos líquidos e secos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em meios aquoso e hidroalcoólico. A quantidade de fenólicos extraídos para os extratos líquidos hidroalcoólico e aquoso foram de 3,2 e 1,47 g.Kg⁻¹ para os extratos, respectivamente. Os valores referentes aos

fenólicos dos extratos secos obtido pelo método *foam-mat* foram de 0,41 g.Kg⁻¹ e 0,97 g.Kg⁻¹, para extrato seco aquoso e seco hidroalcoólico, respectivamente

Em geral, os compostos fenólicos presentes no café e na erva-mate apresentam estruturas aromáticas conjugadas, cadeias alifáticas longas, tais como heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio com pares de elétrons livres que estão disponíveis para formar ligações com a superfície do metal; na maioria dos casos, eles atuam sinergicamente para exibir boa eficiência em relação à proteção da corrosão (PALOU; LIKHANOVA, 2013).

De acordo com Vieira e Almeida (2017), existe um potencial de utilização de resíduos agroindustriais para obtenção de produtos de valor agregado decorrente da necessidade de utilização racional dos recursos naturais, do uso correto da biomassa em atenção à questão ambiental e do desenvolvimento e aplicação de tecnologias a essas demandas.

Conforme pode ser observado, os resíduos de café e erva-mate ainda possuem valores elevados de compostos fenólicos e antioxidantes capazes de atuar em diferentes frentes de trabalho, inclusive como inibidores de corrosão em meio ácido.

4 METODOLOGIA

Nesta seção, serão abordados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa.

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado o metal de aço carbono AISI 1020, por ser um material bastante utilizado nas indústrias devido ao seu baixo custo em comparação a outros metais, bem como na fabricação de tanques de armazenamento de ácidos, tubulações, estruturas metálicas, entre outras. Por esse motivo, há grande interesse da comunidade científica em estudar a corrosão nesse material.

Os extratos vegetais utilizados foram o pó de café e erva-mate comercial encontrados em mercados locais da cidade de Santa Maria – RS.

4.2 RESÍDUOS A PARTIR DO PÓ DE CAFÉ E DA ERVA-MATE

Os processos de simulação para a obtenção dos resíduos (borra de café / erva-mate) foram realizados da seguinte maneira.

4.2.1 Borra de café

Em um funil de passar café, foi colocado papel filtro e despejado, aproximadamente, 200 g de pó de café. Na sequência, cerca de 400 mL de água a uma temperatura controlada de 80 °C foi misturada ao pó. O tempo de extração desse processo foi, em torno, de 15 min. Esse procedimento foi repetido até atingir quantidade suficiente de borra de café.

4.2.2 Resíduo da erva-mate

Procedimento similar ao descrito anteriormente. Porém, a mudança no tempo do processo de extração foi, em torno, de 20 min. Essa diferença deve-se ao fato de que a erva-mate possui tamanho de partícula maior em relação ao pó de café.

Ao término desses procedimentos, os resíduos foram encaminhados, separadamente, a secagem em estufa convectiva com circulação de ar forçado a uma temperatura controlada de 40 °C por 24 h.

4.3 PREPARO DO EXTRATO

Preliminarmente, foi realizado um estudo dos melhores tipos de solventes e combinações para extração dos compostos fenólicos dos resíduos utilizados. Além disso, foi testado a influência da temperatura no processo de extração dos fitoconstituintes. A Tabela 2, mostra os solventes e misturas utilizados em diferentes proporções.

Tabela 2 - Solventes e misturas testados preliminarmente na extração dos fenóis

Solventes-Mistura	Solvente/Mistura (%)
Acetona-Água	60/40
Acetona - Água	80/20
Etanol - Água	60/40
Etanol - Água	80/20

Fonte: Autor, 2019.

Nesse processo, tanto para a borra do café quanto para o resíduo da erva-mate, previamente secos, cerca de 600 mL de diferentes solventes e misturas (acetona/água 80/20; acetona/água 60/40; etanol/água 80/20; etanol/água 60/40) foram adicionados a 300 g, aproximadamente, dos resíduos.

A mistura resíduo/solvente foi deixada sob agitação constante por um período de 1,5 h. Na sequência, com o auxílio de uma bomba a vácuo realizou-se a filtração e o filtrado foi encaminhado para uma nova secagem, em estufa com circulação forçada de ar a temperatura controlada de 50 °C por um período de 36 h aproximadamente.

No produto obtido após a secagem foi executado os procedimentos de determinação dos compostos fenólicos existentes e análise FTIR.

4.3.1 Determinação do teor de compostos fenólicos

Para a determinação do teor de compostos fenólicos presentes nos resíduos da borra do café e da erva-mate, utilizou-se o método de Análise de Fenóis Totais e Outros Substratos de Oxidação e Antioxidantes por meio do Reagente Folin Ciocalteu descrito por Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1998).

Em balões volumétricos, foram adicionados os seguintes compostos:

- 1000 µL de amostra de resíduos (borra de café e erva-mate);
- 4 mL de água destilada
- 1000µL de reagente Folin Ciocalteu
- 4 mL de carbonato de sódio (NaCO₃) 10 %.

As amostras foram mantidas fora do alcance de luz e em repouso aguardando um tempo de 2 h aproximadamente, para que os componentes reagissem entre si formando uma solução em tons de azul. Na sequência, essas soluções foram analisadas em espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de 735 nm.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para verificação dos grupos funcionais existentes nos resíduos da borra do café e da erva-mate.

A técnica de FTIR é uma análise qualitativa de compostos orgânicos, simples e rápida. Essa análise permite observar os grupos funcionais característicos de vibração durante o aparecimento de bandas espectrais na região do infravermelho em frequências específicas. Foi avaliada a presença de grupos funcionais característicos na composição das frações dos extratos. Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr), contendo os resíduos dos extratos vegetais e os produtos de corrosão oriundos do processo corrosivo após o procedimento de imersão.

Para a realização do ensaio foi utilizado o espectrofotômetro de infravermelho FTIR Shimadzu IR-Prestige-21 spectrometer localizado no Departamento de Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria – RS.

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS METÁLICAS

As amostras foram preparadas na seguinte ordem: corte, lixamento, polimento e identificação.

Para o corte das amostras, o metal utilizado foi extraído de chapas laminadas de aço AISI 1020 (0.2 % C, 0.4 % Mn e 99.4 % Fe), através de uma máquina de corte a disco.

O corte foi realizado em baixa velocidade, utilizando fluido refrigerante para não ocorrer aquecimento excessivo das amostras com a finalidade de evitar possíveis alterações na microestrutura metálica. As amostras foram extraídas em seção longitudinal paralela à direção de laminação. As amostras foram cortadas na dimensão 25 x 50 mm e, por fim, furadas em uma furadeira de bancada com uma broca de 4 mm.

O processo de lixamento tem por objetivo eliminar riscos e marcas obtidos durante o processo de corte. Esse procedimento foi realizado em uma politriz/lixadeira metalográfica marca Panambra - modelo D-10 e foi necessário para facilitar durante a análise microscópica, sendo assim um dos processos mais importantes para a técnica metalográfica. As amostras foram lixadas com lixas d'água com as seguintes granulometrias: 220, 320, 400, 600, e 1200 mesh.

O polimento é o processo final de preparação das amostras e sua finalidade é eliminar riscos e marcas mais finas que não foram possíveis retirar durante o processo de lixamento. Para esse processo, utilizou-se uma politriz metalográfica marca Panambra - modelo D-10 em forma de disco, em rotação constante.

A paquimetria consistiu em verificar as dimensões das amostras para o cálculo da área, através de um paquímetro digital (Metrotools, 150 mm), antes de serem imersas em solução ácida.

A identificação de cada amostra foi realizada através de numeração, utilizando um jogo de punção marca Algarismos.

Por fim, cada peça foi lavada com água destilada, desengordurada com acetona, secadas em corrente de ar quente e pesadas em uma balança analítica marca Shimadzu - modelo AY-220.

4.4.1 Rugosidade

A superfície metálica é composta de irregularidades finas ou de erros micro geométricos resultantes da ação inerente ao processo de corte e fabricação (marcas de avanço, aresta de corte, desgaste da ferramenta, entre outras) (MACHADO et al, 2011). O acabamento sofre

influência de diversos parâmetros de usinagem, incluindo: geometria da peça, rigidez da máquina-ferramenta, material da peça e da ferramenta, condições de corte (SANTOS; SALES, 2007).

Sabe-se que a rugosidade da superfície é um dos fatores que afeta o processo de corrosão por isso a importância de determinar esse parâmetro (GOSAI; BHAYSAR, 2016).

A avaliação da Rugosidade Superficial dos corpos-de-prova foi realizada através de rugosímetro digital Prazis RUG-03 disponível no curso de Odontologia da Universidade Federal de Santa Maria – RS. Para cada corpo-de-prova, em cada período de avaliação, foram feitas 3 medidas na horizontal e mais 3 na vertical, para determinar a rugosidade superficial.

4.4.2 Morfologia superficial do corpo de prova

A análise da superfície das amostras metálicas foi efetuada por microscopia óptica metalográfica em microscópio metalográfico Trinocular com Aumento de 100 a 1000 x, OPTON-07Y-PL. Apesar do desenvolvimento de microscópios mais potentes, o microscópio metalográfico ainda é muito utilizado como uma técnica para análise e caracterização de metais.

O princípio de funcionamento do microscópio óptico está baseado na óptica geométrica e nos efeitos da interação da luz com a matéria: a reflexão e refração da luz. Os dois efeitos ocorrem concomitantemente. No primeiro, parte do raio de luz incidente sobre a amostra é refletido no meio de origem e é o responsável pela formação da imagem. No segundo, parte desse raio atravessa a amostra sofrendo desvio em sua direção. Este efeito, aplicado a um conjunto de lentes – objetiva e condensadora – proporciona uma melhor resolução da imagem, cerca de 0,5 μm , e um aumento de até 500 vezes (AZEVEDO, 2010).

Uma limitação desse microscópio convencional é a impossibilidade de uma análise morfológica para amostras com grande relevo, como na análise de fraturas. Nestes casos, é mais recomendado o uso de estereomicroscópio. Este tipo de microscópio é composto por dois conjuntos ópticos independentes que permitem uma visão em três dimensões da amostra proporcionando uma melhor caracterização da sua morfologia (AZEVEDO, 2010).

4.4.3 Difração de Raio X (DRX)

Os produtos de corrosão existentes nas superfícies das amostras imersas após 21 dias em solução de HCl pura e com os inibidores foram submetidas à análise qualitativa por

difratometria de raios X. A análise foi realizada em um difratômetro Rigaku Miniflex 300, localizado no Departamento de Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria – RS.

4.5 ENSAIO DE CORROSÃO

Para analisar o processo corrosivo em metais, diversas técnicas podem ser utilizadas. neste trabalho será abordado o ensaio gravimétrico de perda de massa para determinar a taxa de corrosão e a eficiência dos inibidores testados e também ensaios eletroquímicos baseados em técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância.

4.5.1 Ensaio gravimétrico

Os ensaios gravimétricos avaliam a velocidade de corrosão pela determinação da perda de massa do material quando imerso no meio corrosivo. Como a variação de massa sofre influência da área exposta e do tempo de imersão, essas duas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão. Essa técnica é apropriada para quantificar o processo de corrosão generalizada. Para a corrosão localizada há a possibilidade de expressar essa taxa em função da profundidade ou penetração do ataque. Algumas unidades usadas para expressar esse parâmetro são: miligramas por decímetro quadrado por dia, gramas por metro quadrado por dia, polegada por penetração por ano, milímetro por ano, gramas por metro quadrado por ano, milésimo de polegada de penetração por ano, entre outras (GENTIL, 2014).

O tempo de ensaio depende da agressividade do meio, podendo demorar dias, meses ou mesmo anos. Sua execução deve respeitar as condições estabelecidas nas normas NACE TM0169 e ASTM G31 que tratam sobre os ensaios laboratoriais de corrosão por imersão de metais.

No método gravimétrico, a perda de massa é calculada pesando as amostras antes e após cada período de imersão. e a taxa de corrosão pode ser expressa pela Equação 4:

$$r_{corr} = \frac{k \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho}$$

(4) em que: r_{corr} é a taxa de corrosão, k é a constante para obter r_{corr} na unidade desejada ($k = 8,76 \times 10^4$ para mm/ano), Δm é a perda de massa (g), A é a área do corpo de prova (cm^2), t é o tempo de duração do ensaio de perda de massa em horas e ρ é a massa específica do corpo de prova aço carbono igual a $7,87 \text{ g/cm}^3$.

Conhecendo-se a taxa de corrosão de um material em determinado meio, pode-se estimar o tempo de vida de um equipamento. Os valores de taxas de corrosão apresentados em diferentes tabelas referem-se aos materiais no estado puro, entretanto eles podem ser influenciados por impurezas, estado da superfície e tratamentos térmicos.

A eficácia de qualquer inibidor para qualquer metal ou ligas específicas em soluções ácidas agressivas depende da natureza do filme inibidor inerente acumulado sobre a superfície e do número e da natureza dos compostos adsorventes que participam do fenômeno de adsorção (GOYAL et al., 2018).

A eficiência do inibidor (Ef %) pode ser calculada através da equação 5 baseada também na perda de massa do corpo de prova.

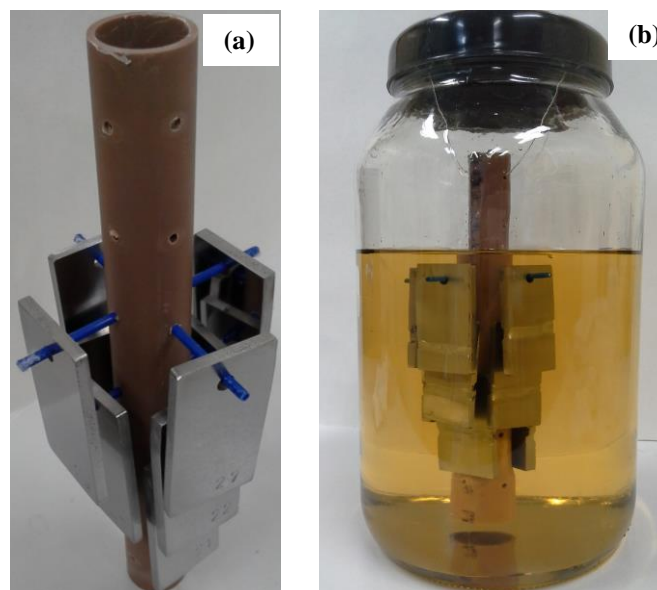
$$Ef (\%) = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100$$

(5)

em que W_o é a perda de massa inicial e W é a perda de massa final.

Os ensaios foram realizados em frascos de vidro com capacidade de 3 L e tampa de plástico, em ausência de luz e temperatura ambiente. Em cada frasco foram imersas 9 amostras metálicas com ajuda de um suporte, fabricado a partir de um cano de PVC de 20 mm de diâmetro com furos de 2 mm intercalados e igualmente espaçados, no qual foram alojadas hastes flexíveis, onde ficaram dispostas as amostras, conforme a figura 5.

Figura 5 - (a) Disposição das amostras metálicas e (b) amostras em solução.



É importante ressaltar que se evitou o contato entre uma amostra e outra, e entre elas e a parede do recipiente. O suporte foi colocado em contato com a solução de 1 mol.L^{-1} de HCl e garantiu-se que cada amostra ficou totalmente imersa no meio corrosivo. O volume da solução utilizado foi de 2,5 L de HCl, o suficiente para evitar alterações na corrosividade durante o ensaio, que tanto pode ser devido ao esgotamento de constituintes corrosivos, como também o acúmulo de produto de corrosão na superfície do metal. Para o estudo da eficiência do inibidor testou duas concentrações $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 1 g.L^{-1} . A solução de controle (sem inibidor vegetal) também foi preparada e ensaiada simultaneamente com as amostras em avaliação.

O período do ensaio foi de 21 dias, sendo que a cada 7 dias, três corpos de prova (triplicata) foram retirados do frasco de vidro para análise. Cada amostra metálica foi desengraxada com acetona, lavadas com água destilada e decapadas com solução ácida (contendo 500 mL de HCl e 3,5 g de hexametilenotetramina, por litro de solução). Este processo consistiu em imergir e escovar as amostras para a retirada dos produtos de corrosão que haviam se depositado sobre sua superfície. Posteriormente, cada peça foi lavada com água destilada, depois com acetona, secadas em corrente de ar quente e finalmente pesadas.

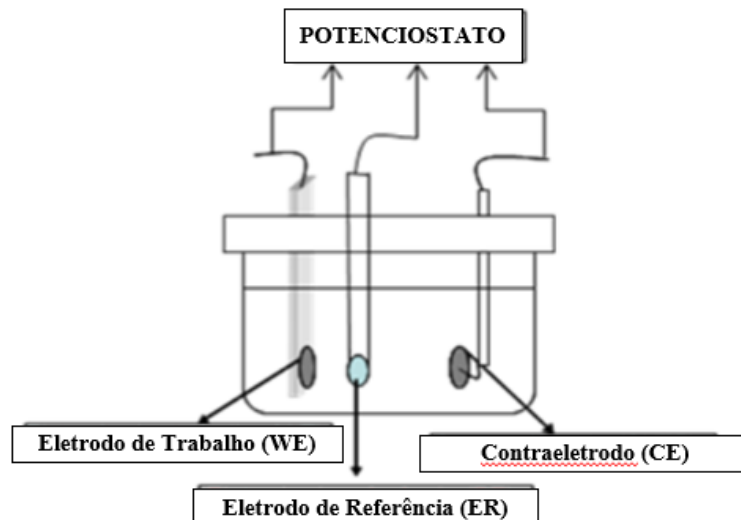
4.5.2 Técnicas Eletroquímicas

Os métodos eletroquímicos compreendem um amplo campo de técnicas analíticas baseadas numa variedade de princípios físico-químicos, que podem ser amplamente agrupados em técnicas como potenciometria, condutometria e voltametria (linear, cíclica, de pulso diferencial) rotineiramente aplicadas até medições sofisticadas de espectroscopia de impedância eletroquímica (IZQUIERDO; KRANZ, 2016). Além disso, os testes eletroquímicos permitem procedimentos simples e resultados em curto período de tempo (BANSOD et al., 2017).

Em geral, é aplicado um potencial ao sistema estudado e a corrente é monitorada ou vice-versa. O potenciostato é utilizado para aplicação de tensão (ou variação de tensão) na amostra metálica mergulhada em um eletrólito. Esta tensão força a interface metal-eletrólito além do estado de equilíbrio, causando um fluxo de corrente elétrica que pode ser mensurado. Os experimentos são realizados em uma célula eletroquímica contendo, geralmente três eletrodos: (a) trabalho (WE), onde ocorrem os processos eletroquímicos de interesse; (b) referência (RE), que permite a aplicação de um potencial conhecido em relação ao eletrodo de

trabalho e (c) o contra eletrodo (CE), utilizado para fluir a corrente do sistema (RIBEIRO, 2016). A figura 6 mostra o sistema padrão utilizado.

Figura 6 - Esquema do sistema utilizado para técnicas eletroquímicas



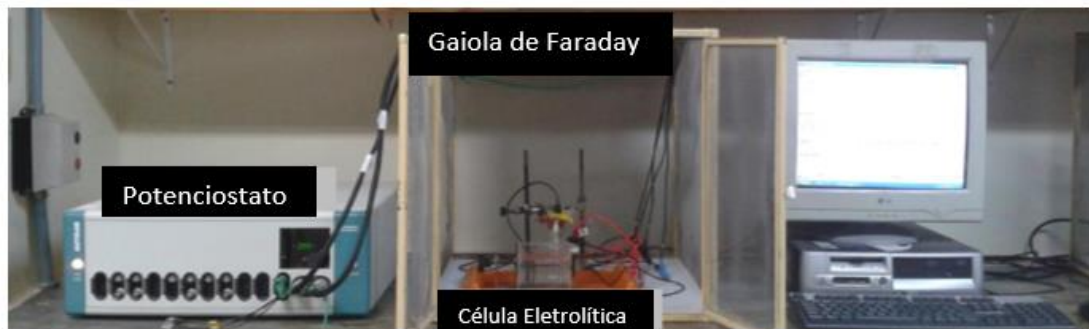
Fonte: Adaptada de Neckel, 2009.

Nesse caso, os corpos de prova foram seccionados transversalmente em 1 mm^2 , segundo a norma ASTM G59-97. Para realizar as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato PGSTAT30 da marca Autolab, com eletrodo de referência (ER) Ag/AgCl saturado, e um contra eletrodo (CE) de platina e o eletrodo de trabalho (ET) foram as amostras (corpos de prova) seccionados. O eletrólito foi a solução de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} . Os dados foram extraídos a partir do Software Nova 1.11 acoplado ao equipamento. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Polímeros (LAPOL) e no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem (LACOR), ambos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e de Voltametria Cíclica, foi montada em uma cuba acrílica, com os eletrodos e o eletrólito. Para a EIS, uma corrente de amplitude de 10 mV e uma faixa de frequência de $0,01 \text{ Hz}$ a 10^5 Hz foram aplicadas. Já para a voltametria cíclica, o procedimento teve como parâmetros uma amplitude de -200 a $+200 \text{ mV}$, velocidade de 1 mV.s^{-1} e passo de $0,5 \text{ mV}$.

A seguir, na figura 7 são mostrados os equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos estudados neste trabalho.

Figura 7 - Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos



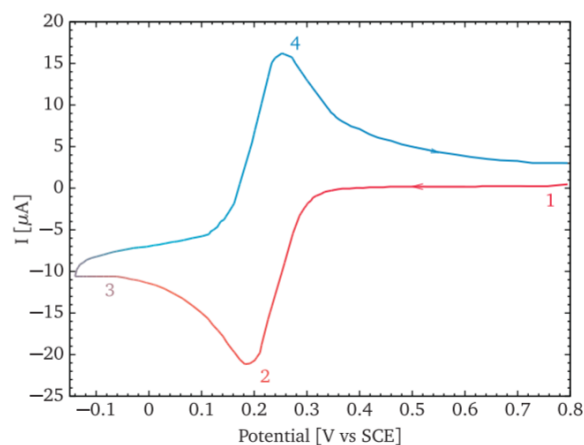
Fonte: Costa, 2014, adaptada.

4.5.2.1 Voltametria

A voltametria é um dos métodos eletroquímicos mais utilizados. Essa técnica consiste em uma varredura potencial linear com um eletrodo submerso em solução com espécies eletroativas. Diversas reações eletroquímicas ocorrem em diferentes potenciais específicos, alterando a concentração das espécies reativas ao redor do eletrodo (LAMARE et al., 2015).

Essa técnica é baseada em reações que envolvem a transferência de carga entre o eletrodo e espécies em solução (LAMARE et al., 2015). A corrente é medida enquanto ocorre a varredura no material em um intervalo pré-determinado, resultando em um voltamograma onde podem ser observadas as reações eletroquímicas dos vários compostos presentes (VAN MEGEN et al., 2012), bem como a dinâmica e a reversibilidade da transferência de elétrons. A figura 8, a seguir, ilustra uma curva característica da voltametria cíclica.

Figura 8 - Voltamograma de uma reação genérica de oxirredução.



Fonte: Pérez-Brokate et al., 2015.

Cada direção da reação, contribui para correntes opostas chamadas de anódicas e catódicas. Na figura 8, o ponto 1, significa que a solução inicial possui apenas uma espécie eletroativa e o potencial é tal que nenhuma reação ocorre quando o eletrodo é ligado. A medida em que o processo é iniciado, a corrente catódica permanece constante até que em certo momento ela aumenta rapidamente, fazendo com que a concentração da substância na superfície do eletrodo seja diminuída. Isso é possível observar no ponto 2. Assim sendo, a corrente diminui gradualmente até atingir um estado estacionário devido a taxa limitada de difusão das espécies no eletrodo. A direção de varredura é invertida, como é possível observar no ponto 3.

Nessa inversão, a corrente anódica se combina com a corrente catódica, fazendo com que a corrente anódica aumente rapidamente, finalizando, então, o processo de voltametria cíclica.

4.5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é usada para avaliar as taxas de corrosão, uma vez que é uma técnica sensível e não destrutiva e adequada para estudos a longo prazo (LIU; CURIONI; LIU, 2018). Além disso, é uma técnica utilizada ao longo de várias décadas para analisar e compreender processos eletroquímicos.

É uma técnica eletroquímica que envolve a aplicação de um pequeno potencial senoidal ou corrente de perturbação ao redor de um valor em estado estacionário e medição da corrente ou potencial resultante ao longo de uma faixa de frequência e levando em conta o ângulo de defasagem entre potencial e corrente, ou em outras palavras, é extremamente útil na caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram durante o tempo de medição, como no estudo da corrosão quando são empregados inibidores, revestimentos poliméricos, filmes anódicos e proteção catódica de aço em água do mar, por exemplo (VESPA, 2017).

Vespa (2017), diz que os casos em que eletrólitos de maior resistividade são utilizados em processos corrosivos complexos que se alternam ao longo do tempo na superfície metálica, implicando na formação de produtos de corrosão de característica protetora ou não; ou nos casos em que se pretende analisar a influência e a qualidade de revestimentos aplicados no metal base, a técnica de impedância eletroquímica se mostra bastante apropriada.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, é uma técnica poderosa para investigar os processos de transferência e armazenamento de carga. Quando a medição da EIS é

realizada, um potencial de corrente alternada (AC) senoidal de pequena amplitude é aplicado. Isso faz com que seja produzido um sinal elétrico mensurável (impedância e ângulo de fase) na faixa de frequência determinada. Tem a vantagem de separar processos interfaciais em diferentes domínios de frequência e útil para analisar o mecanismo em sistemas com eletrodos (HAN et al., 2016).

O método basicamente consiste na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (em geral de 10 a 20 mV) em um amplo intervalo de frequências, analisando-se a resposta do sistema a esta perturbação, em um potenciostato.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para verificar a significância dos valores no teste da Rugosidade, foi realizada a análise estatística dos dados através do teste ANOVA one-way e teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos durante a realização dos experimentos. Para facilitar a compreensão das análises, será dividido em subitens.

5.1 TEOR DE FENÓIS TOTAIS NOS RESÍDUOS UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES

A extração, determinação e quantificação de compostos fenólicos de plantas e vegetais foi realizada por diferentes métodos de extração, entre eles com solventes orgânicos. A tabela 3, a seguir, mostra os resultados obtidos a partir de testes preliminares com diferentes solventes utilizados para a determinação do teor de fenóis totais.

Tabela 3 - Solventes e misturas testadas preliminarmente na extração dos fenóis totais

SOLVENTE (%)	RESÍDUO	FENÓIS TOTAIS (mg EAG.g ⁻¹ resíduo)
Acetona/Água (80/20)	Borra de café	317,76 ± 0,31
Acetona/Água (80/20)	Erva-mate	Não Determinado
Acetona/Água (60/40)	Borra de café	216,69± 0,23
Acetona/Água (60/40)	Erva-mate	Não Determinado
Etanol/Água (80/20)	Borra de café	247,38±0,05
Etanol/Água (80/20)	Erva-mate	287±0,33
Etanol/Água (60/40)	Borra de café	322,12 ± 0,59
Etanol/Água (60/40)	Erva-mate	375,25 ± 0,73

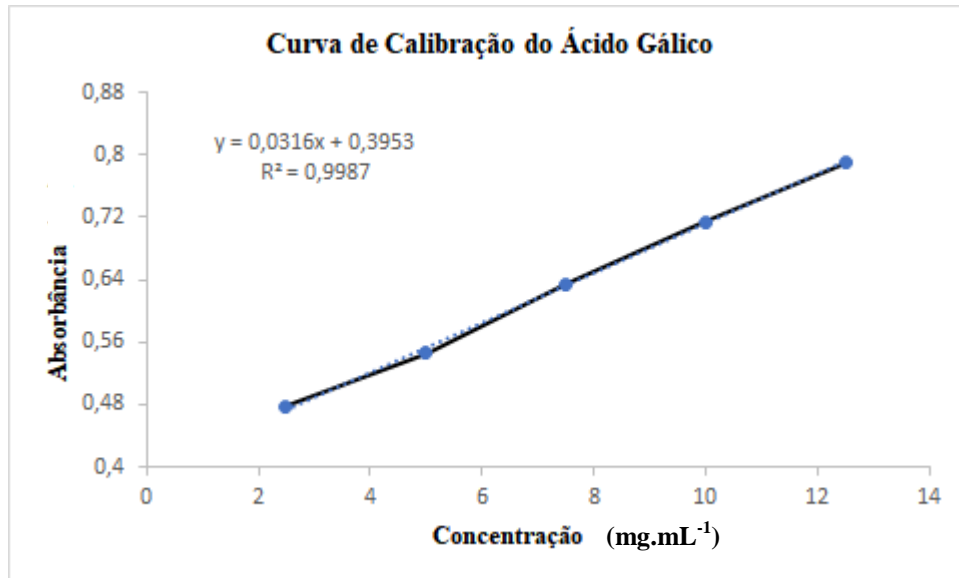
Fonte: Autor, 2019.

O teor de fenóis totais presentes em cada resíduo variou em todos os extratos obtidos utilizando os diferentes solventes. Essa diferença é associada às características dos solventes, como a polaridade e a estrutura dos metabólitos secundários. Apesar de possuírem a estrutura geral semelhante (figura 10) as diferentes posições dos grupos funcionais caracterizam cada substância. Ressalta-se que os compostos fenólicos podem ser extraídos com solventes puros, entretanto a eficiência e rendimentos serão menores e por isso a necessidade da mistura de solventes facilitando o processo de extração (MILEVSKAYA et al., 2018) Nesse estudo, durante a filtração os solventes orgânicos foram evaporados e o coeficiente de distribuição

dos compostos solvatados pela água, as amostras que não possuíam determinações sua distribuição foi para os solventes evaporados (STALIKAS, 2007)

Para a quantificação dos fenóis totais foi construída uma curva de calibração do padrão ácido gálico e está representada na figura 9.

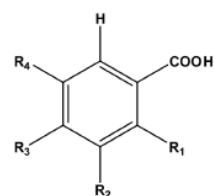
Figura 9 - Curva de calibração padrão do Ácido Gálico



Fonte: Autor, 2019.

Através dessa curva padrão foi possível analisar a linearidade do método de extração de extração dos fenóis totais e foi obtido um coeficiente de correlação ($R^2=0,9987$). Na sequência, é possível verificar na figura 10 a estrutura do ácido fenólico.

Figura 10 - Estrutura do ácido fenólico



Name	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Benzoic acid	H	H	H	H
p-Hydroxybenzoic acid	H	H	OH	H
Vanillic acid	H	OCH ₃	OH	H
Gallic acid	H	OH	OH	OH
Protocatechuic acid	H	OH	OH	H
Syringic acid	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Gentisic acid	OH	H	H	OH
Veratric acid	H	OCH ₃	OCH ₃	H
Salicylic acid	OH	H	H	H

Fonte: STALIKAS, 2007.

Moreira Penna (2015) realizou trabalho com grãos de café rejeitados e moídos, produzindo extratos com acetona 50 %, verificando um valor máximo de fenólicos totais de 71,34 mg EAG/g. Neste trabalho, na maceração com acetona 50 % obtiveram-se 66,1 mg EAG/g café.

Extratos etanólicos, acetona-água (80:20 v/v), de casca, polpa e borra de café foram analisados para a determinação de fenólicos totais por Palomino García e Del Bianchi (2015). Os resultados obtidos foram de 159,50, 72,88 e 77,25 mg EAG/g de resíduo respectivamente.

Por comparação, a quantidade de fenólicos totais obtido, neste trabalho, com acetona 80 % foi de 317,76 mg EAG /g café, valor maior do que os valores obtidos por Palomino García e Del Bianchi (2015) para a borra do café.

A tabela 2 mostra que para o resíduo da erva-mate com a mistura acetona/água não foi possível obter um extrato quantificável para a determinação do teor de fenóis totais.

Costa (2012), estudou a extração de compostos fenólicos na pele de prata do café utilizando uma mistura etanol/água em diferentes proporções. Dentre as misturas estudadas, destaca-se a constituída de etanol/água (50/50) cujo valor obtido foi $302,5 \pm 0,5$ mg EAG.L⁻¹.

Neves (2016), avaliou o efeito da extração sólido-líquido das cascas e grãos de café orgânico, sobre os fenólicos totais, tendo na amostra controle a solução de etanol (80 %) e obteve $383,4 \pm 0,5$ mg EAG.L⁻¹ na casca de café e $662,1 \pm 0,5$ mg EAG.L⁻¹ nos grãos de café.

A quantidade de compostos fenólicos encontrados no extrato depende das espécies de plantas, de vários aspectos relacionados ao cultivo (clima, solo) e ao tipo de processamento, como o ponto de torra e a temperatura de secagem e, ainda, dos procedimentos de extração adotados para a preparação da bebida, já que utilizamos um resíduo.

Bracesco, Contreras e Gugliucci (2011), estudaram os avanços na pesquisa recente da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). Além de todos os benefícios descritos na literatura sobre os compostos fenólicos e antioxidantes, nesse estudo encontram um teor de 5 g.L⁻¹ de compostos fenólicos.

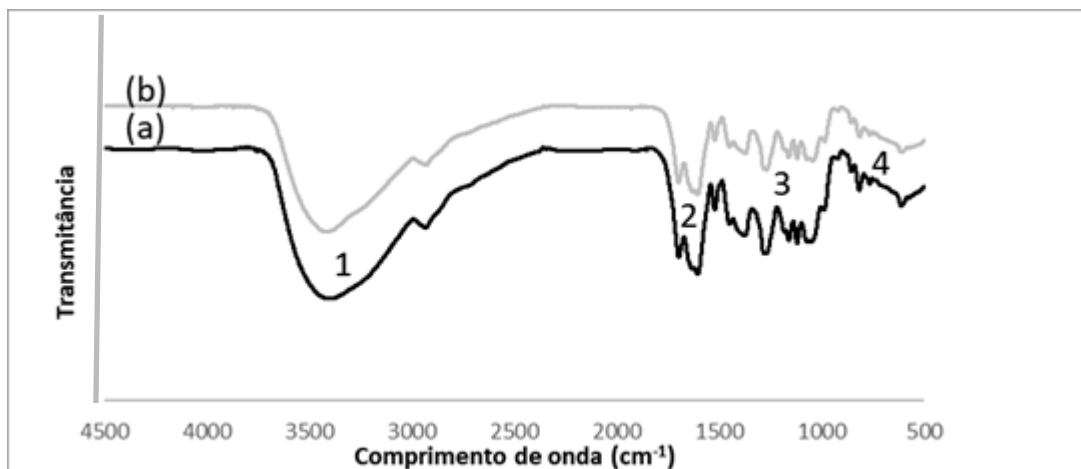
Bassani et al. (2014), basearam-se na maximização a extração de compostos fenólicos totais e flavonóides, bem como atividade antioxidante medida pelo DPPH a partir da erva-mate torrada (*Ilex paraguariensis*) em função do tempo (5, 7,5 e 10 min) e temperatura de extração (60, 75 e 90 ° C). Como resultados, as condições de operação para obter uma maior extração de antioxidantes foi encontrado no tempo de 10 min de extração a 90 ° C e o chá preparado nestas condições experimentais apresentou 427,74 mg EAG.L⁻¹

Colpo et al. (2016), estudaram como diferentes extrações podem influenciar a composição fenólica do extrato, ação radicalar e a capacidade de quelar metais. Os resultados mostraram, dentre as amostras analisadas, uma variação de 1,451 a 0,057 mg EAG.L⁻¹.

5.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em função da transmitância emitida nos extratos da borra do café e no resíduo de erva-mate provenientes da mistura de etanol/água (60/40). A utilização dessa técnica tem por objetivo identificar os grupos funcionais presentes nos extratos. A técnica de FTIR vem sendo muito utilizada para a identificação de compostos orgânicos no uso de inibidores naturais de corrosão. A figura 11 mostra os espectros de FTIR para os extratos erva-mate e da borra de café em meio etanólico (60/40).

Figura 11 - Espectros de infravermelho de: (a) resíduo da erva-mate e (b) borra de café em meio etanólico



Fonte: Autor, 2019.

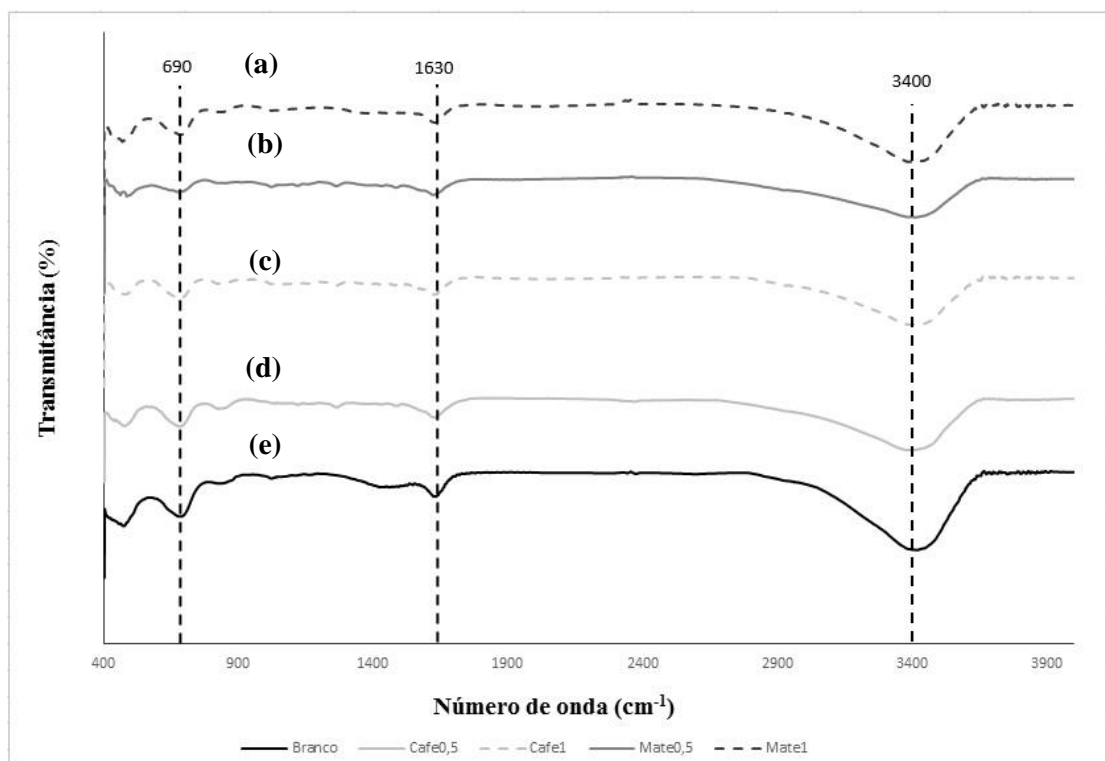
Para Neto (2017), na interpretação e identificação de compostos orgânicos em medidas de FTIR, as regiões de 4000 – 1300 e 900 – 650 cm⁻¹ são muito importantes para uma avaliação preliminar.

A presença de uma banda larga na região 1 (3200 – 3700 cm⁻¹) corresponde ao estiramento OH e pode estar relacionado a presença de compostos hidroxilados como açúcares, fenóis e ácidos carboxílicos (SZYMCZYCHA-MADEJA, 2013). Nas regiões 2 e 3 (1000 – 1900 cm⁻¹), de acordo com Neto (2017), pode-se encontrar sinais de ligações C-O em

ácidos carboxílicos e álcoois, além de compostos fenólicos. Na região 4 ($700 - 900 \text{ cm}^{-1}$), as bandas podem ser características de ligações C-H em aldeídos, de ligações de O-O em peróxidos.

Após os testes de imersão, a mesma técnica de FTIR foi utilizada. Dessa vez, o material para análise foi o produto de corrosão depositado na superfície metálica nas diferentes concentrações de inibidores para verificar se ainda era possível encontrar compostos que por sua vez atuam como inibidores da corrosão. A figura 12 mostra os espectros de FTIR para amostras após o término do ensaio de imersão considerando as diferentes concentrações de inibidores e o meio ácido isento de inibidor.

Figura 12 - Espectro infravermelho de: (a) HCl 1M; (b) borra de café 0,5 g.L^{-1} ; (c) borra de café 1,0 g.L^{-1} ; (d) resíduo da erva-mate 0,5 g.L^{-1} ; (e) resíduo da erva-mate 1,0 g.L^{-1} após imersão das amostras no período de 21 dias em HCl 1 mol.L^{-1}



Fonte: Autor, 2019.

Com esses resultados é possível observar que durante a exposição desses extratos em meio ácido há presença de compostos que contribuem para a inibição da corrosão no aço AISI 1020.

Analisando a solução sem inibidor com as demais contendo os extratos e sabendo que o produto de corrosão seria um óxido de ferro, foi possível relacionar os espectros obtidos com

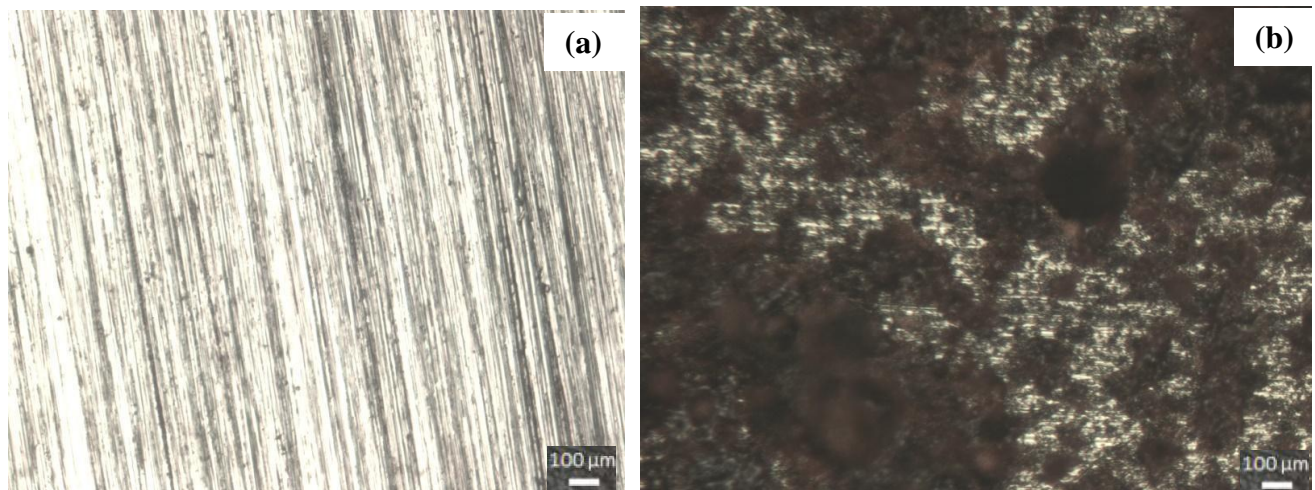
óxidos hidratados identificando, de acordo com Veneranda et al. (2018), a presença de Akaganeíta, devido às bandas de 690, 850, 1630 e 3400 cm^{-1} , lepidocrocita em vibrações de 470, 1630 e 3400 cm^{-1} indicando que o produto de corrosão é uma mistura de FeOOH com estruturas polimórficas a da goetita. Se comparar os produtos de corrosão entre si, nas diferentes concentrações de inibidores, observa-se que o comportamento das curvas obtidas foi similar, indicando que em todos os casos há presença dos mesmos compostos. As regiões de 1600 e 3400 cm^{-1} , na figura 12, também podem indicar vibrações associadas a hidroxila, fenóis, ácidos carboxílicos e compostos presentes nos extratos.

5.3 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

A análise por Microscopia Óptica Metalúrgica foi realizada para verificar a estrutura superficial das amostras do aço carbono AISI 1020 utilizado na imersão nas soluções ácidas com diferentes concentrações de inibidores.

A figura 13 mostra a estrutura da superfície metálica das amostras metálicas antes da imersão e após 21 dias em solução ácida.

Figura 13 - Análise da superfície metálica das amostras (a) antes da imersão e (b) após 21 dias em solução de HCl 1 mol.L^{-1} sem inibidores

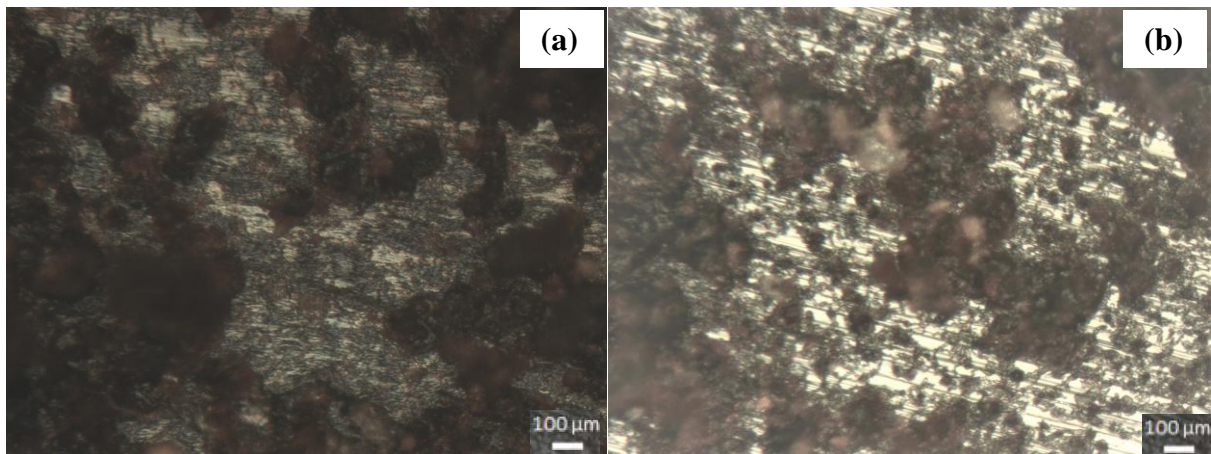


Fonte: Autor, 2019.

A região observada na amostra antes da imersão, possui uma aparência lisa com alguns defeitos e pequenos buracos oriundos do próprio material, que mesmo após sucessivas etapas de lixamento manteve-se nessa condição. Ao fazer um comparativo entre essas imagens é

possível observar que a amostra antes do ataque ácido possuía uma superfície lisa. Após o ataque, há um escurecimento da superfície metálica, pontos de corrosão acentuados espalhados por toda a superfície. É evidente o pronunciamento da corrosão nessa estrutura, visto que não há proteção alguma para evitar o ataque. Na sequência, a figura 14 apresenta a estrutura metálica da amostra metálica após 21 dias imersa em $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes concentrações do inibidor borra de café.

Figura 14 - Estrutura da superfície metálica após 21 dias em solução ácida de $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ com a borra de café nas concentrações (a) 0,5 e (b) 1 g.L^{-1} .

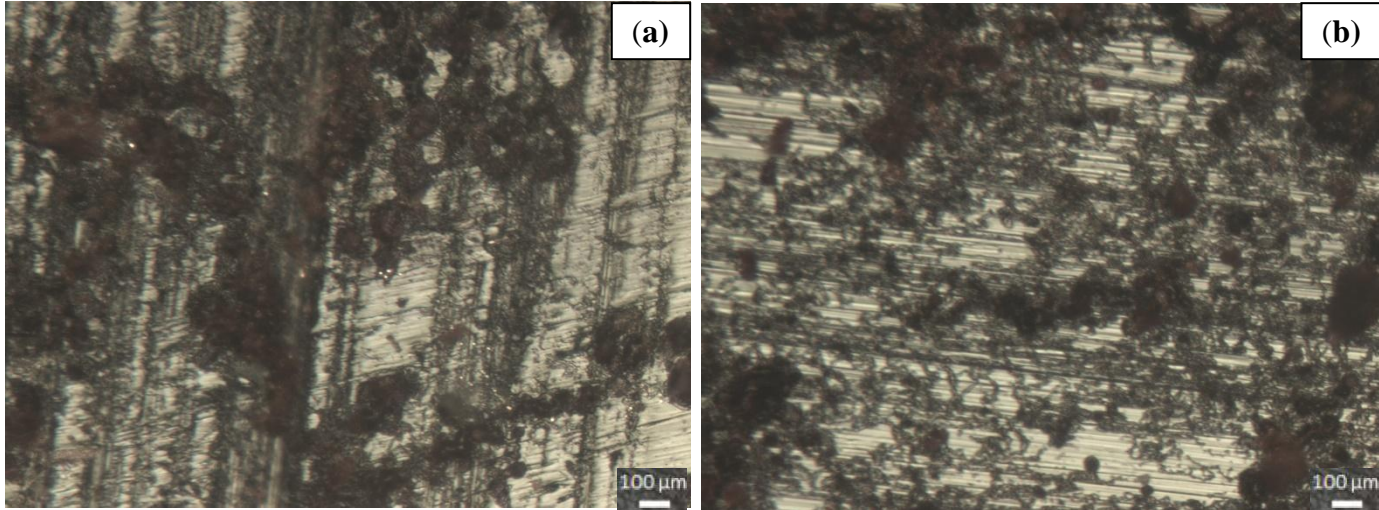


Fonte: Autor, 2019.

Nessa microscopia é possível observar que no inibidor com menor concentração, há um escurecimento mais acentuado se comparado ao de maior concentração. Essa diferença pode ser atribuída a maior quantidade de inibidor presente na segunda micrografia. Temkin (2008), estudou a ação inibitória de extratos de folhas e sementes da planta *Phyllanthusamarus* sobre o eletrodo de aço carbono em soluções contendo ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. Os resultados indicaram que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração dos extratos. Al-Turkustani (2010), estudou o efeito da utilização de sementes de carambola no combate à corrosão do aço em meio ácido. Os resultados mostraram que a inibição e a eficiência da corrosão aumentavam a medida em que a concentração do inibidor aumentava.

A figura 15 mostra a estrutura da superfície metálica das amostras após 21 dias em solução ácida de $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações do inibidor resíduo de erva- mate.

Figura 15 - Estrutura da superfície metálica após 21 dias em solução ácida de HCl 1M com o resíduo de erva-mate nas concentrações (a) 0,5 e (b) 1,0 g.L⁻¹



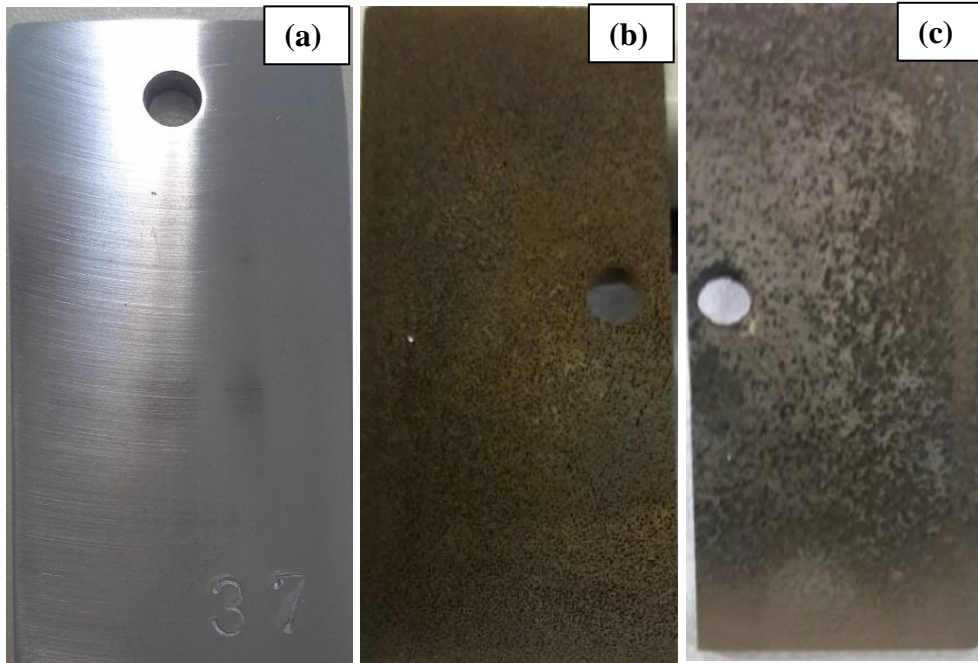
Fonte: Autor (2019)

Nessas microscopias é possível verificar um comportamento similar de inibição da corrosão, independente da concentração do inibidor. Como dito anteriormente, substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre podem ser utilizados como inibidores ditos polares capazes de formar películas protetoras por adsorção (GENTIL, 2014; PALOU; LIKHANOVA, 2013). Essa película pode ser afetada pela concentração do inibidor (PETERSEN, 2016).

Tanto a erva-mate como a borra de café apresentam pares de elétrons livres disponíveis formando ligações com a superfície do metal (PALOU; LIKHANOVA, 2013). E a presença de compostos fenólicos aumentam sua eficiência na presença de pH abaixo de 7, assim o inibidor retarda ou impede a oxidação, proporcionando proteção a corrosão (MORAN et al, 1997).

A seguir, na figura 16 observa-se a aparência das amostras antes da imersão e após em HCl puro e com o inibidor erva-mate 0,5 g.L⁻¹, no tempo de 21 dias.

Figura 16 - Aparência das amostras (a) antes da imersão e após retirada das soluções em 21 dias de imersão: (b) HCl puro e (c) com erva-mate 0,5 g.L⁻¹.



Fonte: Autor, 2019.

É possível verificar grande diferença na aparência das amostras analisadas, onde na amostra sem imersão, a superfície aparece de maneira lisa e uniforme. Já para as figuras imersas em solução, a amostra imersa somente em HCl tem aparência bastante porosa, indicando um processo oxidativo bastante acentuado. Para a amostra imersa em solução com inibidor, ainda é possível observar partes da superfície, mostrando que a corrosão ocorreu de maneira menos agressiva.

5.4 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Para a análise gravimétrica, foram realizadas amostragens em diferentes períodos. A Tabela 4 mostra os valores da taxa de corrosão média obtida para os corpos de provas imersos em solução ácida de HCl 1 mol.L⁻¹, sem inibidor, durante 21 dias de monitoramento.

Tabela 4: Taxa Média da Corrosão do HCl no aço carbono AISI 1020.

HCl 1 mol.L ⁻¹		
Taxa de Corrosão (mm.ano ⁻¹)		
Tempo (dias)		
7	14	21
21,68 ± 1,23	11,49 ± 0,20	10,31 ± 0,20

Fonte: Autor, 2019.

O ataque corrosivo de ácido clorídrico em aço carbono é um dos mais agressivos. O valor da taxa de corrosão inicial nas amostras sem inibidor, decorrido 7 dias, foi de $21,68 \pm 1,23$ mm.ano⁻¹.

Paul e Kar (2012), fizeram um comparativo da taxa de corrosão do aço carbono em três ambientes aquosos diferentes: HCl, H₂SO₄ e na água do mar. De acordo com esse trabalho, concluíram que o ataque corrosivo do ácido clorídrico foi mais intenso do que os demais meios analisados.

Além disso, foi possível observar que após o primeiro ataque, houve uma diminuição da taxa de corrosão para $11,49 \pm 0,20$ mm.ano⁻¹ após 14 dias e no final do ensaio a taxa foi de $10,31 \pm 0,20$ mm.ano⁻¹, tendendo a permanecer constante à medida em que o tempo for avançando, fazendo com que aconteça o ponto de equilíbrio na interface da superfície metálica com a solução.

Ao analisar o diagrama de Pourbaix para o sistema Ferro-Água a 25 °C conforme descreve Gentil (2014), o valor do pH=3 da solução aquosa de HCl na presença dos corpos de prova, corresponde região onde a interface metal/solução os íons Fe⁺³ são estáveis, onde o ferro será dissolvido até que a solução atinja a concentração de equilíbrio.

Nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, são apresentados os valores da taxa média de corrosão e da eficiência de corrosão obtidos nos ensaios de perda de massa do aço carbono AISI 1020 após 7, 14 e 21 dias de imersão em meio aquoso de HCl 1 mol.L⁻¹ na presença da borra do café e do resíduo da erva mate, nas concentrações de 0,5 g.L⁻¹ e 1 g.L⁻¹.

Tabela 5: Taxa Média e Eficiência da Corrosão da Borra do Café em HCl 1 mol.L⁻¹

Concentração (g.L ⁻¹)	Inibidor					
	Borra de Café					
	Taxa de Corrosão (mm.ano ⁻¹)			Eficiência (%)		
	Tempo (dias)					
	7	14	21	7	14	21
0,5	7,39±1,52	5,16±1,45	5,06±0,03	65,22±9,39	56,23±3,35	50,84±0,59
1,0	6,72±1,39	4,53±0,84	4,99±0,18	69,23±4,98	60,39±7,99	51,45±2,59

Fonte: Autor, 2019.

Para a borra do café, durante os 7 primeiros dias a taxa de corrosão nas concentrações de 0,5 e 1 g.L⁻¹ foi de $7,39 \pm 1,52$ e $6,72 \pm 1,39$ mm ano⁻¹, com eficiências de $65,22 \pm 0,39$ % e $69,23 \pm 4,98$ %.

A fazer a análise dos corpos de prova imersos em HCl 1 mol.L⁻¹ na presença da borra do café, após 14 dias, os valores da taxa de corrosão e eficiência, respectivamente, para 0,5 g.L⁻¹, foram $5,16 \pm 1,45$ mm ano⁻¹ e $56,23 \pm 3,35$ % e para a concentração de 1,0 g.L⁻¹ foram $4,53 \pm 0,84$ mm ano⁻¹ e $60,39 \pm 7,99$ %.

Já os corpos de provas em solução, após 21 dias, na presença da borra do café 0,5 g.L⁻¹ apresentaram taxa de corrosão de $5,06 \pm 0,03$ mm ano⁻¹ e eficiência de $50,84 \pm 0,59$ %; para borra do café 1,0 g.L⁻¹, $4,99 \pm 0,18$ mm ano⁻¹ e eficiência de $51,45 \pm 2,59$ %.

Tabela 6: Taxa Média e Eficiência da Corrosão do resíduo de erva mate em HCl 1 mol.L⁻¹.

Concentração (g.L ⁻¹)	Inibidor					
	Resíduo de erva mate					
	Taxa de Corrosão (mm.ano ⁻¹)			Eficiência (%)		
	Tempo (dias)					
	7	14	21	7	14	21
0,5	9,91±1,02	7,02±0,29	5,67±0,20	53,36±6,22	52,09±1,76	44,88±2,72
1,0	8,32±0,37	5,06±0,66	4,98±0,52	61,55±1,24	55,83±6,45	52,78±4,08

Fonte: Autor, 2019.

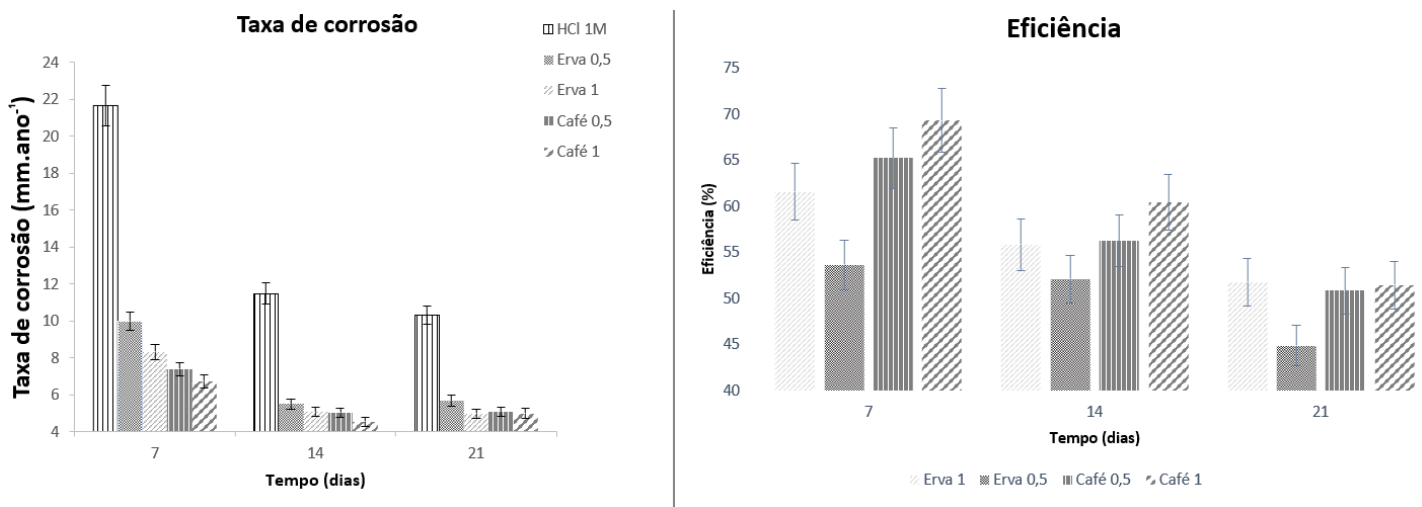
Para o resíduo da erva-mate, na concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, a taxa de corrosão foi de $9,91 \pm 1,02 \text{ mm.ano}^{-1}$, com uma eficiência de $53,3 \pm 2,16 \%$ e a concentração 1 g.L^{-1} apresentou uma taxa de corrosão $8,32 \pm 0,37 \text{ mm.ano}^{-1}$, com eficiência de $61,5 \pm 1,24 \%$.

No período de 14 dias, para o resíduo da erva-mate, a taxa de corrosão nas concentrações $0,5$ e 1 g.L^{-1} de inibidor, foi de $7,02 \pm 0,29$ e $5,06 \pm 0,66 \text{ mm.ano}^{-1}$, bem menor se comparada a taxa de corrosão do período anterior, com eficiências de $52,09 \pm 1,76 \%$ e $55,83 \pm 6,45 \%$, respectivamente.

No decorrer de 21 dias, o resíduo da erva-mate, apresentou taxa de corrosão nas concentrações $0,5$ e 1 g.L^{-1} de inibidor, de $4,98 \pm 0,20$ e $5,67 \pm 0,52 \text{ mm.ano}^{-1}$, com eficiências de $44,88 \pm 2,72$ e $52,78 \pm 2,72 \%$, respectivamente.

Na Figura 17, respectivamente, é possível visualizar graficamente os resultados da média da taxa de corrosão, em mm.ano^{-1} e da eficiência de corrosão obtidos nos ensaios de perda de massa.

Figura 17 - Taxa de corrosão e eficiência dos corpos de prova no decorrer de 21 dias



Fonte: Autor, 2019.

Ao verificar as demais amostras, é possível observar que para o período de 7 dias, há uma grande redução na taxa de corrosão a medida em que os inibidores são adicionados.

O inibidor de corrosão precisa ser eficiente na proteção, promovendo uma redução nos valores da taxa de corrosão e impedindo que danos significativos aconteçam ao material metálico (QUADROS; HECK; WERLE, 2016).

Quando o aço é imerso no meio, inicialmente os íons cloreto são adsorvidos na superfície metálica, reduzindo o grau de hidratação e criando um excesso de cargas negativas na solução, favorecendo a adsorção de cátions. As moléculas dos inibidores carregados

positivamente são adsorvidas na superfície metálica através dos íons cloreto que formam pontes interligando os átomos do metal e os cátions orgânicos (TANG et al., 2006).

El-Etre et. al. (2005) estudaram o comportamento de extratos aquosos de folhas de henna como inibidores de corrosão para o aço-carbono, níquel e zinco em soluções ácida (HCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), básica (NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e neutra (NaCl 3,5 %). Os resultados mostraram uma boa eficiência de inibição com o aumento da concentração do extrato em todos os meios estudados, tanto para o aço-carbono quanto para os demais metais.

Torres et al. (2011), investigaram os extratos aquosos da borra de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) como inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} . Os extratos foram obtidos por infusão e decocção. A eficiência de inibição dos extratos aumentou com a concentração e com o aumento da temperatura.

Pereira et al. (2012), verificaram a eficiência de inibição do extrato da casca de alho na corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} utilizando técnicas eletroquímicas, como medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização, ensaios gravimétricos e análise de superfície. Os valores de eficiência de inibição obtidos nos ensaios gravimétricos variaram de 32 % a 96 % nas concentrações de 10 e 1000 mg L^{-1} , respectivamente.

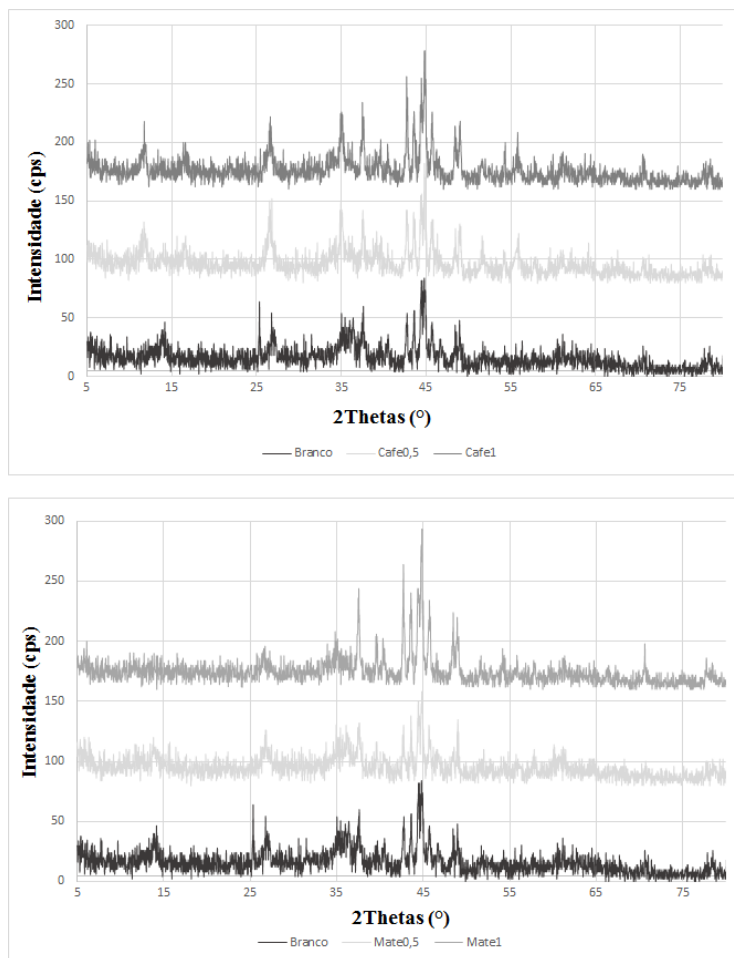
Os resultados mostram que a adição dos resíduos de erva-mate e da borra do café na solução ácida, fizeram diminuir a taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020, aumentando a sua eficiência. Além disso, foi possível observar que a relação entre o aumento da concentração de inibidor e a sua eficiência não acontece de forma diretamente proporcional, ou seja, nem sempre o aumento da concentração de um inibidor vai fazer com que a eficiência seja aumentada. Ocorre que durante o processo experimental, as moléculas antioxidantes presentes na borra do café e do resíduo de erva-mate, formaram uma camada protetora atuando de forma inibitória, pois foram adsorvidas na superfície do substrato de aço 1020 formando um filme protetor sobre o metal.

Na literatura, como citado, é possível encontrar inibidores com eficiência superior a 90 %. Os valores obtidos a partir do café e da erva-mate apresentam um desempenho inferior, no máximo atingindo 70 % de eficiência. Contudo, vale lembrar que os produtos utilizados são resíduos, ou seja, parte dos fitoconstituintes de interesse já foram retirados para a preparação da bebida. Outro fator importante é o tempo de imersão avaliado onde estendeu-se o ensaio até 21 dias e que de acordo com as literaturas citadas é possível diminuir o tempo de imersão.

5.5 ANÁLISE POR DRX

A análise por Difração de Raio X foi obtida a partir dos produtos de corrosão depositados nas amostras após 21 dias de imersão. A Figura 18 ilustra o difratograma obtido onde é possível identificar quais compostos químicos cristalinos estavam presentes nas amostras metálicas durante os experimentos.

Figura 18 - DRX dos produtos de corrosão depositados nas amostras após 21 dias de imersão



Fonte: Autor, 2019.

Essa técnica identifica cristalinidade na substância através dos picos do difratograma e/ou amorficidade do material. Como não há linhas de base horizontais e sim picos estreitos e definidos tais substâncias não são amorfas.

Foi possível observar comportamento semelhante nos DRXs de todas as amostras analisadas. Os compostos Fe, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Fe_3C foram detectados na superfície metálica em todas.

O Ferro (Fe) é identificado pela presença do pico maior em 45° , ainda nessa mesma região entre 40° e 50° , tem-se bandas que caracterizam a cementita (Fe_3C). O hidrato de ferro que pode ser associado a akaganeita (beta- FeOOH) está representado pelos picos em 12° , 17° , 27° e 35° . Novamente, indicando que o produto de corrosão formado é uma complexa mistura de compostos.

5.6 RUGOSIDADE

As irregularidades do material, ocasionadas pelo processo corrosivo foram avaliadas quantitativamente através de medidas de rugosidade superficial, Ra (média aritmética da rugosidade) e Rz (média aritmética de cinco pontos com maior profundidade em diferentes regiões das amostras metálicas. A tabela 4 mostra os parâmetros da rugosidade superficial aplicado nas superfícies das amostras antes da imersão e após 21 dias em HCl com e sem adição dos inibidores.

O processo de determinação da rugosidade consistiu na medida das ondulações superficiais por uma agulha apalpadora que percorreu três linhas horizontais e três linhas verticais da superfície da amostra para obter-se uma média representativa.

Tabela 7 - Parâmetros da Rugosidade aplicado a superfície dos corpos de prova

Parâmetros da Rugosidade					
Ra (μm)					
Tempo de imersão (dias)	HCl	Café 0,5	Café 1	Erva 0,5	Erva 1
0	0,12 \pm 0,02	0,09 \pm 0,02	0,10 \pm 0,02	0,10 \pm 0,03	0,10 \pm 0,03
21	22,12 \pm 1,78	15,32 \pm 2,13	16,35 \pm 2,03	15,66 \pm 2,08	17,06 \pm 1,0
Rz (μm)					
0	0,94 \pm 0,2	0,81 \pm 0,3	0,87 \pm 0,3	0,88 \pm 0,2	0,91 \pm 0,2
21	79,61 \pm 11,5	73,07 \pm 8,8	74,51 \pm 7,7	66,41 \pm 13,1	72,29 \pm 3,2

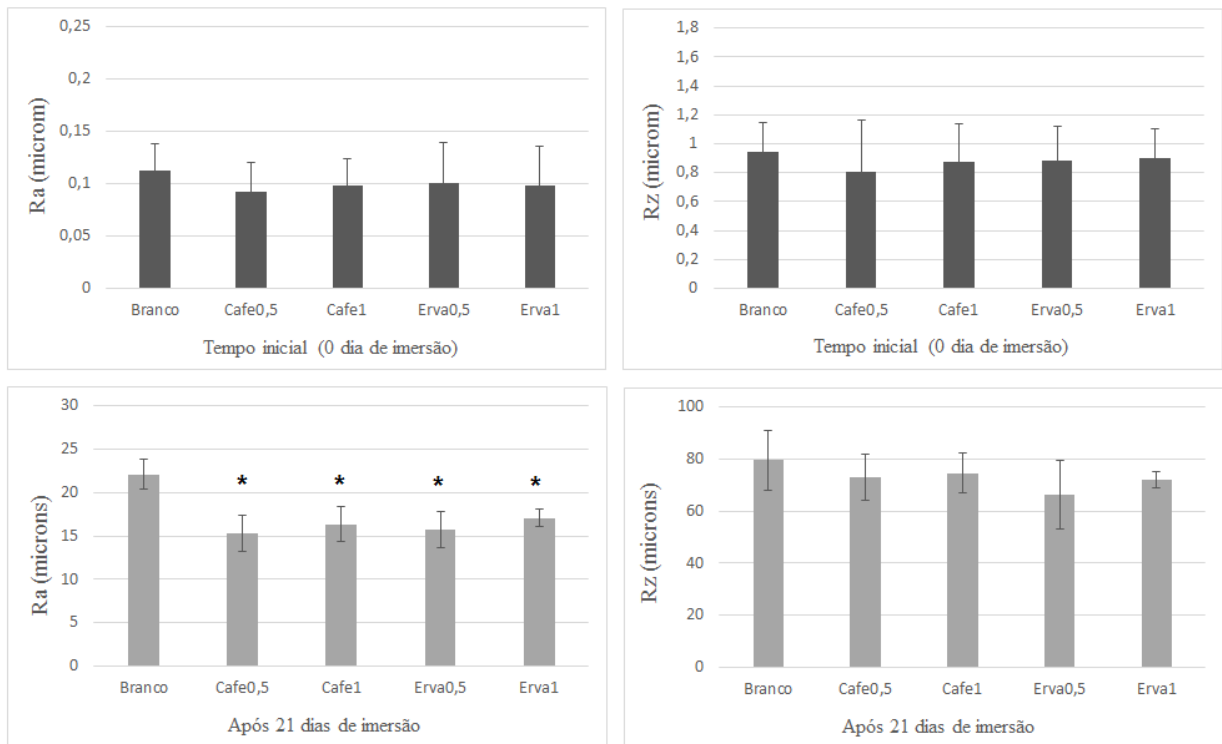
Fonte: Autor, 2019.

Pode-se verificar que antes da imersão nas respectivas soluções, os corpos de prova mostraram valores de rugosidades próximos, não havendo significância entre eles. Isso mostra

que os tratamentos empregados na preparação das amostras foram uniformes, por isso utilizamos várias granulometrias de lixa no processo.

No decorrer de 21 dias, foi possível observar superfícies mais imperfeitas evidenciando o ataque corrosivo nas amostras. Além disso, é possível verificar significância nas amostras imersas na solução de erva-mate na concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, através do teste ANOVA, com significância $p < 0,05$. Na figura 19 mostra a análise estatística dos parâmetros de rugosidade.

Figura 19 - Análise estatística dos parâmetros de rugosidade



Fonte: Autor, 2019.

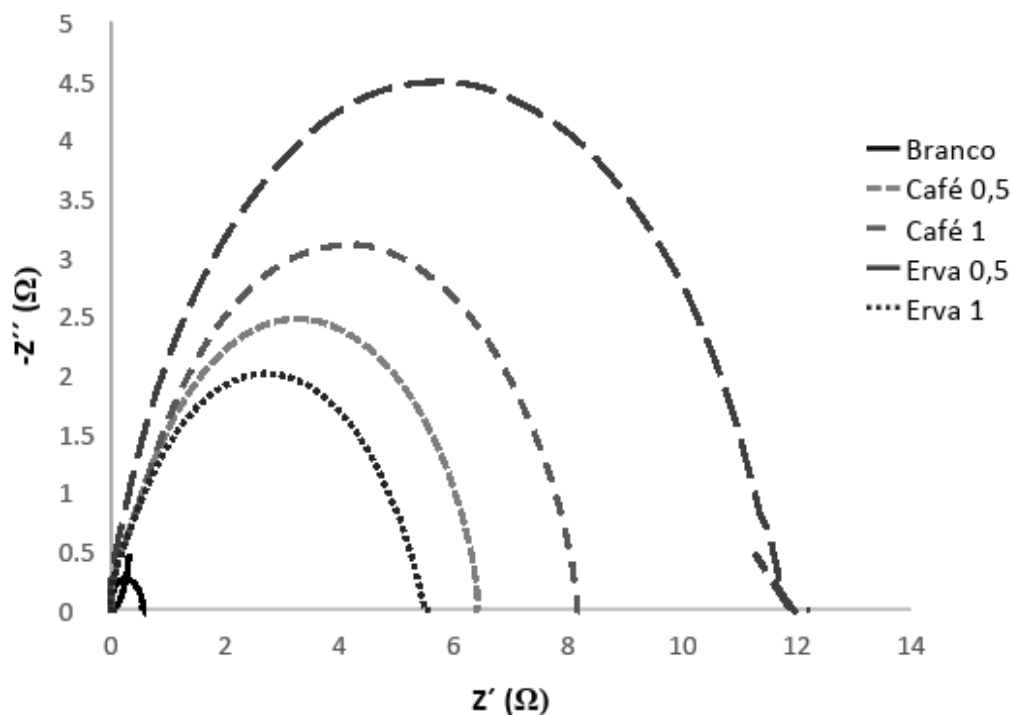
Através dessas análises foi possível identificar que as amostras no dia 0 estavam padrão, isto é, de maneira uniforme sem significância entre si. Já para a superfície analisada no decorrer de 21 dias, observa que os valores foram significativamente diferentes para o Ra, indicando que em todas as soluções, se comparado ao branco, houve a formação de uma película protetora fazendo com que as imperfeições das amostras ficassem menores. Assim sendo, os extratos vegetais tiveram ação positiva no combate a corrosão.

5.7 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

5.7.1 Impedância Eletroquímica

Os ensaios de Impedância Eletroquímica foram realizados para caracterizar a formação de películas protetoras adsorvidas sobre a superfície metálica na presença de inibidores de corrosão. Na figura 20 é possível observar o comportamento da borra de café e do resíduo de erva-mate, em diferentes concentrações, como inibidores de corrosão no aço carbono AISI 1020.

Figura 20 - Diagrama de Nyquist para o aço carbono em HCl 1 mol.L⁻¹ para diferentes concentrações de inibidores da borra do café e do resíduo de erva-mate



Fonte: Autor, 2019.

Através dos diagramas de Nyquist verifica-se um aumento no diâmetro dos arcos de impedância nas soluções contendo os inibidores de resíduo da erva-mate e da borra do café, mostrando que há formação de filmes protetores adsorvidos no aço carbono AISI 1020.

Rocha (2013), relata que este aumento indica que as substâncias presentes nos extratos estão sendo adsorvidas na superfície metálica ou/e estão interagindo de maneira positiva com a camada de óxido formada neste meio, formando uma camada protetora.

É possível observar também, conforme esperado que o meio ácido favoreceu o processo corrosivo, devido a penetração de íons cloreto na superfície do metal.

O conceito de impedância é relacionado a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo. O processo de corrosão ocorre pela formação de uma pilha e a transferência de elétrons, conseqüentemente a criação de uma corrente elétrica. Portanto, tudo que impeça ou dificulte a circulação da corrente indica uma redução do processo de corrosão, resultando em um processo de oxidação mais lento e em perda de massa menos expressiva.

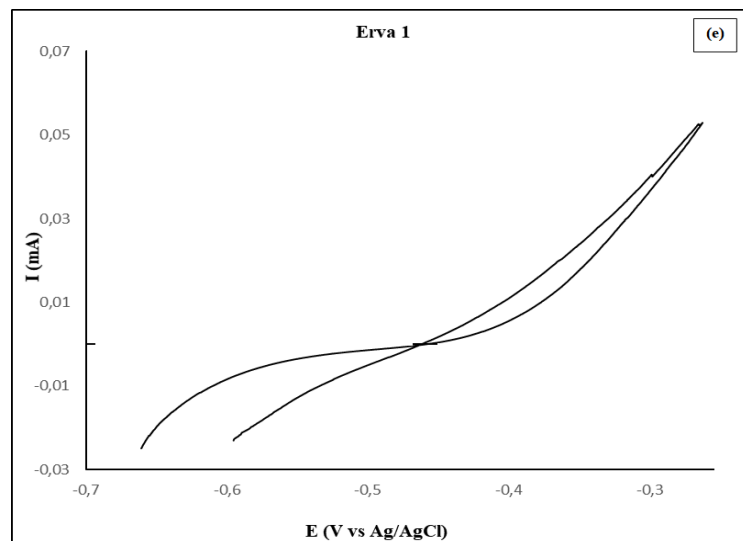
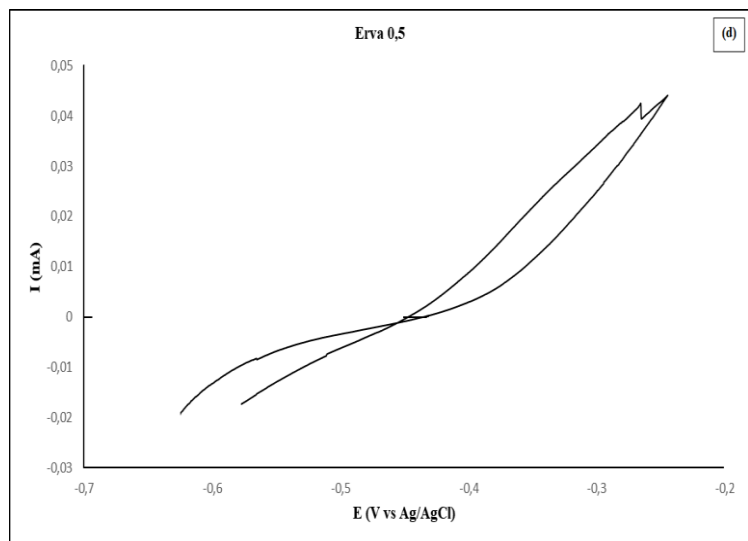
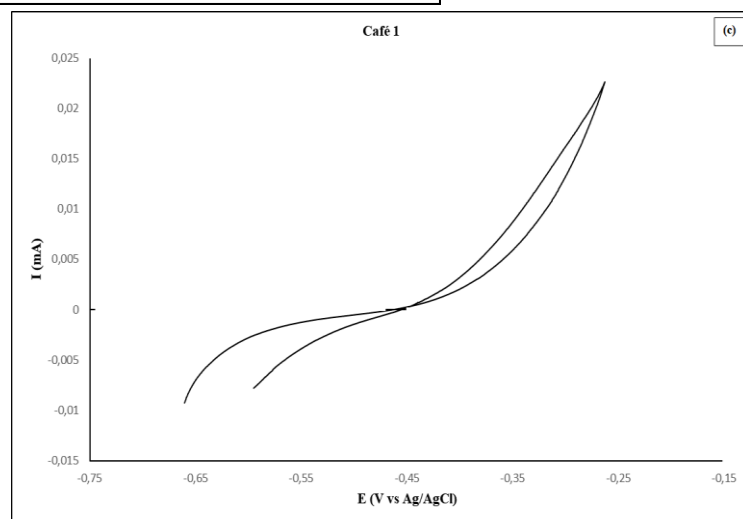
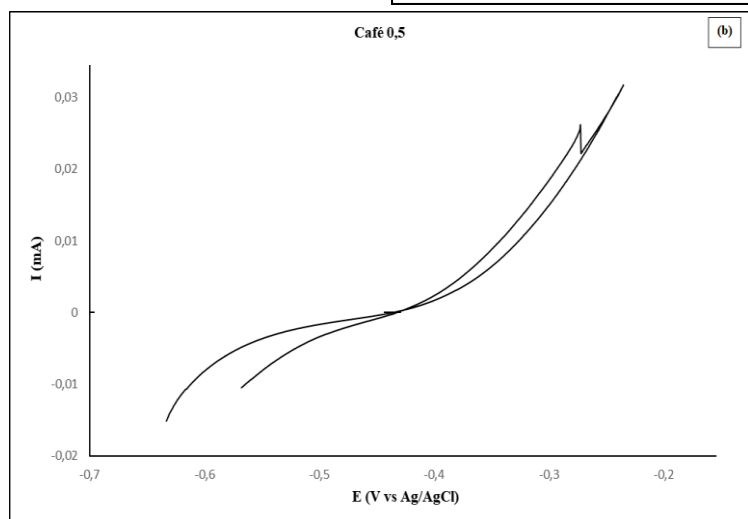
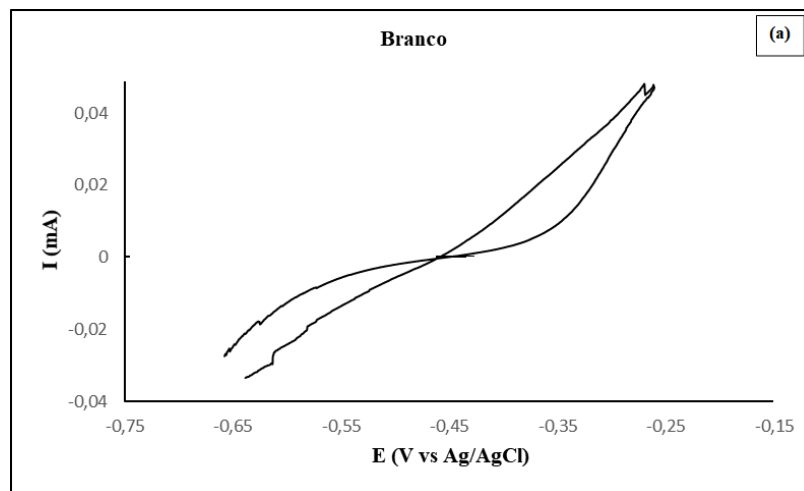
O inibidor que apresentou melhor capacidade resistiva foi o resíduo de erva-mate indicando uma melhor resistência aos processos de transferência de cargas na concentração $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, caracterizando a inibição contra a corrosão no aço carbono.

Os ensaios de impedância são realizados considerando tempos mais curtos, poucas horas após a adição do extrato na solução. Desta forma percebemos que a diferença de comportamento, das amostras do controle em meio ácido e imersas em solução contendo os extratos testados, é pronunciada desde o primeiro momento.

5.7.2 Voltametria cíclica

A figura 21 apresenta as voltametrias potenciodinâmicas do eletrodo de aço carbono em meio ácido na (a) ausência e na presença dos inibidores (b) café 0,5; (c) café 1,0; (d) erva-mate 0,5 e (e) erva-mate 1,0 g.L^{-1} . O potencial inicial foi de $-0,7 \text{ V}$ e a velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV.s^{-1}

Figura 21 - Voltametria potenciodinâmica em solução ácida de HCl 1M na (a) ausência e na presença dos inibidores (b) café 0,5; (c) café 1,0; (d) erva-mate 0,5 e (e) erva-mate 1,0 g.L⁻¹



Fonte: Autor, 2019.

É possível observar processos de redução e oxidação na superfície do metal durante a varredura de potencial. Para as amostras imersas no ácido puro, o processo corrosivo foi mais intenso, pois a troca de potenciais catódicos (correntes negativas) para anódicos (correntes positivas) ocorre de maneira mais rápida.

Para as amostras imersas em solução contendo os inibidores, observa-se que há uma diminuição das densidades de corrente anódica e catódica com a adição do extrato no meio corrosivo, provavelmente, devido à adsorção de determinadas substâncias presentes no extrato.

6 CONCLUSÃO

A ação inibitória de resíduos da erva-mate e da borra de café como inibidores de corrosão em meio ácido foi estudada sobre amostras de aço carbono AISI 1020 em diferentes períodos. Em geral, os resultados apresentados neste trabalho sugerem as seguintes conclusões:

1. Dentre as misturas para extrações fenólicas, ficou evidenciado que a mistura etanol/água (60/40) apresentou melhor desempenho;
2. Ao tratar-se de resíduos agroindustriais, considerando todos os processos químicos que a erva-mate e a borra de café sofreram até chegar nessa condição, pode-se concluir que esses extratos apresentaram teores de compostos fenólicos significativos.
3. O aço carbono AISI 1020 quando imerso em solução ácida de HCl 1 mol.L⁻¹ apresentou taxas de corrosão e eficiências diferenciadas para cada extrato estudado, ao longo de 21 dias;
4. As amostras imersas em solução ácida com o resíduo da erva-mate 0,5 g.L⁻¹ e borra de café 1g.L⁻¹ apresentaram menores taxas de corrosão e conseqüentemente melhores eficiências;
5. As análises de microscopia mostraram ataques mais uniformes nas amostras metálicas;
6. Os ensaios eletroquímicos mostraram que o resíduo de erva-mate 0,5 g.L⁻¹ apresentou melhor capacidade resistiva indicando uma melhor resistência aos processos de transferência de cargas, caracterizando a inibição contra a corrosão no aço carbono.

REFERÊNCIAS

- AL-SODANI, K. A. A. et al. Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 97–112, 2018.
- ALMEIDA, M. **Investigação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido na presença de tiossemicarbazonas, extratos vegetais e suas formulações.** [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro., 2017.
- ANDRADE., B. F. A. C. P. S. DE. **Estudo sobre corrosão e incrustação inorgânica na indústria de petróleo com ênfase no desenvolvimento de um combo comercial para tratamento químico.** [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2017.
- ANNA SZYMCZYCHA-MADEJA, M. W. AND W. Z. **Multi-Element Analysis, Bioavailability and Fractionation of Herbal Tea Products.** [s.l.: s.n.].
- ARAUJO, F. A. Café (*Coffea arabica* , L .) submetido a diferentes condições de torrefação : caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial. p. 138, 2007.
- AZEVEDO, L. M. DOS S. **Síntese de niobalto de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio metálico.** [s.l.] Instituto Militar de Engenharia, 2010.
- BANSOD, B. K. et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, n. January, p. 443–455, 2017.
- BARAN, E.; ÇAKIR, A.; YAZICI, B. Inhibitory effect of gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.
- BEHPOUR, M. et al. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, n. 3, p. 621–633, 2012.
- BRACESCO, N.; CONTRERAS, V.; GUGLIUCCI, A. Recent advances on *Ilex paraguariensis* research : Minireview. n. November 2017, 2011.
- BRYANT, M.; NEVILLE, A. Corrosion and mechanical properties. **Orthopaedics and Trauma**, v. 30, n. 3, p. 176–191, 2016.
- CARDOZO, J. Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais Natural corrosion inhibitors - Proposal to obtain ecological products of low cost from industrial waste. **Revista Matéria**, p. 1–10, 2017.
- CHAICOUSKI, A. et al. Determinação da quantidade de compostos fenólicos totais presentes em extratos líquido e seco de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 33–41, 2014.
- CHEONG, M. W. et al. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 388–396, 2013.
- CID, M. C.; DE PEÑA, M. P. Coffee: Analysis and Composition. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 225–231, 2015.
- COLPO, A. C. et al. Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)-based beverages: How

successive extraction influences the extract composition and its capacity to chelate iron and scavenge free radicals. **Food Chemistry**, v. 209, p. 185–195, 2016.

COSTA, S. N. **COMPOSTOS DERIVADOS DO IMIDAZOL COMO INIBIDORES DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2017.

COSTA, A. S. G. DA. **Pele de prata do café: desenvolvimento de um método sustentável de extração de compostos bioativos**. [s.l.: s.n.].

DA SILVEIRA, T. F. F. et al. Chlorogenic acids and flavonoid extraction during the preparation of yerba mate based beverages. **Food Research International**, v. 102, n. June, p. 348–354, 2017.

DANILISZYN, K. L. K. **Análise do potencial de repouso e taxa de corrosão em ácido sulfúrico 0,1 molar e ácido oxálico 0,1 molar em um aço AISI 1020 submetido a processo de encruamento**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

EL-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 578–583, 2007.

ELISEI, C. DE C. A. **Caracterização mecânica e microestrutural de um aço de baixo carbono**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2008.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

FREITAS., B. M. DE F. J. C. DE M. N. R. DE S. DA S. A. R. B. G. L. B. **Microestrutura e microdureza de aço SAE 1020 em diferentes tratamentos térmicos**.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a Edição ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2014.

GOVINDASAMY, D.; AYAPPAN, S. Study of corrosion inhibition properties of novel semicarbazones on mild steel in acidic solutions. v. 1, 2015.

GOYAL, M. et al. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, n. 2017, p. 565–573, 2018.

GULLÓN, B. et al. Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 113, n. January, p. 398–405, 2018.

HAN, Y. et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficiency method to monitor resin curing processes. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 250, p. 78–86, 2016.

IZQUIERDO, J.; KRANZ, C. Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules. **European Polymer Journal**, v. 83, p. 428–449, 2016.

KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, 2017.

KOCH, G. Cost of corrosion. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**, p. 3–30, 2017.

KRISHNEGOWDA, P. M. et al. Acalypha torta leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 2, p. 722–728, 2013.

- KUMAR, K. P. V.; PILLAI, M. S. N.; THUSNAVIS, G. R. Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 1143–1149, 2011.
- LAMARE, C. F. P.-B. D. DI C. É. M. D. F. J. DE. Cyclic voltammetry simulations with cellular automata. **Journal of Computational Science**, v. 11, p. 269–278, 2015.
- LIMA, E. G. A. **Avaliação da capacidade inibidora da corrosão de amins a partir do aspecto molecular**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- LIU, Y.; CURIONI, M.; LIU, Z. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rates of Mg-1Ca alloy in simulated body fluid. **Electrochimica Acta**, v. 264, p. 101–108, 2018.
- MERÇON, F. et al. **Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico**. Química Nova. [s.l.: s.n.].
- MILEVSKAYA, V. V et al. NU SC. 2018.
- MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, p. 352–363, 2014.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 897–903, 2012.
- MYTSYK, B. G. et al. Study of hydrogen influence on 1020 steel by low deformation method. **Materials Letters**, v. 184, p. 328–331, 2016.
- NETO, A. DOS R. DE F. **Avaliação de rejeitos de paullinia cupana como inibidor de corrosão em aço carbono aplicando técnica gravimétrica e de ruído eletroquímico**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- NEVES, J. V. G. DAS. **Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica**. [s.l.] Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2016.
- NGUYEN THUY, D. et al. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 331–341, 2016.
- NOGUEIRA, F. G. **Inibidores orgânicos de corrosão - Estudos com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.
- PALOMINO GARCÍA, LR ; DEL BIANCHI, V. Antioxidant capacity in coffee industry residues. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 307–313, 2015.
- PAUL, S.; KAR, B. Mitigation of mild steel corrosion in acid by green inhibitors: yeast, pepper, garlic and coffee. **International Scholarly Research Network**, v. 2012, p. 1–8, 2012.
- PETERSEN, A. DE M. **Comportamento inibidor da corrosão de antocianinas na liga de alumínio 2024-T3**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

- QUADROS, G. P.; HECK, L.; WERLE, A. J. Análise da eficiência de extratos vegetais para aplicações como inibidores de corrosão. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v. 1, n. 21785600, 2016.
- RAMALAKSHMI, K. et al. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 79–85, 2009.
- RAMDE, T.; ROSSI, S.; ZANELLA, C. Inhibition of the Cu65/Zn35 brass corrosion by natural extract of *Camellia sinensis*. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 209–216, 2014.
- RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, 2012.
- RIBANI, R. H. **Compostos fenólicos em erva-mate e frutas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- RIBEIRO, J. F. F. Plataforma biossensora eletroquímica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificada por pontos quânticos. p. 89, 2016.
- ROCHA, J. C. DA; GOMESA, J. A. DA C. P.; ELIANE D'ELIAB. Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. v. 17, n. 6, p. 1581–1587, 2014.
- SANTOS, É. DA C. DOS. **Aplicação de resíduos da indústria de malte como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio altamente corrosivo da indústria de petróleo**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- SAXENA, A. et al. Use of *Saraca ashoka* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, n. 2017, p. 89–97, 2018.
- SILVA, R. S. **Tinta inteligente na proteção anódica de aço carbono**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- SINGH, R. Corrosion and corrosion protection. **Pipeline Integrity Handbook**, p. 241–270, 2017.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, n. 1974, p. 152–178, 1998.
- SOUZA, B. V.. Efeito Inibitório do extrato de *piper nigrum* L. sobre a corrosão do aço carbono em meio ácido. v. 7, n. 5, p. 1830–1840, 2015.
- SOUZA, T. F. et al. Inhibitory action of *Ilex paraguariensis* extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. v. 10, p. 22–33, 2015.
- STALIKAS, C. D. Review Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. p. 3268–3295, 2007.
- TANG, L. et al. The effect of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the corrosion of cold rolled steel in acid media Part 2: Inhibitive action in 0.5 M sulfuric acid. v. 97, p. 301–307, 2006.
- TORRES, V. V. et al. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p. 2385–2392, 2011.
- V.LIKHANOVA, R. M. P. O. O.-X. N. Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors. **Materials Science and Technology**, 2013.

V.S.SASTRI. **Green corrosion inhibitors: Theory and Practice**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2011.

VAN MEGEN, M. J. J. et al. Differential cyclic voltammetry for selective and amplified detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 6–10, 2012.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, n. 2016, 2017.

VESPA, A. S. Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo. p. 158, 2017.

VIEIRA, V. I. O.; ALMEIDA, M. D. E. **Compostos fenólicos obtidos da pirólise de resíduos de café**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2017.

W.C.PAES, F. M. D. S. L. Estudo teórico da eficiência de inibidores orgânicos de corrosão derivados do benzimidazol. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, p. 27–40, 2018.

ANEXO – Artigo publicado nos anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÕES COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

G. P. QUADROS^{1,2}, L. HECK², A. J. WERLE² e P. LOPES²

¹ Universidade Federal do Pampa, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: poliana.lobes@ufsm.br

RESUMO – *A corrosão é um processo espontâneo, afetando os metais de modo que a sua durabilidade e desempenho deixem de satisfazer o fim a que eles se destinam. Neste contexto pretende-se analisar a eficiência de extratos vegetais, Achyrocline satureioides, Rosmarinus officinalis, Phyllanthus niruri e Camellia sinensis, e sua influência sobre a inibição da corrosão em aço. O meio corrosivo testado será uma solução salina e uma solução de ácido clorídrico. A taxa de corrosão calculada após 4, 7, 15 e 30 dias de imersão variou em função do pH e da concentração do meio. Os resultados mostraram um decréscimo na taxa de corrosão e aumento da eficiência de inibição com o aumento na concentração do extrato vegetal, chegando a uma eficiência de até 86%. Verificou-se também que o produto de corrosão formado para o meio com o extrato possuía coloração negra e não apresentava características magnéticas, comportamento diferente da ferrugem normalmente produzida devido à oxidação do ferro.*

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista econômico, a corrosão representa prejuízos muito elevados que resultam em desperdício de material e energia (Gentil, 2011). Para minimizar o problema, são utilizados inibidores de corrosão não naturais, que além do custo elevado, apresentam características tóxicas, nocivas ao meio ambiente e a saúde dos trabalhadores (Sastri, 2011). Investigar novos produtos compatíveis com o meio ambiente evitando impactos e passivos ambientais que possibilitem criar tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão é fundamental. Os inibidores são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão (Jambo e Fófano, 2008).

A busca por compostos eficientes no combate à corrosão e ambientalmente viáveis, têm crescido na última década, despontando como importante ferramenta de desenvolvimento tecnológico e sustentável (Behpour *et al*, 2012; Rocha *et al*, 2010; Torres *et al*, 2012; Felipe *et al*, 2012). Em geral, substâncias orgânicas podem ser usadas como inibidores, pois são adsorvidas na superfície do metal formando um filme protetor, impedindo o contato do meio. Acredita-se que o efeito inibitório de extratos de plantas é devido à presença de taninos, flavonoides, alcalóides, e glicosídeos (Sastri,

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





2011; Santos *et al.*, 2013).

Os extratos vegetais como os da erva mate e da romã atuam como antioxidantes, reduzindo a incidência de corrosão e aumentando a vida útil de equipamentos metálicos. Foi constatado que o extrato de mate apresenta eficiência inibidora de até 49% e o extrato de romã proporciona uma eficiência inibidora de 45%, ambos dependentes da concentração (Santos *et al.*, 2013). Para soluções ácidas de HCl 2M e H₂SO₄ 1M, o extrato de romã demonstrou um melhor desempenho sendo considerado um inibidor misto. A maior eficiência obtida por esse extrato foi para a concentração de 1g/L a 30 °C, em meio HCl (Behpour *et al.*, 2012).

Ensaio gravimétricos de perda de massa revelaram que extratos da casca de frutas como a laranja, maracujá, manga e caju atuam como inibidores de corrosão para o aço SAE 1020 em meio ácido, mostrando uma maior eficiência com o aumento do tempo de imersão e para temperatura ambiente, o aumento da temperatura promoveu uma redução na proteção (Rocha *et al.*, 2010).

Medidas de polarização indicaram que o extrato da folha da *Ricinus communis* (mamona), em concentrações de 300 ppm, funciona como um inibidor anódico inibindo em 84% a corrosão do aço em solução aquosa de NaCl. Além disso, foi evidenciada a formação de um complexo ferro-composto orgânico na superfície do aço que reduz a corrosão em solução neutra (Alencar *et al.*, 2013; Sathiyathan *et al.*, 2005).

Investigou-se também, utilizando técnicas eletroquímicas, a corrosão do aço carbono em solução de ácido clorídrico na presença de extratos a base de alho. A partir dos resultados foi possível observar que com adição de 100, 200 e 300 ppm de extrato à solução ácida, a eficiência inibidora aumenta de forma significativa, revelando que extratos a base de alho são um bom inibidor de corrosão (Alencar *et al.*, 2013; Assunção *et al.*, 2008).

Outros extratos foram desenvolvidos e confirmaram ter potencial para minimizar a corrosão do aço em condição ácida, como extrato metanólico de *Artemisia pallens* (Kalaiselvi *et al.*, 2012) e o extrato aquoso de borra de café (Torres *et al.*, 2012).

Desta forma, o presente trabalho tem como finalidade analisar o desempenho de alguns extratos naturais em conter ou minimizar a corrosão do aço, para solução salina e ácida, verificando assim a sua eficiência como inibidor.

2. METODOLOGIA

Os extratos investigados consistem de *Achyrocline satureioides* (marcela), *Rosmarinus officinalis* (alecrim), *Phyllanthus niruri* (quebra-pedra), *Hibiscus sabdariffa* (hibisco) e *Camellia sinensis* (chá branco) para a sua preparação, o material vegetal foi triturado e submetido à extração via percolação, utilizando-se um funil de separação e o etanol como solvente. O tempo de percolação foi de 10 dias, sendo produzidos extratos com concentração de 50 g/L e 100 g/L, denominados de 5% e 10% respectivamente. Após esta etapa realizou-se a evaporação do álcool em estufa a 40 °C e o pó

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





obtido foi armazenado em dessecador.

As amostras de aço foram cortadas, furadas e lixadas garantindo um aspecto padrão. As lixas utilizadas foram 220, 400, 600 e 1200 para manter uma rugosidade uniforme na superfície das amostras. A identificação de cada corpo de prova foi realizada por marcação através de punções numéricos.

Para o ensaio de corrosão gravimétrico empregou-se uma solução salina, para simular a água do mar contendo 3,5% de cloreto de sódio (NaCl), e uma solução ácida constituída de 1 mol/L de ácido clorídrico (HCl), acrescentou-se o extrato em pó (0,3 g/L) obtendo-se o meio com inibidor. Soluções sem extrato também foram preparadas e utilizadas como padrão, denominada de branco. Antes de serem imersas no meio corrosivo as amostras foram limpas em acetona, secadas com ar quente e pesadas usando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Os ensaios tiveram a duração de 30 dias, com retiradas de amostras em duplicata do meio corrosivo após 4, 7, 15 e 30 dias de imersão. Em cada um dos dias citados os corpos de prova foram decapados segundo a norma ASTM G1, novamente limpos com acetona e ar quente, sendo, por fim, pesados.

A taxa de corrosão é calculada com base na perda de massa das amostras de acordo com a norma ASTM G1 e ASTM G31, como mostra a Equação 1.

$$W = \frac{kM}{At\rho} \quad (1)$$

onde k é uma constante ($8,76 \times 10^4$), M é a perda de massa em gramas, A é a área total da amostra em cm^2 , t é o tempo de imersão em horas e ρ é a densidade do material ($8,76 \text{ g/cm}^3$ para o aço carbono) para determinar o valor da taxa de corrosão em mm/ano.

A eficiência de inibição do extrato pode ser definida segundo a Equação 2.

$$E.I. = \left(\frac{W_0 - W_i}{W_0 t} \right) \times 100 \quad (2)$$

sendo W_0 e W_i as taxas de corrosão dos corpos de prova imersos no meio corrosivo, na ausência (solução controle, branco) e presença dos extratos estudados, respectivamente.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Inicialmente analisou-se o desempenho do extrato a base de Achyrocline satureioides, conhecido como Marcela, para concentrações de 5% e 10% em solução salina (pH neutro) e solução ácida, conforme mostra a Figura 1.

De acordo com os resultados obtidos, fica evidente que o extrato para concentrações de 10% é



mais eficaz, apresentando menor taxa de corrosão e, portanto maior eficiência para ambas as soluções testadas. Considerando a diferença de pH das soluções é possível concluir que o extrato de marcela tem uma melhor performance para o meio contendo ácido clorídrico, pH baixo, revelando uma eficiência superior a 60% mesmo após 30 dias de imersão. Para esse mesmo extrato, em solução neutra a eficiência foi significativamente menor, apenas a situação com maior concentração de extrato apresentou resultados relevantes para os tempos iniciais, até 7 dias.

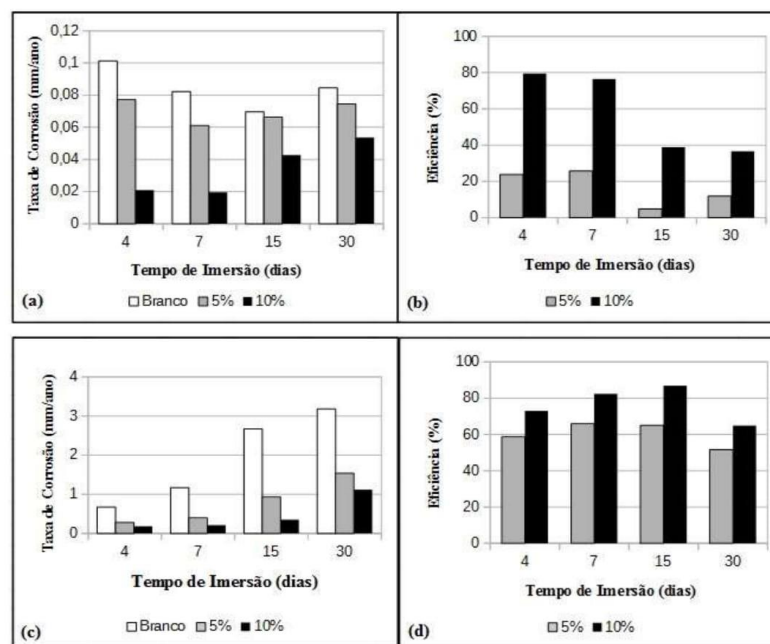


Figura 1 – Taxa de corrosão e eficiência do extrato de marcela em solução salina (a) e (b) e solução ácida (c) e (d) respectivamente.

O inibidor de corrosão precisa ser eficiente na proteção, promovendo uma redução nos valores da taxa de corrosão e impedindo que danos significativos aconteçam ao material metálico. Contudo, isso não ocorre para o extrato de marcela com menor concentração adicionado a solução salina, neste caso os valores de taxa de corrosão na presença e ausência do inibidor ficaram muito próximos, indicando que não havia quantidade suficiente de extrato presente para inibir a corrosão.

A interação entre o inibidor natural e a superfície do aço pode ser descrita pela adsorção, alguns fitoconstituintes presentes no extrato são adsorvidos na superfície do metal formando um filme protetor, impedindo o contacto do meio e conseqüentemente a corrosão na superfície do aço. De fato, o produto de corrosão formado no meio com o extrato possuía coloração negra e não apresentava

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





características magnéticas, comportamento diferente do produto de corrosão produzido devido à oxidação do aço imerso na solução controle, ou seja, sem a presença do inibidor. Acredita-se que em quantidade suficiente o composto vegetal pode interagir com os íons ferrosos e férricos modificando a composição e a estrutura do produto de corrosão resultando em um filme impermeável que permite a proteção do metal.

Uma análise macroscópica da superfície dos corpos de prova antes e após a imersão no meio corrosivo pode ser vista na Figura 2. Nessa imagem é possível verificar a intensidade do ataque corrosivo do metal imerso na solução ácida, taxa de corrosão de 1,55 mm/ano, muito superior a solução salina, com pH neutro, taxa de corrosão de 0,075 mm/ano. As amostras fotografadas foram retiradas da solução contendo o inibidor na concentração de 5%, onde o processo corrosivo foi mais intenso na presença do extrato. As amostras imersas no meio sem extrato vegetal (branco) possuíam um aspecto mais desgastado devido ao maior ataque corrosivo, contudo essas imagens não foram exibidas, pois o foco do trabalho é a solução com inibidor.



Figura 2 – Análise macroscópica da superfície das amostras antes da imersão (a), e após 30 dias de imersão em solução salina (b) e solução ácida (c).

Após esse primeiro ensaio analisou-se o desempenho de outros extratos vegetais produzidos considerando apenas a concentração de 10%. Utilizou-se a solução salina na tentativa de obter melhores resultados de eficiência, no entanto esse objetivo não foi atingido como pode ser observado na Figura 3.

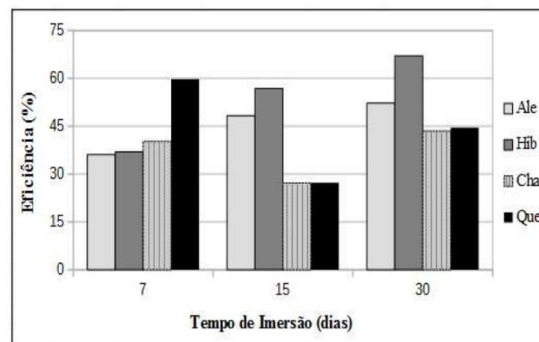


Figura 3 – Eficiência inibitória de extratos vegetais em solução salina.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





Os extratos de *Rosmarinus officinalis* (alecrim), *Phyllanthus niruri* (quebra-pedra), *Hibiscus sabdariffa* (hibisco) e *Camellia sinensis* (chá branco) testados em solução salina apresentaram um comportamento insatisfatório, exceto para o hibisco que após os 30 dias de imersão alcançou uma eficiência superior a 60%. O extrato de quebra-pedra também obteve um desempenho satisfatório até 7 dias, atingindo valores na mesma ordem de grandeza que o comentado anteriormente para o hibisco. Espera-se que a eficiência de inibição aumente com o tempo de imersão devido à formação de uma película protetora que cresce com o passar do tempo e quando considerado um valor menor de pH, ou seja, em ambiente mais ácido, como o relatado para a marcela.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram um decréscimo na taxa de corrosão e aumento da eficiência de inibição com o aumento na concentração do extrato vegetal. Também foi verificado uma melhor performance do extrato quando adicionado em solução ácida, condição mais severa, onde o processo corrosivo é normalmente mais intenso. O produto de corrosão formado para o meio com o extrato apresenta uma coloração negra e sem características magnéticas, indicando uma modificação sofrida devido à interação com compostos naturais presentes no extrato.

5. REFERÊNCIAS

- ALENCAR, M.F.A.; OLIVEIRA, L.R.F.; GOMES, R.S.; GOMES, F.F.S.; ARAUJO Neto, J.A.M.; FERREIRA JR, J.M.; SILVA, R.C.B. Extratos de plantas da Caatinga como inibidor de corrosão. 5^o Congresso Norte-Nordestino de Química, p. 1-15, 2013.
- ASSUNÇÃO, S.S., AMADO, R.S.; D'ELIA, E. Extrato de alho como inibidor natural de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico. 48^o Congresso Brasileiro de Química, Físico-Química, 2008.
- ASTM G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.
- ASTM G31 - Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.
- BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S.M.; KHAYATKASHANI, M.; SOLTANI N. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents. *Mater. Chem. Phys.*, v. 131 p. 621- 633, 2012.
- Da Rocha, J.C.; Gomes, J.A.C.P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corros. Sci.*, v. 52, p. 2341–2348, 2010
- FELIPE, M.B.M.C.; SILVA, D.R.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; MEDEIROS, S.R.B.; MACIEL, M.A.M. Effectiveness of croton cajucara Benth on corrosion inhibition of carbon steel in saline medium. *Mater. Corros.*, v. 64, p. 530-534, 2013.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

JAMBO, H.C.M e FOSFANO, S. *Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle*. Rio de Janeiro: Editora Moderna, 2009.

KALAISELVI, P.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; SUBRAMANIAN, G. Artemisia pallens as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium. *Mater. Chem. Phys.*, v. 120, p. 643-648, 2010.

SANTOS, C.G.; PALHARES, L.B.; SANTOS, C.F.; VIANA, C.M.; JESUS C.P.A.; NASCIMENTO, L.A.; SANTOS, T.G. Utilização dos extratos de mate e romã como inibidor da corrosão do aço carbono 1020. *Pós em Revista*, v. 8, p. 104-108, 2013.

SASTRI, V.S. *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. Singapore: Wiley, 2011.

SATHIYANATHAN, R.A.L., MARUTHAMUTHU, S, SELVANAYAGAM, M.; MOHANAN, S.; PALANISWAMY, N. Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of Ricinus communis leaves. *Indian J. Chem. Tech.*, v. 12, p. 356-360, 2005.

TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; AS, C.F.; FERNANDEZ, T.L.; RIEHL, C.A.S.; TORRES, A.G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corros. Sci.*, v. 53, p. 2385-2392, 2011.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO

