

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

Allan Jefferson Santana
Belati

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DO CAFÉ
PARA CONTROLE DA CORROSÃO METÁLICA EM MEIO ÁCIDO**

Rio de Janeiro

2015

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DO CAFÉ
PARA CONTROLE DA CORROSÃO METÁLICA EM MEIO ÁCIDO**

Projeto final apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com objetivo de obtenção de grau para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Campo de Conhecimento: Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2015

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DO CAFÉ
PARA CONTROLE DA CORROSÃO METÁLICA EM MEIO ÁCIDO**

Projeto final apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com objetivo de obtenção de grau para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Campo de Conhecimento: Química Inorgânica

Data da aprovação: / __/

Banca Examinadora:

Prof. Eliane D'Elia
(DQI/IQ/UFRJ)

Prof. Vanessa Vasconcelos Torres
(IFRJ)

Prof. Daniel Perrone Moreira
(DBQ/IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2015

Aos meus pais Ana Belati e George Belati, os quais sempre se empenharam para me garantir um ensino de qualidade, e por me ensinarem a valorizar o estudo.

AGRADECIMENTOS

A meus familiares e, em especial, à minha mãe Ana Belati e ao meu pai George Belati, os quais sempre se empenharam imensamente para garantir um ensino de qualidade para mim, enfrentando todas as adversidades. Sem seus esforços, teria pouquíssimas condições de estudar em uma das melhores universidades do país, e talvez hoje não estivesse aqui escrevendo esses agradecimentos. À minha tia Maria do Carmo Belati, conhecida carinhosamente por tia Cotinha, a familiar mais presente após meus pais, por sempre me tratar com carinho e sempre acreditar em mim.

Às minhas amigas de longa data Gabriela Mattos, Talitta Nunes, Thaize Quiroga e Verônica Limoeiro, por estarem presentes em todas as etapas da minha vida, pelas risadas e pelo companheirismo. Aos meus amigos de graduação Alex Queiroz, uma das pessoas mais importantes para mim, e sem a qual o período na graduação certamente não seria o mesmo, Cintia Legramanti, Marina Wajsenzon e Vinicius Kartnaller, um dos meus melhores amigos, pelo companheirismo e pelos conselhos em muitas etapas nesse período. Também, ao meu primo e amigo Danilo Santana; aos meus amigos, que conheci durante o estágio, Camila Lima, Camila Tinoco e Renato Valério; aos meus amigos Maurício Anjos, Natan Oliveira e Luiz Guilherme Couto, um dos meus melhores amigos, que me ajudou imensamente nesse último ano; e aos meus amigos de laboratório Alex Monteiro, Danielle Carvalho, Érica dos Santos, Gabrielle Borges, Kelly Ribeiro, Michelle André, Patrícia Crisóstomo, Rafaela Trindade e Thaís Machado, pelas risadas, pelos momentos de descontração e pelo aprendizado trocado.

A todos os professores que foram capazes de transmitir da melhor maneira possível seu conhecimento e que foram imprescindíveis para que eu me tornasse um profissional competente. Em especial aqueles que me orientaram durante os anos de graduação: Elis Eleuthério e Eliane D'Elia, que proporcionaram oportunidades de aprendizado e acreditaram no meu desempenho, enquanto estudante e pesquisador; e ao professor Daniel Perrone, pela ajuda e pelo oferecimento dos materiais e aparelhagem necessária na separação na fração de alto peso molecular, utilizada nesse estudo.

À ANP e à PETROBRÁS, pelo apoio financeiro nesse projeto final de curso.

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi realizado com o apoio financeiro da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.



RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DO CAFÉ PARA CONTROLE DA CORROSÃO METÁLICA EM MEIO ÁCIDO

ALUNO: Allan Jefferson Santana Belati

ORIENTADORA: Eliane D'Elia, DQI – Instituto de Química – UFRJ.

É produzida no Brasil uma grande quantidade de café, tanto para consumo interno quanto para exportação. Nessa grande quantidade, toda a casca do café é negligenciada, uma vez que seu destino, como alimentação de bovinos, é limitado. Neste estudo, teve-se como objetivo avaliar a ação inibidora de extratos de casca de café (*coffee husk*) na corrosão metálica do aço carbono 1020 em meio de HCl. Para tal, utilizou-se de 2 principais tipos de extratos: o aquoso da casca do café (1); e a fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café (2). Para análise da eficiência de inibição, utilizou-se de ensaio gravimétrico, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Pôde-se observar que no ensaio gravimétrico de perda de massa, a eficiência de inibição (EI) aumentou com a concentração dos extratos e com o tempo de imersão, sendo o extrato 2 a ter apresentado maior EI, com EI máxima de 92% com 400 mg L⁻¹, num tempo de 24 h. Com a variação da temperatura para esse ensaio, pôde-se observar que a EI do extrato 1 pouco variou, enquanto que a do extrato 2 aumentou com a temperatura, caracterizando uma adsorção química. Já pela polarização potenciodinâmica, os resultados indicaram que esses dois extratos atuam como inibidores de adsorção. Além disso, ambos os extratos apresentaram inibição predominantemente catódica. Com os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, pôde-se observar que para extratos 1 e 2 houve um comportamento que pode ser atribuindo à adsorção de substâncias do extrato na interface metal/meio corrosivo. A partir destes resultados, pode-se concluir que os componentes de alto peso molecular, como proteínas e polissacarídeos, são os responsáveis pela ação anticorrosiva na casca de café. Por fim, testou-se também o efeito da torra do café (extrato 3) na EI, o que não gerou melhores resultados que o extrato 2, levando à conclusão que não há necessidade de tratamento térmico para o uso desse extrato natural.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Aço carbono e corrosão	12
1.2. Inibidores de corrosão.....	12
1.3. Inibidores naturais de corrosão	12
1.4. Casca do café	17
1.5. Técnicas eletroquímicas.....	18
1.5.1. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	18
1.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	19
1.6. Adsorção	21
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivo específicos.....	22
3. MATERIAS E MÉTODOS	22
3.1. Obtenção do extrato aquoso da casca do café (extrato 1).....	22
3.2. Obtenção da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café (extrato 2).....	23
3.3. Obtenção da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café previamente torrada (extrato 3).....	23
3.4. Meio corrosivo	24
3.5. Ensaio Eletroquímicos.....	24
3.5.1. Curvas de polarização potenciodinâmica:.....	25
3.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	26
3.6. Ensaio Gravimétricos	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29

4.1. Análise do extrato aquoso da casca do café (extrato 1).....	29
4.1.1. Ensaio gravimétrico em diferentes concentrações e tempos de imersão.	29
4.1.2. Ensaio gravimétrico variando a temperatura.....	31
4.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmicas.	32
4.1.4. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.	33
4.2. Análise da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café (extrato 2).....	35
4.2.1. Ensaio gravimétrico em diferentes concentrações e tempos de imersão.	35
4.2.2. Ensaio gravimétrico variando a temperatura.....	36
4.2.3. Curvas de polarização potenciodinâmicas.	37
4.2.4. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.	39
4.3. Prévia de análise da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café previamente torrada (extrato 3).	41
4.3.1. Ensaio gravimétrico em diferentes concentrações e tempos de imersão.	41
5. CONCLUSÕES	42
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração das camadas presente no grão do café.....	17
Figura 2. Representação do diagrama de Nyquist de um ensaio de EIS	20
Figura 3. Liofilizador LioTop L101 utilizado na obtenção dos extratos.....	24
Figura 4. a) Casca do café b) Casca do café torrada.....	24
Figura 5. a) Visão superior b) Visão inferior da cuba eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos.....	25
Figura 6. Potenciostato modelo Autolab modelo PGSTAT 128N da Metrohm.....	25
Figura 7. Extrapolação das retas de Tafel utilizando o programa GPES, apresentando os parâmetros eletroquímicos.....	26
Figura 8. Análise de um diagrama de Nyquist utilizando o programa FRA, apresentando os dados eletroquímicos, calculados automaticamente	27
Figura 9. Politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V	28
Figura 10. Sistema de aquecimento para ensaios gravimétricos variando a temperatura.....	29
Figura 11. Gráfico de Arrhenius para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de 200 mg L ⁻¹ de extrato 1 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , em função da taxa de corrosão, em diferentes temperaturas, durante 2 horas de imersão.....	32
Figura 12. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações de extrato 1 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	34
Figura 13. Diagrama de Nyquist obtido para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	35
Figura 14. Isotherma de Langmuir realizada a partir dos ensaios de EIS, utilizando-se diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	35
Figura 15. Gráfico de Arrhenius para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de 200 mg L ⁻¹ do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , em função da taxa de corrosão, em diferentes temperaturas, durante 2 horas de imersão.....	38

Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	39
Figura 17. Diagrama de Nyquist obtido para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	41
Figura 18. Isoterma de Langmuir realizada a partir dos ensaios de EIS, utilizando-se diferentes concentrações do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato 1 em diferentes concentrações e tempos de imersão.....	31
Tabela 2. Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas, na ausência e na presença de 200 mg L ⁻¹ do extrato 1, com 2 h de imersão.....	32
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	33
Tabela 4. Ensaio de EIS e parâmetros eletroquímicos para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato 1 em diferentes concentrações.....	34
Tabela 5. Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato 2 em diferentes concentrações e tempos de imersão.....	36
Tabela 6. Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , em diferentes temperaturas, na ausência e na presença de 200 mg L ⁻¹ do extrato 2, com 2 h de imersão.....	37
Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹	39
Tabela 8. Ensaio de EIS e parâmetros eletroquímicos para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato 2 em diferentes concentrações.....	40
Tabela 9. Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato 3 em diferentes concentrações e tempos de imersão.....	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SAE	Society of Automotive Engineers
AISI	American Iron and Steel Institute
PIB	Produto interno bruto
ppm	Partes por milhão
cv	Cultivares
j_a	Densidade de corrente da reação catódica
j_c	Densidade de corrente da reação catódica
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
η	Sobretenção
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Z	Impedância eletroquímica
Z_r	Impedância real
Z_i	Impedância imaginária
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
θ	Grau de recobrimento
kDa	Quilodaltons
ECS	Eletrodo de calomelo saturado
GPES	General Purpose Electrochemical System
FRA	Frequency Response Analyser System
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
W_{corr}	Taxa de corrosão
E_a	Energia de ativação aparente
EI	Eficiência de Inibição
β_a	Constante de Tafel anódica
β_c	Constante de Tafel catódica

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aço carbono e corrosão em meio ácido

Os chamados aços carbono são ligas metálicas constituídas basicamente de ferro, carbono, manganês, fósforo e enxofre. A quantidade de carbono, principal elemento endurecedor, define sua classificação. O sistema de classificação mais adotado é o SAE-AISI (Society of Automotive Engineers – American Iron and Steel Institute), onde os grupos são classificados como: 10xx: aço carbono comum com concentração de manganês máxima igual a 1% em peso; 11xx: resulfurado; 12xx: resulfurado e refosforizado; e 15xx: aço carbono comum com concentração de manganês entre 1 e 1,65%. Os dois últimos dígitos representam a quantidade de carbono (MELLO, 2007).

O aço carbono 1020, utilizado nesse trabalho, apresenta concentração de carbono entre 0,18 e 0,23% em peso, concentração de manganês entre 0,3 e 0,6% e concentrações de fósforo e enxofre máximas iguais a 0,04 e 0,05%. Suas aplicações são amplas na indústria automobilística e na petroquímica, constituindo parafusos, tubos, dutos e tanques (CHIAVERINI, 2002).

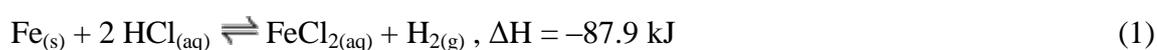
A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico (como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto) por ação química ou eletroquímica, podendo estar associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o meio corrosivo e o material provoca alterações indesejáveis, como desgaste e variação química, impossibilitando o seu uso (GENTIL, 2011).

A corrosão gera problemas em diversos setores, como nas indústrias químicas, petroquímicas, navais, de construção civil, marítimas e ferroviárias, nos meios de transporte e comunicação, na odontologia, na medicina e nos monumentos e esculturas. Medidas de controle e estudos de prevenção são necessários visto que a corrosão é responsável por elevados gastos com substituição de peças e equipamentos degradados. Além disso, ocorrem acidentes como vazamentos, que poluem solos, lençóis freáticos, mares e rios, provocados pela corrosão em tanques de armazenamento e tubulações de transporte, que podem também gerar explosões, incêndios e perdas de vidas, acarretando em indenizações e multas.

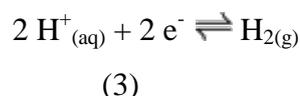
Sabe-se que 30% do aço produzido no mundo são destinados para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão (NUNES e LOBO, 1990). Os EUA possuem prejuízos anuais devido à corrosão na ordem de 300 bilhões de dólares. No

Brasil, ainda não há um estudo efetivo de tal prejuízo, mas estima-se que países industrializados tenham prejuízo devido à corrosão por volta de 3,5% de seus PIB (RIEDER, 2009).

Os meios corrosivos mais comuns são: atmosfera (umidade, gases como CO₂, SO₂, NO₂), água (corrosão microbológica, chuva ácida, água do mar – que contém muitos sais inorgânicos), solo (acidez, umidade, bactérias) e produtos químicos. O ácido clorídrico, comumente empregado nas indústrias de petróleo e gás, é o meio utilizado no estudo da corrosão nesse trabalho. No caso do ferro, principal componente do aço carbono, a corrosão se dá pela seguinte reação global (ROCHA, 2008):



A corrosão em meio ácido é um mecanismo eletroquímico no qual o Fe metálico sofre oxidação (reação anódica) e o íon H⁺ sofre redução (reação catódica) (ROCHA, 2008):



1.2. Inibidores de corrosão

Inibidor é uma substância ou mistura que, quando presente em concentrações apropriadas, reduz ou elimina a ação corrosiva do meio (GENTIL, 2011). São amplamente usados nos mais diversos segmentos industriais para proteger os equipamentos, plantas industriais e sistemas de refrigeração; na produção, transporte e armazenamento de petróleo e gás natural; entre outros (SILVA, 2006; PEREIRA, 2009).

Os inibidores podem ser orgânicos ou inorgânicos. Quanto à ação inibitória, podem ser anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção.

Os inibidores anódicos atuam reduzindo a velocidade da reação anódica. São exemplos de inibidores anódicos: agentes oxidantes como cromatos, nitritos e molibdatos, que modificam o potencial para um valor mais catódico.

São também inibidores anódicos os hidróxidos, carbonatos, silicatos e boratos, que reagem com os íons metálicos produzidos pelo ânodo, formando um filme insolúvel, com ação protetora, sobre a interface material/meio corrosivo (GENTIL, 2011).

Já os inibidores catódicos atuam reduzindo a velocidade das reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a transferência de elétrons, impedindo assim o processo catódico.

São exemplos de inibidores catódicos: sulfatos de zinco, magnésio e níquel. Os íons metálicos desses sais formam com as hidroxilas seus respectivos hidróxidos, insolúveis, na área catódica, reduzindo o processo corrosivo. Algumas substâncias como os sais de arsênio funcionam como inibidores catódicos, impedindo o desprendimento de hidrogênio. Os inibidores mistos são uma combinação dos inibidores anódicos e catódicos como, por exemplo, sais de zinco e polifosfatos em água de sistemas de refrigeração (GENTIL, 2011).

Há, ainda, os inibidores de adsorção. Essa classe de inibidor bloqueia a superfície que entraria em contato com o meio corrosivo devido à formação de uma película protetora sobre as regiões catódicas e anódicas. Tal classe é representada, por exemplo, por compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo compostos com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, como as aminas, aldeídos, compostos heterocíclicos e nitrogenados, uréia e tiouréias substituídas (GENTIL, 2011).

São várias as possibilidades em que se recomenda o emprego de inibidores de corrosão, tais como na decapagem ácida, onde soluções aquosas de ácido são usadas na retirada da carepa, para permitir uma boa aderência do revestimento a ser aplicado. Essa carepa é composta por óxidos de ferro aderido ao metal. Usa-se ácido para solubilizar esses óxidos. Para evitar que o ácido ataque o metal, adicionam-se inibidores; na limpeza química de caldeiras, onde se adicionam inibidores ao ácido clorídrico, utilizado para solubilizar incrustações calcárias; na indústria petrolífera, onde são usados em grande escala nos poços de extração de óleo cru, quando se utiliza aço carbono. A corrosão de hastes, bombas e tubulações são reduzidas com a adição de inibidores no óleo e na água; em sistemas de refrigeração; em tubos de condensadores; em salmoura de refrigeração; em sistemas de geração de vapor; em tubulações de água potável, utilizando-se concentrações entre 4-10 ppm de silicato de sódio; em tubulações de cobre para água quente; em solventes clorados; em polimento de metais; em misturas anticongelantes; em minerodutos; na proteção do cobre e do alumínio; e na proteção de peças e equipamentos de aço carbono (GENTIL, 2011).

O cromato de sódio foi um inibidor de corrosão muito usado entre as décadas de 30 e 60, atuando em sistemas de refrigeração, bem como sais e óxidos de arsênio, na decapagem do aço carbono (HUDSON, 1967). Entretanto, a partir da década de 70, a utilização de inibidores à base de arsênio foi abolida devido à sua alta toxicidade, e os inibidores à base de cromato tiveram seu uso minimizado, também pelo potencial tóxico (FELCAN, 1988). Posteriormente, utilizam-se inibidores contendo molibdatos em substituição aos cromatos (MAINIER E MARQUES, 1991).

No final da década de 80, tornou-se obrigatório o estudo dos impactos ambientais na implantação de uma indústria, e as leis ambientais tornaram-se mais rigorosas, visando garantir que tais impactos fossem minimizados e evitados (MAINIER, 2004). Com isso, estudos visando à utilização de tecnologia limpa – menor impacto ambiental e melhor qualidade de vida ao homem – vem atraindo atenção de pesquisadores de todo o mundo.

Uma vez que os inibidores comerciais detêm elevada toxicidade, esforços vêm sendo empregados com o objetivo de adquirir inibidores mais eficientes, baratos e ecologicamente viáveis. Os inibidores de corrosão verdes ou ecológicos surgiram como alternativas promissoras por serem fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, com baixo ou nenhum custo, e possuírem baixíssima ou nenhuma toxicidade.

1.3. Inibidores naturais de corrosão

O potencial anticorrosivo desses inibidores naturais é analisado a partir de extratos obtidos a partir de galhos, folhas, caules, raízes, frutos, cascas e grãos, que podem apresentar em sua composição compostos com ação antioxidante, como compostos fenólicos, tais como flavonoides e ácidos clorogênicos (JORGE & MALACRIDA, 2008).

Diversos extratos naturais já foram avaliados na literatura quanto às suas atividades anticorrosivas na corrosão de diferentes materiais metálicos e meios corrosivos.

O extrato da planta *Phyllanthus amarus*, conhecida como “quebra-pedra”, foi avaliada como inibidor de corrosão do alumínio, utilizando hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} como meio corrosivo. A eficiência máxima de inibição observada foi de 90% na presença de 4 g L^{-1} do extrato (ABIOLA, 2009). O extrato da folha de oliveira (*Olea europaea*) foi estudado como inibidor de corrosão do aço carbono em ácido clorídrico 2 mol L^{-1} . A eficiência de inibição máxima foi de 91%, na concentração de 900 ppm. Segundo o autor, houve adsorção dos compostos fenólicos, presentes no extrato, sobre a superfície da liga (EL-ELTRE, 2007).

O efeito inibitório do extrato aquoso da casca do alho (*Allium sativum L.*) foi estudado na corrosão do aço carbono 1020 em meio contendo ácido clorídrico 1 mol L^{-1} e observou-se uma eficiência máxima de inibição de 98% na presença de 400 ppm de extrato (PEREIRA, 2012). O extrato do mate verde foi estudado, na mesma superfície e com a mesma concentração de ácido clorídrico que a casca do alho, e observou-se eficiência de inibição máxima de 99% na presença de 5 g L^{-1} do extrato (SÁ, 2010).

Produtos naturais que possuem atividade antioxidante podem ser eficazes quando utilizados como inibidores de corrosão (BEHPOUR, 2008; HASSAN, 2007). Sendo assim, ROCHA *et al.* (2010), avaliou a eficiência dos extratos aquosos provenientes das cascas de maracujá, manga, caju e laranja, no aço carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . As eficiências máximas de inibição observadas foram: 90% na presença de 500 ppm do extrato da casca de maracujá; 91% na presença de 600 ppm do extrato da casca de manga; 80% na presença de 800 ppm do extrato da casca de caju; e 95% na presença de 400 ppm do extrato da casca de laranja.

Extrato da borra de café foi avaliado como inibidor de corrosão por TORRES *et al.* (2011), tendo como superfície o aço carbono 1020 e meio corrosivo contendo ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . Foi possível alcançar uma eficiência de inibição máxima de 97%, na presença de 400 ppm, com 24 h de imersão. Observou-se, no entanto, que a eficiência de inibição reduzia com o passar do tempo, evidenciando uma instabilidade do extrato em maiores tempos de imersão.

Mais recentemente, SOUZA *et al.* (2014), estudou a ação inibidora dos extratos aquosos dos grãos de café verde e torrado. Observou-se que a eficiência de inibição máxima alcançada, para o aço carbono 1020 e meio corrosivo ácido clorídrico 1 mol L^{-1} durante 24 h de imersão, para o café verde foi de 80% na concentração de 50 ppm e 94% na concentração de 400 ppm e, para o café torrado, 89% e 95%, nas mesmas condições, respectivamente.

SOUZA *et al.* (2014) ainda estudou o papel das melanoidinas na inibição da corrosão proporcionada pelo grão do café. Melanoidinas são compostos de alto peso molecular, formados na torra do café, que apresentam estrutura química complexa, relacionados a uma reação química entre sacarose, aminoácidos, proteínas, polissacarídeos (galactomananas e arabinogalactanas) e ácidos clorogênicos em altas temperaturas. (BEKEDAM, E., 2006; PERRONE, D., 2012)

Nesse estudo, observou-se que as melanoidinas isoladas atuam como um inibidor estável mesmo em baixas concentrações, alcançando uma eficiência de inibição máxima, para o aço carbono 1020 e meio corrosivo ácido clorídrico 1 mol L^{-1} durante 24 h de imersão, de 91%

com apenas 50 ppm. Os resultados dos ensaios gravimétricos, bem como os ensaios eletroquímicos de impedância eletroquímica e polarização, na presença de melanoidinas e do extrato do café torrado são semelhantes e sugerem que esses compostos são os responsáveis pela inibição que o café torrado acarreta na corrosão do aço carbono (SOUZA, E., 2014)

1.4.Casca do café

O café é o mais importante *commodity* agrícola do mundo, e segundo mais importante *commodity*, após óleo cru – petróleo (ESQUIVEL *et al*, 2012). *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café robusta) são duas das principais variedades de café que são comercializadas, sendo o Brasil o maior produtor e exportador mundial (MUSSATTO *et al*. 2011).

O fruto do café por completo consiste numa casca externa relativamente dura, que cobre a polpa, fibrosa, doce e amarelada. Em seguida, está a mucilagem, uma camada fina, incolor, translúcida e viscosa. Então, há um endocarpo fino amarelado, também conhecido como pergaminho, seguido pela casca de cor prateada que cobre ambas as metades do grão de café (BELITZ *et al.*, 2009; BERBERT *et al.*, 2001; PURSEGLOVE, 1974).

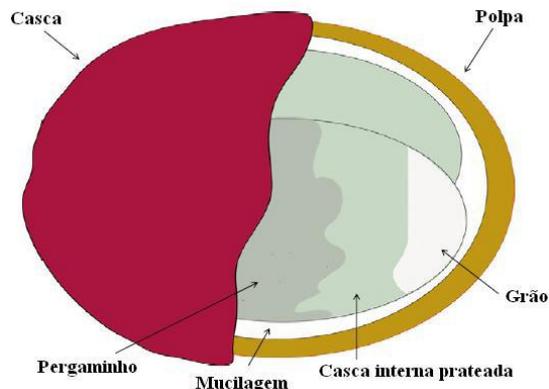


Figura 1: Ilustração das camadas presente no grão do café, adaptada de ESQUIVEL *et al*, 2012

O café é negociado na forma conhecida como café verde (grão do café com ou sem casca interna), o qual é produzido por via seca ou úmida. O processamento no Brasil se dá via seca, na qual o café é seco ao sol e, depois, descascado, sendo a porção da casca conhecida em inglês como *husk* (que engloba a casca externa, a polpa, a mucilagem e o pergaminho) removida, juntamente ou não à casca prateada mais interna (ESQUIVEL *et al.*, 2012).

Os componentes da casca do café (*husk*) foram analisados por alguns autores, no entanto, há uma certa discrepância nos resultados, não sendo possível restringir uma faixa

precisa para determinado componente. Segundo BRAND *et al.* (2001), a casca contém carboidratos (35%), proteínas (5,2%), fibras (30,8%) e minerais (10,7%). BEKALO & REINHARDT (2009) avaliou o conteúdo de celulose (24,5%), hemicelulose (29,7%) e lignina (23,7%), insolúveis em água. BADARINA *et al.* (2013) também avaliou o conteúdo de celulose (19,51%), hemicelulose (7,99%) e lignina (65,42%), além de proteínas (10,36%).

A casca externa e a polpa possuem composição: 7,5 a 15% de proteínas, 2 a 7% de gorduras e 21 a 32% de carboidratos (ULLOA-ROJAS *et al.*, 2003). A mucilagem apresenta 84,2 % de água, 8,9% de proteína, 4,1% de açúcares e 0,91% de substâncias peptídicas (BELITZ *et al.*, 2009). O pergaminho possui 40-49% de celulose, 25 a 32% de hemicelulose e 33 a 35% de lignina (BEKALO & REINHARDT, 2010). A casca prateada mais interna do café apresenta 62,4% de fibras, sendo 53,7% solúvel e 8,8% insolúvel (CARNEIRO *et al.*, 2009), 17,8% de celulose, 13,1% de hemicelulose, e 16,2% de proteína (MUSSATTO *et al.*, 2011).

Atualmente, a casca de café encontra apenas uma limitada aplicação como fertilizante, ração para alimentação de bovinos e adubo, uma vez que contém quantidades significativas de nitrogênio. Seu uso, no entanto, é limitado devido aos altos teores de potássio, ferro, FDN – fibra em detergente neutro, e FDA – fibra em detergente ácido, componentes prejudiciais no organismo animal quando em altas quantidades (BARCELOS, 1997a; BARCELOS 1997b; PANDEY, 2000).

1.5. Técnicas Eletroquímicas

1.5.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A velocidade da reação anódica (Eq. 2) é igual à velocidade da reação catódica (Eq. 3) durante a corrosão, logo, a densidade de corrente da reação de dissolução do ferro (j_a) é igual à densidade de corrente de redução do hidrogênio (j_c). Elas, então, são nomeadas de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}).

O potencial de corrosão, E_{corr} , no qual a densidade de corrente anódica é igual à densidade de corrente catódica, é um parâmetro importante na investigação do processo corrosivo, bem como na avaliação mecanismo dos inibidores. Ele é determinado pelo método de extrapolação das retas de Tafel. (WOLYNEC, 2003).

O potencial de circuito aberto, E_{CA} , é um parâmetro eletroquímico de fácil obtenção. As extremidades do eletrodo de referência e do eletrodo de trabalho, os quais estão imersos no eletrólito, são conectadas a um multímetro digital de alta impedância e o valor do potencial é mensurado, um em relação ao outro.

Caso haja circulação de corrente, o potencial variará e atingirá valores que dependerão da corrente aplicada. A diferença entre esses potenciais é chamada de sobretensão (η), ocorrendo assim, a polarização do eletrodo (GENTIL, 2011).

Quando o valor de η é positivo, há predomínio da reação anódica, gerando um aumento do potencial. Há, então, a polarização anódica, gerando elétrons. Por outro lado, quando o valor de η é negativo, há predomínio da reação catódica, reduzindo-se o potencial. A reação ocorre consumindo elétrons e é chamada de polarização catódica.

As curvas de polarização são obtidas utilizando-se um potenciostato, onde é imposto ao eletrodo de trabalho um determinado potencial em relação ao eletrodo de referência. A corrente de polarização é medida e registrada em função de tal potencial.

A curva de polarização do eletrodo é representada graficamente pela equação de Tafel. Sabe-se que:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (4)$$

Na polarização anódica: $a = a_a = (-2,3 RT / \beta \eta F) \log j_{corr}$ e $b = b_a = 2,3 RT / \beta \eta F$. Já na polarização catódica: $a = a_c = (-2,3 RT / (1 - \beta) \eta F) \log j_{corr}$ e $b = b_c = 2,3 RT / (1 - \beta) \eta F$; onde a e b são as chamadas constantes de Tafel, sendo β o coeficiente de transferência de carga da reação anódica e $(1 - \beta)$ o coeficiente de carga da reação catódica, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura em Kelvin e F é a constante de Faraday.

1.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é utilizada na análise dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, aplicando-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003). Nessa técnica, as perturbações de pequenas amplitudes impostas ao sistema não alteram as propriedades do eletrodo.

Num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico oscila com o tempo de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (5)$$

A resposta da corrente elétrica para essa oscilação do potencial ocorre de acordo com a Eq. 6:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (6)$$

Sendo ω (frequência angular) = $2\pi f$, f a frequência e ϕ a defasagem de corrente ou ângulo de fase com relação ao potencial. A relação entre potencial e corrente se dá pela equação:

$$E(t) = Z I(t) \quad (7)$$

Equação semelhante à Lei de Ohm, onde Z é a impedância eletroquímica, com unidade Ohm.

Utilizando-se a identidade matemática $\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi$, onde $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação $Z = |Z| \exp(j\phi)$ ou $Z = Z_r + j Z_i$. Sendo, então:

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (8)$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi \quad (9)$$

As medidas de Z são obtidas utilizando-se um potenciostato, o qual envia à célula eletroquímica um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente alternada (WOLYNEC, 2003).

Os resultados podem ser expressos de diversas maneiras, porém a mais usual e utilizada nesse trabalho é o diagrama de Nyquist. Tal diagrama apresenta os valores de Z real (Z_r) e Z imaginário (Z_i) através de um gráfico $-Z_i$ versus Z_r :

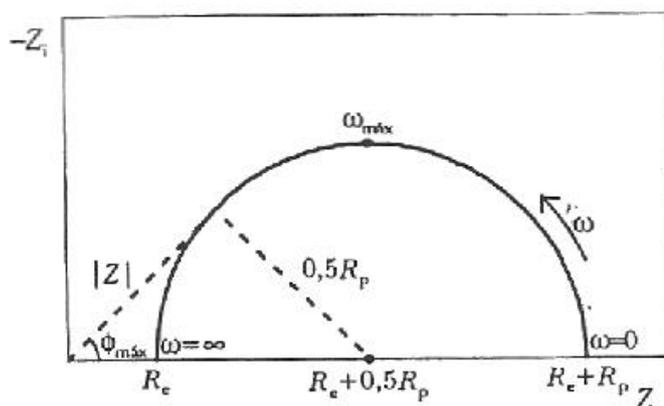


Figura 2: Representação do diagrama de Nyquist de um ensaio de EIS

No início do semicírculo da Figura 2, o valor que intercepta o eixo Z_r é o valor da resistência do eletrólito, R_e . O início do semicírculo representa os valores de alta frequência, e os valores de baixa frequência são representados ao final do semicírculo. Quando $w = 0$, o valor resultante que corta o eixo Z_r é o valor da resistência do eletrólito somada à resistência de polarização, R_p (WOLYNEC, 2003).

Esse semicírculo é chamado de arco capacitivo e, em processos eletroquímicos simples, com somente uma constante de tempo de transferência de carga, há somente um único arco. Com isso, o valor da resistência de transferência de carga, R_{ct} , coincide com o valor de R_p . Tal valor fornece propriedades acerca da interface metal/solução. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo e maior o valor da R_{ct} , maior será a resistência à corrosão.

Através dos ensaios de EIS, é possível calcular os valores do grau de recobrimento θ , segundo a equação:

$$\theta = (R_{ct, \text{inib}} - R_{ct, \text{branco}}) / R_{ct, \text{inib}} \quad (10)$$

Onde $R_{ct, \text{branco}}$ é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor e $R_{ct, \text{inib}}$ é a resistência de transferência de carga na presença de determinada concentração de inibidor.

A isoterma de Langmuir é considerada o modelo mais simples para demonstrar a adsorção em monocamada. Ela é descrita a partir da equação abaixo:

$$C/\theta = (1/K_{\text{ads}}) + C \quad (11)$$

Onde θ é o grau de recobrimento, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C é a concentração.

1.6.Adsorção

Adsorção é o nome dado à interação entre moléculas de um fluido, chamado adsorvido, e a superfície de uma substância sólida, chamada adsorvente. O tipo de adsorção depende de como se dá a interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície adsorvente, podendo ser física ou química.

A adsorção física é fraca, uma vez que a interação é do tipo Van der Waals. Essa interação é de longo alcance e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é baixa, da ordem de 20 kJ mol^{-1} . Tal energia não é suficiente para romper ligações químicas, logo, uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade uma vez que não é alterada quimicamente (ATKINS, 2012). Quando, na presença do inibidor, ocorre aumento da energia de ativação e diminuição da eficiência de inibição do processo de corrosão, diz-se que a adsorção é física.

Já na adsorção química, há a formação de ligação química entre as moléculas do inibidor e a superfície adsorvente, geralmente ligação covalente. A energia liberada na formação da ligação varia de 50 a 400 kJ mol^{-1} (ATKINS, 2012). Esse tipo de adsorção é mais vantajoso no processo de corrosão uma vez que ocorre uma diminuição da energia de ativação e, mais importante, um aumento da eficiência de inibição, em relação aos ensaios realizados na ausência do inibidor.

Através da isoterma de Langmuir é possível discernir o tipo de adsorção. O modelo de Langmuir supõe que a superfície adsorvente é uma monocamada plana e uniforme, coberta por um grande número de sítios de adsorção, onde cada sítio pode ser ocupado apenas por uma molécula adsorvida. Os sítios são ditos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem mutuamente, nem mudam de sítio de adsorção (ATKINS, 2012). A isoterma de Langmuir obedece à equação 11.

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivo Geral

Avaliar a ação inibidora de extratos provenientes da casca do café na corrosão metálica em meio ácido.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ A partir do extrato da casca de café (extrato 1), isolar a fração de alto peso molecular, rica em polissacarídeos e proteínas (extrato 2), e investigar se há um aumento na ação inibidora, através da análise comparativa entre os resultados;
- ✓ A partir do extrato da casca de café previamente torrada, isolar a fração de alto peso molecular (extrato 3), e investigar se há um aumento na ação inibidora, através da análise comparativa entre os resultados;
- ✓ Avaliar a estabilidade dos extratos, através de ensaios gravimétricos em diferentes concentrações e tempos de imersão;
- ✓ Avaliar o efeito da concentração dos extratos e do tempo de imersão, através de ensaios gravimétricos e eletroquímicos;
- ✓ Analisar o efeito da temperatura na eficiência de inibição, através de ensaios gravimétricos, obtendo informações acerca do mecanismo de inibição.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção do extrato aquoso da casca do café (extrato 1)

Nesse trabalho, a casca do café, oferecida pela Fazenda de Café Camocin, localizada no Espírito Santo, é uma mistura dos cultivares *Coffea arabica* cv. Icatú Precoce, *C. arabica* cv. Iapar 59, *C. arabica* cv. Bourbon, *C. arabica* cv. Catuaí 44, *C. arabica* cv. Caturra e *C. arabica* cv. Catucaí-Açu. Essa casca foi utilizada na obtenção do extrato 1.

O extrato aquoso foi obtido por infusão. Primeiramente, a casca foi triturada em liquidificador. Pesou-se 10 g da casca de café triturada, utilizando-se uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais. A casca foi, então, adicionada a 100 mL de água fervente e mantida em infusão por 1 hora. Após esse intervalo, foi realizada uma filtração simples utilizando algodão como filtrante. O filtrado foi congelado e liofilizado, utilizando um liofilizador da marca Liotop, modelo L101 (Figura 3) e mantido armazenado em um freezer a uma temperatura de -4°C .



Figura 3: Liofilizador LioTop L101 utilizado na obtenção dos extratos

3.2.Obtenção da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café (extrato 2)

A fração de alto peso molecular foi isolada a partir do extrato 1, obtido como descrito no item 3.1.

Para o isolamento, utilizou-se o método de ultrafiltração. O filtrado, o qual é liofilizado para obter o extrato 1, foi adicionado em tubos Falcon contendo uma membrana molecular com ponto de corte de 3 kDa (Milipore, EUA) e, posteriormente, submetido a sucessivas centrifugações a 5000 rpm ocorrendo em temperatura de 4°C. O extrato de alto peso molecular, retido pela membrana, foi lavado com água Milli-Q, sendo novamente centrifugado. Após a lavagem, ele é congelado e liofilizado.

3.3.Obtenção da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café previamente torrada (extrato 3)

Para a torra, utilizou-se uma torradeira elétrica com sistema de ventilação. A casca foi inserida na torradeira, em pequenas quantidades por vez, e torrada por 1 min. Abaixo, a imagem da casca antes e após a torra:



Figura 4: a) Casca do café b) Casca do café torrada

Após a torra, a casca torrada seguiu o procedimento descrito em 3.1, na obtenção do extrato a partir da casca, e 3.2, no isolamento da fração de alto peso molecular.

3.4. Meio Corrosivo

Todos os ensaios nesse trabalho fizeram uso de soluções de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} como meio corrosivo, na ausência e na presença do extrato natural proveniente da casca do café. As soluções foram preparadas a partir de ácido clorídrico P.A 37% da marca Merck e água destilada utilizando-se balões de 1000 mL.

3.5. Ensaio Eletroquímico

O eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos de polarização e impedância eletroquímica foi o aço carbono 1020. O eletrodo inicialmente é lixado utilizando-se uma poletriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V com lixas de carbeto de silício de granulometria de 100, 320, 600 e 1200 mesh. O eletrodo é, então, lavado com água destilada e seco. A área do eletrodo de trabalho que entra em contato com a solução é fixa no valor de $0,75 \text{ cm}^2$. A área de contato entre eletrodo e solução é mostrada na Figura 5:



Figura 5: a) Visão superior b) Visão inferior da cuba eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos

A célula eletroquímica contém, além do eletrodo de trabalho de aço carbono 1020, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina com grande área superficial como contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, necessário para fechar o circuito da célula eletroquímica. O aparelho utilizado para tais ensaios foi o potenciostato modelo Autolab PGSTAT 128 N da Metrohm, acoplado a um computador:



Figura 6: Potenciostato modelo Autolab modelo PGSTAT 128N da Metrohm

3.5.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização foram obtidas utilizando-se o programa GPES (General Purpose Electrochemical System), trabalhando na faixa de -300 mV a $+300$ mV em relação ao potencial de circuito aberto (E_{CA}), com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . O E_{CA} foi determinado após 4000 segundos, tempo necessário até a estabilização do potencial.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.

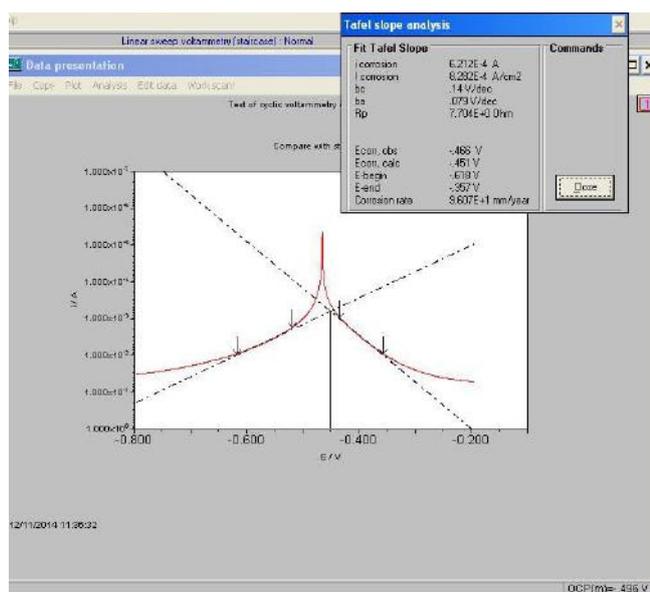


Figura 7: Extrapolação das retas de Tafel utilizando o programa GPES, apresentando os parâmetros eletroquímicos.

São escolhidos dois pontos em cada lado do gráfico, no programa GPES, os quais gerarão as retas de Tafel. O programa trata os dados automaticamente e fornece os valores da densidade de corrente, corrigida pela área do eletrodo (no programa, chamada de $I_{\text{corrosion}}$), as constantes de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c), o potencial de circuito aberto estacionário (OCP – Open Circuit Potential) e o potencial de corrosão calculado ($E_{\text{corr, calc}}$).

Na polarização, a eficiência de inibição é calculada a partir dos valores de densidade de corrente:

$$EI (\%) = (j_{\text{corr,branco}} - j_{\text{corr, inib}}) / j_{\text{corr,branco}} \times 100 \quad (12)$$

Onde $j_{\text{corr,branco}}$ é a densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor e $j_{\text{corr, inib}}$ é a densidade de corrente de corrosão na presença de determinada concentração do inibidor.

3.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O programa utilizado nesse ensaio foi o FRA (Frequency Response Analyser System), trabalhando no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz. Os pontos foram distribuídos em escala logarítmica, com 10 pontos por década, com amplitude de 10 mV no potencial de circuito aberto. Na Figura 8, apresenta-se um diagrama de Nyquist para esse ensaio apresentando os dados eletroquímicos calculados pelo programa, através da opção *Find*

Circle, onde são escolhidos três pontos do arco e o programa fornece o melhor semi-círculo baseado nos três pontos escolhidos:

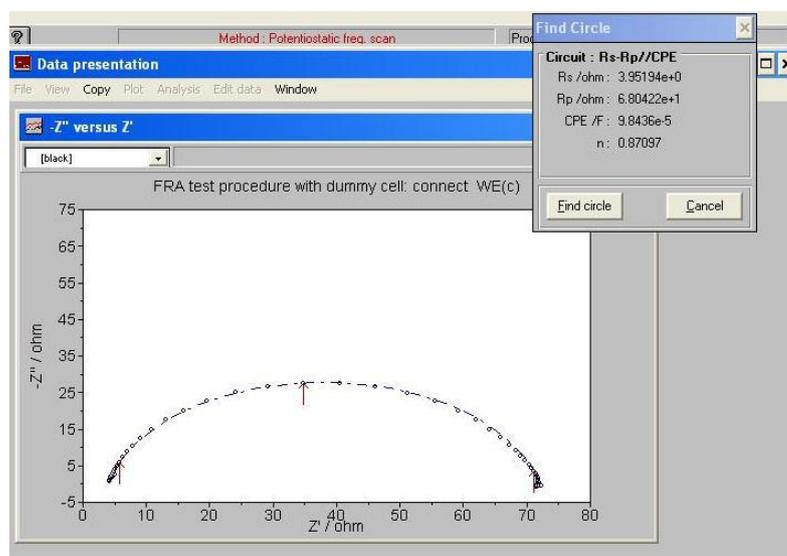


Figura 8: Análise de um diagrama de Nyquist utilizando o programa FRA, apresentando os dados eletroquímicos, calculados automaticamente.

Nesse ensaio é possível obter a resistência de transferência de carga, R_{ct} . Esse parâmetro é aumentado quando há inibição da corrosão. O seu valor é a medida de transferência de elétrons através da superfície e é inversamente proporcional à velocidade de corrosão. Na EIS, a eficiência de inibição é calculada a partir dos valores de R_{ct} :

$$EI (\%) = (R_{ct, inib} - R_{ct, branco}) / R_{ct, inib} \times 100 \quad (13)$$

Onde $R_{ct, inib}$ é a resistência de transferência de carga na presença de determinada concentração do inibidor e $R_{ct, branco}$ é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor. É possível, também, calcular a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl} , de acordo com a fórmula abaixo:

$$C_{dl} = 1 / (2 \pi f_{m\acute{a}x} R_{ct}) \quad (14)$$

Onde $f_{m\acute{a}x}$ representa a frequência na qual a componente imaginária da impedância é máxima.

3.6. Ensaio Gravimétricos

Nos ensaios gravimétricos de perda de massa foram utilizados corpos de prova de aço carbono 1020, com geometria de um paralelepípedo retangular, cujas dimensões das arestas variaram entre 2,1-2,8 cm e, de largura, entre 0,10-0,14 cm. As medições de cada corpo de prova foram determinadas com precisão do milésimo do centímetro com auxílio de um paquímetro digital. Antes de cada ensaio, os corpos de prova foram lixados utilizando-se uma politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V (Figura 9) com lixas de carbetto de silício de granulometria 100 mesh. Em seguida, os corpos de prova são jateados com pérolas de vidro para deixar a superfície mais lisa e aumentar a área superficial em contato com o meio corrosivo. Após o ensaio, os corpos de prova são lavados com água destilada, acetona, e secos com jato de ar quente. Os corpos de prova são pesados antes e após o ensaio. A diferença entre as massas dos corpos de prova é determinada com precisão do décimo do miligrama com auxílio de uma balança analítica. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e cada béquer continha dois corpos de prova.



Figura 9: Politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V

Nos ensaios utilizando-se o extrato 1, à temperatura ambiente, foram utilizadas as concentrações 100, 200, 400, 800 e 1000 mg L⁻¹ do inibidor em tempos de 2, 4, 24 e 48 h de exposição ao ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ (branco) e ao meio corrosivo contendo inibidor. Nos ensaios utilizando-se o extrato 2, foram estudadas as concentrações de 50, 100, 400 e 800 mg L⁻¹ à temperatura ambiente, com tempos de imersão de 2 e 24 h.

Os ensaios gravimétricos variando a temperatura de ambos os extratos foram realizados nas temperaturas 25, 35, 45 e 55°C, com 2 h de imersão, na ausência e na presença de 200 mg L⁻¹ dos extratos, utilizando-se um banho termostático com sistema de aquecimento automático, conforme a Figura 10.



Figura 10: Sistema de aquecimento para ensaios gravimétricos variando a temperatura

É possível obter a energia de ativação aparente a partir de tal ensaio utilizando a equação de Arrhenius, apresentada:

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT) \quad (15)$$

Na corrosão, a constante de velocidade k é substituída pela taxa de corrosão W_{corr} :

$$\ln W_{\text{corr}} = \ln A - (E_a / RT) \quad (16)$$

Onde E_a é a energia de ativação aparente, A é o fator pré-exponencial, T é temperatura, R é a constante universal dos gases e W_{corr} é a taxa de corrosão ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$). A EI é calculada em todos os ensaios pela fórmula abaixo:

$$EI (\%) = (W_{\text{corr,branco}} - W_{\text{corr,inib}}) / W_{\text{corr,branco}} \quad (17)$$

Onde $W_{\text{corr,branco}}$ é a taxa de corrosão na ausência do inibidor e $W_{\text{corr,inib}}$ é a taxa de corrosão na presença do inibidor em determinada concentração.

Utilizando-se a 16, é possível determinar graficamente a energia de ativação relacionada à taxa de corrosão. Relacionando-se o $\ln W_{\text{corr}}$ (eixo y) com o inverso da temperatura, em kelvin (eixo x), é possível encontrar a E_a do processo de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise do extrato aquoso da casca do café (extrato 1)

4.1.1. Ensaio gravimétrico em diferentes concentrações e tempos de imersão

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios gravimétricos com aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 1 em diferentes concentrações e tempos de imersão.

É possível observar que, com o aumento da concentração do inibidor, há a redução na taxa de corrosão, W_{corr} , em todos os tempos de imersão analisados. Além disso, observa-se que há também um aumento na eficiência de inibição, EI, com o aumento do tempo de imersão.

Tais resultados demonstram que o extrato 1 reduz a corrosão ácida do aço carbono e acarreta melhores resultados em maiores tempos de imersão e maiores concentrações. A EI máxima encontrada foi de 94%, para o intervalo de tempo de 48 h na presença de 1000 mg L⁻¹ do extrato.

Tabela 1: Ensaios gravimétricos do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 1

Tempo de imersão (h)	Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	Média W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
2	0	0,00279	0,00006	-
	100	0,00174	0,00007	38
	200	0,00164	0,00005	41
	400	0,00137	0,00001	51
	800	0,00118	0,00005	58
	1000	0,00120	0,00011	57
4	0	0,00194	0,00003	-
	100	0,00107	0,00002	45
	200	0,00087	0,00002	55
	400	0,00072	0,00004	63
	800	0,00060	0,00003	69
	1000	0,00054	0,00002	72
24	0	0,00162	0,00005	-
	100	0,00055	0,00001	66
	200	0,00049	0,00007	70
	400	0,00022	0,00001	86
	800	0,00018	0,00001	89
	1000	0,00015	0,00001	91
48	0	0,00176	0,00007	-
	100	0,00091	0,00003	48
	200	0,00058	0,00011	67
	400	0,00057	0,00001	68
	800	0,00013	0,00001	92
	1000	0,00011	0,00001	94

4.1.2. Ensaios gravimétricos variando a temperatura

O efeito da temperatura na corrosão do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi avaliado na presença e na ausência de 200 mg L⁻¹ do extrato 1, entre 25°C e 55°C, num tempo de imersão de 2 h, de acordo com a Tabela 2. Os resultados indicam que não houve uma mudança considerável na eficiência de inibição com o aumento da temperatura, tendo a EI diminuído de 44% a 41% nas temperaturas de 25 °C para 55 °C, respectivamente.

Tabela 2: Ensaios gravimétricos do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas, na ausência e na presença de 200 mg L⁻¹ do extrato 1, com 2 h de imersão.

Temperatura (°C)	Branco		Extrato		EI (%)
	Média W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	Média W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	
25	0,00279	0,00021	0,00156	0,00010	44
35	0,00485	0,00017	0,00267	0,00011	45
45	0,00816	0,00040	0,00498	0,00033	39
55	0,01219	0,00011	0,00724	0,00021	41

Utilizando-se a equação de Arrhenius, Eq 16, item 3.6, é possível determinar graficamente a energia de ativação relacionada à taxa de corrosão. A Figura 11 mostra o gráfico de Arrhenius para esse ensaio:

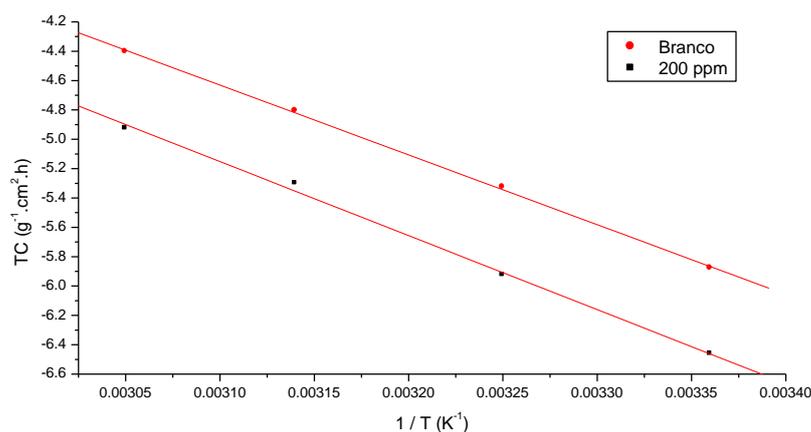


Figura 11: Gráfico de Arrhenius para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de 200 mg L⁻¹ de extrato 1 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, em função da taxa de corrosão, em diferentes temperaturas, durante 2 horas de imersão.

O gráfico de Arrhenius foi feito relacionando $\ln W_{\text{corr}} \times 1/T$. O coeficiente angular obtido para o branco foi -4756,4, que corresponde a um valor de 39,55 kJ mol⁻¹. O coeficiente angular para a concentração de 200 mg L⁻¹ foi de -5044,7, correspondendo a um valor de 41,94 kJ mol⁻¹. Observa-se que houve um ligeiro aumento na E_a na presença do inibidor.

4.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 12 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato 1. Os parâmetros eletroquímicos de potencial do circuito aberto (E_{CA}), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), bem como as constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) são apresentadas na Tabela abaixo:

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel para o aço carbono 1020 na presença e ausência de diferentes concentrações de extrato 1 em solução de HCl 1 mol L⁻¹

Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	E_{CA} (mV)	E_{corr} (mV)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	EI (%)
0	495	449	0,830	73	140	-
200	491	455	0,427	65	133	49
400	493	462	0,352	67	140	58
800	483	446	0,214	134	56	74
1000	486	455	0,214	64	137	74
1500	490	463	0,158	65	129	81

De acordo com a Tabela 3 e com a Figura 12, observa-se que, na presença do extrato, ocorreu a redução da densidade de corrente, tanto do processo anódico (dissolução do metal) como no processo catódico (evolução do hidrogênio), em todas as concentrações. Nota-se, porém, que a inibição catódica é mais expressiva que a inibição anódica, uma vez que a redução da densidade de corrente na área catódica (potenciais mais negativos) foi mais pronunciada. As EI aumentaram com o aumento da concentração do inibidor.

Houve um deslocamento máximo do E_{corr} de -14 mV, na presença de 1500 mg L⁻¹, o que é considerado pouco para classificá-lo como um inibidor catódico, indicando que o inibidor age como um inibidor de adsorção, bloqueando tanto os sítios anódicos como catódicos.

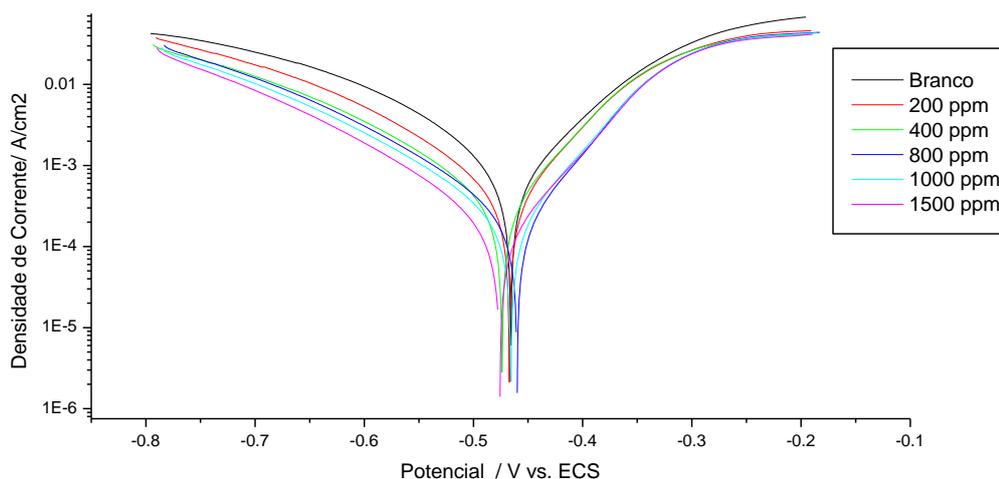


Figura 12: Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações de extrato 1 em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

4.1.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Tabela 4 apresenta os parâmetros eletroquímicos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica (EIS) obtidos para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e na ausência do extrato 1 em diferentes concentrações. É possível observar um aumento na resistência de transferência de carga (R_{ct}) e uma diminuição da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) com o aumento da concentração do inibidor. Tal comportamento pode ser atribuído à adsorção de substâncias, presentes no extrato, na interface eletrodo/eletrólito, que conferem resistência à corrosão. Este comportamento corrobora com os resultados anteriores das curvas de polarização.

Tabela 4: Ensaio de EIS e parâmetros eletroquímicos para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 1 em diferentes concentrações

Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	$f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	C_{dl} (μ F/cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	EI (%)
0	56,7	175	16	-
200	56,7	100	28	43
400	56,7	72	39	59
800	44,9	72	49	67
1000	56,7	55	51	69
1500	44,9	56	63	75

A Figura 13 mostra os diagramas de Nyquist obtidos nesse ensaio. Analisando o diagrama e a Tabela 4, é possível notar que há um decréscimo na capacitância da dupla camada elétrica e um crescente aumento da resistência de transferência de carga e, portanto, da eficiência de inibição (EI) com o aumento da concentração do inibidor, alcançando uma EI de 75% na concentração de 1500 mg L^{-1} .

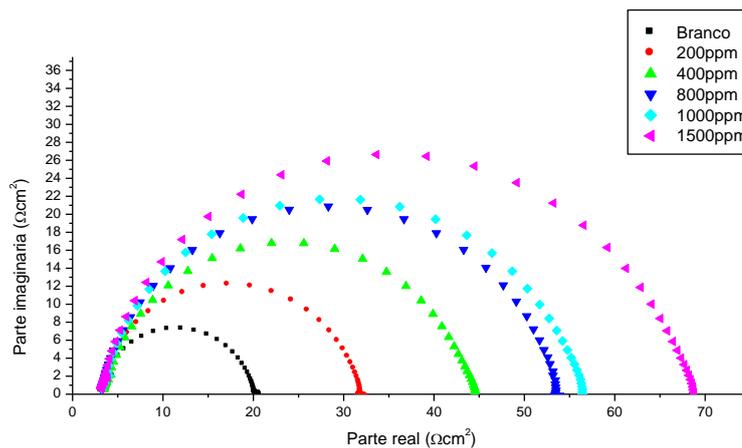


Figura 13: Diagrama de Nyquist obtido para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L^{-1} .

Através dos valores de R_{ct} , foi possível calcular os valores de θ (Equação 10) e, assim, analisar a isoterma de Langmuir.

A Figura 14 mostra a relação entre C/θ e C , sendo C a concentração, para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e na presença do extrato aquoso da casca do café:

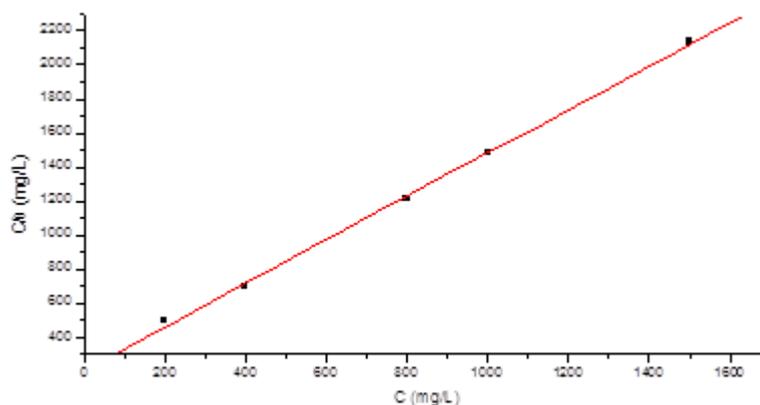


Figura 14: Isoterma de Langmuir, realizada a partir dos ensaios de EIS, utilizando-se diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L^{-1} .

Foi possível obter uma ótima linearidade, com coeficiente de correlação linear, R, igual a 0,99939 e coeficiente angular próximo de uma unidade. A equação da reta encontrada foi $y = 1,2755x + 206,8772$.

4.2. Análise da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café (extrato 2)

Tendo em vista que os resultados obtidos com o extrato da casca do café (extrato 1) não promoveram eficiências de inibição consideravelmente altas em relação ao trabalho com o grão do café, os estudos encaminharam-se na procura de um método que promovesse uma melhor inibição utilizando-se esse rejeito da indústria do café. Com isso, foi realizada a técnica de ultrafiltração objetivando-se o isolamento da fração de maior peso molecular encontrada na casca do café (extrato 2), esperando-se que essa fração detenha uma maior concentração de proteínas e polissacarídeos, classes de compostos necessários na formação das melanoidinas, e que esses componentes possam acarretar numa melhor ação inibidora.

4.2.1. Ensaio gravimétricos em diferentes concentrações e tempos de imersão

A Tabela apresenta os resultados dos ensaios gravimétricos com aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 2 em diferentes concentrações e tempos de imersão.

É possível observar que, com o aumento da concentração do inibidor, há a redução na taxa de corrosão, W_{corr} , nos tempos de imersão analisados. Além disso, observa-se que há também um aumento na eficiência de inibição, EI, com o aumento da concentração do inibidor e do tempo de imersão.

Nota-se que as EI alcançaram valores maiores nesse extrato comparando-se às EI encontradas nos ensaios gravimétricos utilizando-se o extrato aquoso simples. Tais valores de EI foram alcançados em concentrações muito menores com relação ao extrato aquoso simples. Uma concentração de apenas 50 mg L⁻¹ já foi suficiente para gerar uma EI de 88%, no período de 24 horas, eficiência alcançada somente com 800 mg L⁻¹ anteriormente.

Tabela 5: Ensaio gravimétricos do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 2 em diferentes concentrações e tempos de imersão

Tempo de imersão (h)	Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	Média W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
2	0	0,00298	0,00006	0

	50	0,00161	0,00004	46
	100	0,00127	0,00003	57
	400	0,00109	0,00007	64
24	0	0,00192	0,00005	0
	50	0,00022	0,00001	88
	100	0,00019	0,00001	90
	400	0,00015	0,00001	92

4.2.2. Ensaios gravimétricos variando a temperatura

O efeito da temperatura na corrosão do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi avaliado na presença e na ausência de 200 mg L⁻¹ do extrato 2, entre 25°C e 55°C, num tempo de imersão de 2 h, de acordo com a Tabela 6. Os resultados apontam um aumento na eficiência de inibição com o aumento da temperatura.

Tabela 6: Ensaios gravimétricos do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas, na ausência e na presença de 200 mg L⁻¹ do extrato 2, com 2 horas de imersão.

Temperatura (°C)	Branco		Extrato		EI (%)
	Média W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	Média W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	
25	0,00344	0,00012	0,00118	0,00005	66
35	0,00493	0,00001	0,00147	0,00001	70
45	0,00759	0,00012	0,00200	0,00002	74
55	0,01240	0,00011	0,00317	0,00001	74

Utilizando-se a equação de Arrhenius, Eq 16, item 3.6, é possível determinar graficamente a energia de ativação relacionada à taxa de corrosão. A Figura 15 mostra o gráfico de Arrhenius para esse ensaio:

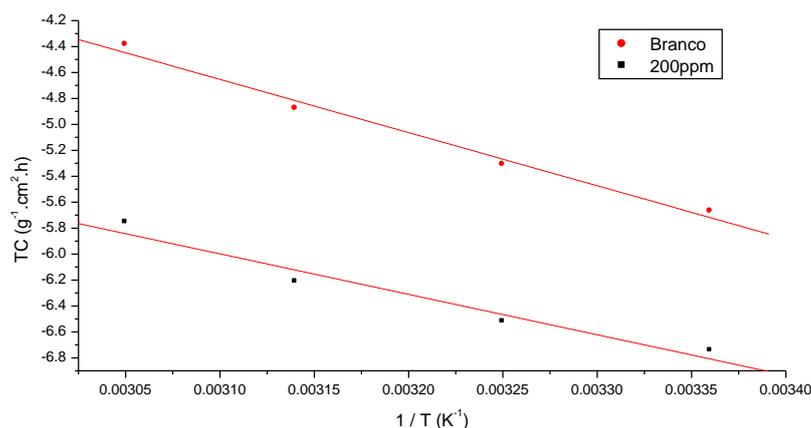


Figura 15: Gráfico de Arrhenius para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de 200 mg L⁻¹ do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, em função da taxa de corrosão, em diferentes temperaturas, durante 2 horas de imersão

O coeficiente angular obtido para o branco foi -4098,75, que corresponde ao valor de 34,08 kJ mol⁻¹ para a E_a. O coeficiente angular para a concentração de 200 mg L⁻¹ foi -3118,22 e a E_a correspondente é de 25,92 kJ mol⁻¹. Observa-se que houve uma considerável redução na E_a no ensaio realizado na presença do inibidor, uma vez que a inclinação da reta na presença do inibidor é menor (o log da taxa de corrosão varia pouco com a mudança da temperatura). Tal comportamento está relacionado a uma adsorção química do inibidor na superfície metálica, envolvendo compartilhamento ou transferência de carga de moléculas presentes no inibidor com o ferro do aço carbono formando, assim, um filme protetor (SZAUER & BRANDT, 1981). POPOVA *et al.* (2003) associa a redução da E_a na presença do inibidor a uma ação muito efetiva do inibidor, uma vez que o aumento da temperatura não piora a ação inibidora, como ocorre com alguns inibidores.

4.2.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 16 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato 2. Os parâmetros eletroquímicos de potencial do circuito aberto (E_{CA}), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), bem como as constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) são apresentadas na Tabela abaixo:

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel para o aço carbono 1020 na presença e ausência de diferentes concentrações da fração de alto peso molecular do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L⁻¹

Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	E _{CA} (mV)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)	EI (%)
0	496	451	0,828	79	140	-
25	491	458	0,187	115	66	77
50	499	464	0,156	61	116	81
100	499	470	0,106	61	118	87
400	498	468	0,096	121	61	88
800	497	475	0,117	66	128	86

De acordo com a Tabela 7 e com a Figura 16, observa-se que, na presença do extrato, verificou-se a redução da densidade de corrente, tanto do processo anódico (dissolução do metal) como no processo catódico (evolução do hidrogênio), em todas as concentrações. Nota-se, porém, que a inibição catódica é mais expressiva que a inibição anódica, uma vez que a redução da densidade de corrente na área catódica (potenciais mais negativos) foi mais pronunciada.

É perceptível o aumento da eficiência de inibição com o uso da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café. Com apenas 25 mg L⁻¹, a eficiência de inibição encontrada foi de 77%, valor anteriormente alcançado apenas com concentrações do inibidor altíssimas, em torno de 1500 mg L⁻¹ do extrato 1. Observa-se, também, que altas concentrações do inibidor 2 praticamente não alteram a eficiência de inibição, possivelmente porque o extrato atinge a sua saturação no meio ácido.

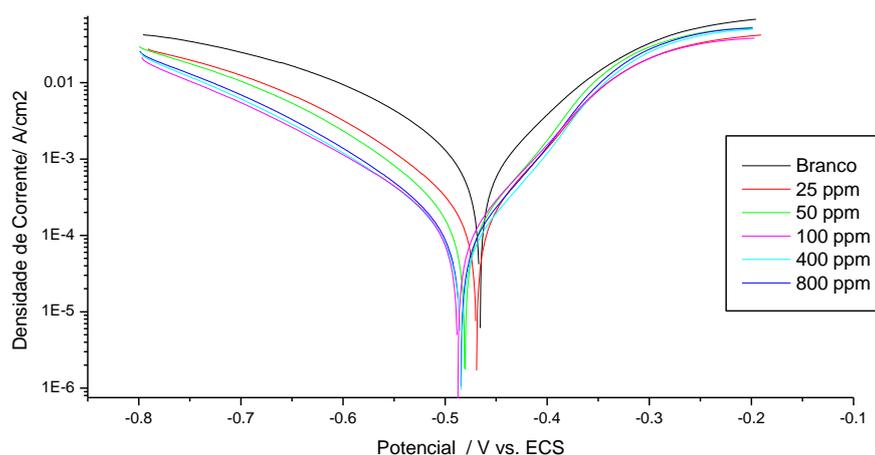


Figura 16: Curva de polarização potenciodinâmica obtida para o aço carbono 1020 na presença e na ausência de diferentes concentrações do extrato 1 em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

4.2.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Tabela 8 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidos para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e na ausência do extrato 2 em diferentes concentrações. É possível observar um aumento na resistência de transferência de carga (R_{ct}) e uma diminuição da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) com o aumento da concentração do inibidor. Tal comportamento pode ser atribuído à adsorção de substâncias, presentes nos extratos, na interface eletrodo/eletrólito.

Tabela 8: Ensaio de EIS e parâmetros eletroquímicos para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 2, em diferentes concentrações

Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	$f_{máx}$ (Hz)	C_{dl} (μF/cm ²)	R_{ct} (Ωcm ²)	EI (%)
0	56,7	128	22	-
25	35,5	69	65	66
50	35,5	68	66	67
100	28,1	55	104	79
400	28,1	55	103	79
800	35,5	48	93	76

A Figura 17 mostra os diagramas de Nyquist obtidos nesse ensaio. Analisando o diagrama e a Tabela 8, é possível notar que, com apenas 25 mg L⁻¹, é alcançada uma eficiência de inibição (EI) de 66%, e este valor praticamente não varia quando a concentração de inibidor é dobrada. É possível observar que a EI máxima, 79%, foi gerada na concentração de 100 mg L⁻¹. Valores maiores de concentração praticamente não alteraram a EI. Como o extrato apresenta maior peso molecular, a solução é saturada em menores concentrações.

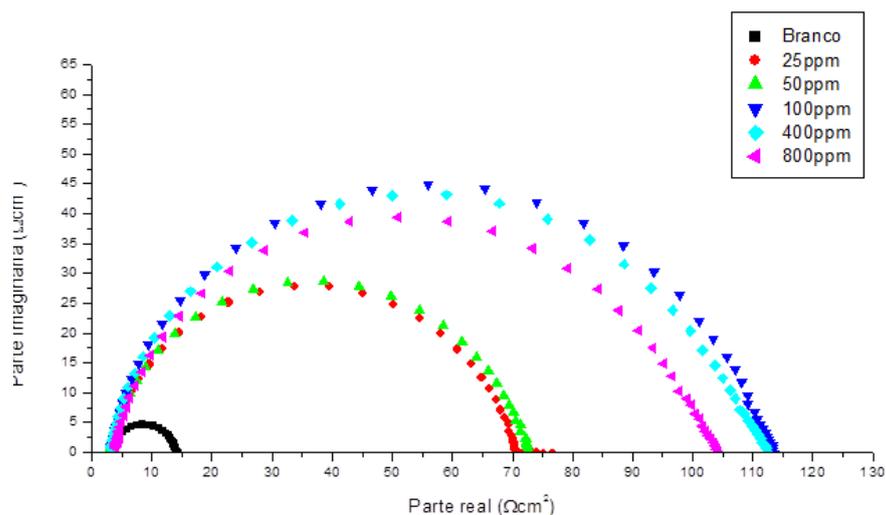


Figura 17: Diagrama de Nyquist obtido para o aço carbono 1020 na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato 2 em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

Através dos valores de R_{ct} , foi possível calcular os valores de θ (Eq. 10) e, assim, analisar a isoterma de Langmuir.

A Figura 18 mostra a relação entre C/θ e C , sendo C a concentração, para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 2:

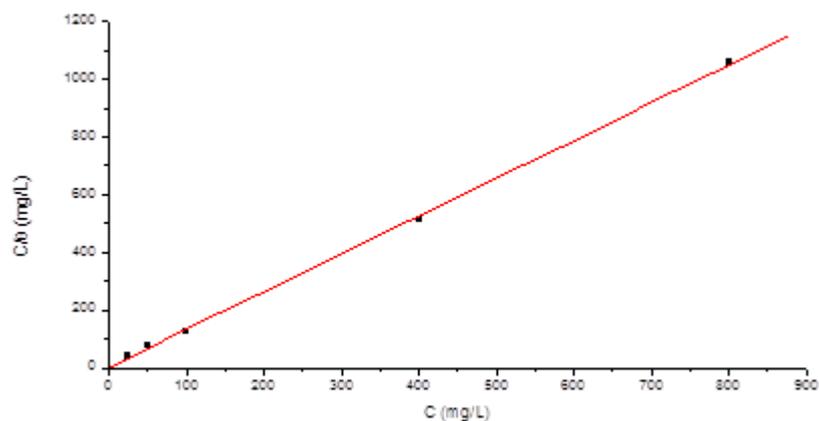


Figura 18: Isoterma de Langmuir, realizada a partir dos ensaios de EIS, utilizando-se diferentes concentrações da fração de alto peso molecular do extrato da casca de café em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

Foi possível obter uma ótima linearidade, com coeficiente de correlação linear, R , igual a 0,99978. A equação da reta encontrada foi $y = 1,30822x + 2,08764$.

4.3. Prévia de análise da fração de alto peso molecular do extrato aquoso da casca do café previamente torrada (extrato 3)

Tendo em vista que as EI do extrato 2 aumentaram consideravelmente com relação ao extrato 1, porém não atingiram valores excepcionalmente bons, o estudo encaminhou-se em analisar se é possível obter uma maior eficiência de inibição a partir da casca de café torrada, uma vez que a fração de alto peso molecular do grão de café torrado é um ótimo inibidor de corrosão mesmo em baixas concentrações (SOUZA, E. 2014).

4.3.1. Ensaio gravimétricos em diferentes concentrações e tempos de imersão

Tabela 9: Ensaio gravimétricos do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato 3 em diferentes concentrações e tempos de imersão

Tempo de imersão (h)	Concentração do inibidor (mg L ⁻¹)	Média W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Desvio Padrão (g cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
2	0	0,00278	0,00001	0
	50	0,00186	0,00001	33
	100	0,00156	0,00004	44
	400	0,00116	0,00003	58
24	0	0,00182	0,00001	0
	50	0,00083	0,00009	54
	100	0,00031	0,00009	83
	400	0,00019	0,00001	89

Os resultados preliminares, mostrados na Tabela 9, mostram que não houve aumento na EI com a torra da casca do café, em comparação com a EI do extrato 2.

Mais estudos ainda serão realizados com esse extrato.

5. CONCLUSÕES

Através dos ensaios gravimétricos variando o tempo de imersão, é possível avaliar todos os extratos como estáveis, uma vez que não há redução de suas ações inibidoras em maiores tempos de imersão.

Todos os extratos tiveram suas EI aumentadas com o aumento da concentração do inibidor. Observou-se um aumento considerável da EI do extrato 1 para o extrato 2, devido ao isolamento da fração de alto peso molecular, que apresenta maior concentração de polissacarídeos e proteínas. A torra do café não aumentou a EI do extrato 3 com relação ao

extrato 2. A EI máxima encontrada para o extrato 2 foi de 92% na concentração de 400 mg L^{-1} , com 24 h de imersão.

Os extratos 1 e 2 foram analisados eletroquimicamente. Na EIS, a presença dos inibidores diminui a C_{dl} e aumentou a R_{ct} com o aumento da concentração em ambos os extratos. Esse comportamento é atribuído à adsorção de substâncias presentes no extrato na interface metal/solução. Observou-se, no entanto, que a EI aumentou com o isolamento da fração de alto peso molecular e sua concentração aparenta saturar em 100 mg L^{-1} , uma vez que sua EI é ligeiramente reduzida em maiores concentrações. A EI máxima encontrada para o extrato 2 foi de 79% na concentração de 100 mg L^{-1} .

O ensaio de polarização potenciodinâmica mostrou que as densidades de corrente anódica e catódica diminuíram para ambos os extratos e, portanto, as EI aumentaram com a concentração do inibidor. Em concentrações maiores que 100 mg L^{-1} , a EI pouco varia, sugerindo que o extrato tenha saturado nessa concentração. Através da curva de polarização, nota-se que a inibição catódica é mais eficiente que a inibição anódica em ambos os extratos. A EI máxima encontrada para o extrato 2 foi de 88% na concentração de 400 mg L^{-1} .

Os extratos 1 e 2 mostraram-se pertencentes a classe de inibidores de adsorção, uma vez que ambos apresentam ótima linearidade na isoterma de Langmuir e não apresentam grande variação do E_{corr} nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Os ensaios gravimétricos variando a temperatura indicam que o extrato 2 apresenta

Todos os experimentos mostram que o extrato 2, da fração de alto peso molecular da casca do café, apresentam melhores EI, devido a maior concentração de polissacarídeos e proteínas. Esses componentes, presentes na casca do café, são os responsáveis pela ação anticorrosiva desse inibidor.

A análise preliminar do extrato 3, fração de alto peso molecular da casca do café previamente torrada, sugere que não há aumento da EI com relação ao extrato 2. Esse resultado é favorável uma vez que não há necessidade de tratamento térmico para o uso desse extrato natural. Assim, foi possível encontrar um novo destino para esse rejeito da indústria de café como inibidor de corrosão do aço carbono.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOLA, K. O.; OTAIBGE, J. O. E., The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. Corrosion Science, 51, 2009, 2790-2793.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. Físico-Química, 9ªed, vols 1 e 2. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2012.

BARCELOS, A.F.; ANDRADE, I.F.de; TIESENHAUSEN, I. M. E. V. von; FERREIRA, J.J.; SETTE, R.de S.; BUENO, C.F.M.; AMARAL, R.; PAIVA, P.C.A. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados - resultado do primeiro ano. Revista Brasileira de Zootecnia, Viçosa, v.26, n.6, p. 1208-1214, 1997^a

BADARINA, I; EVVYERNIE, D; TOHARMAT, T. Toharmat, HERLIYANA, E. N.; DARUSMAN, L. K. Nutritive Value of Coffee Husk Fermented with *Pleurotus ostreatus* as Ruminant Feed. Media Peternakan, April 2013, pp. 58-63

BARCELOS, A.F.; ANDRADE, I.F.de; TIESENHAUSEN, I. M. E. V. von; FERREIRA, J.J.; SETTE, R.de S.; BUENO, C.F.M.; AMARAL, R.; PAIVA, P. C. A. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados - resultado do segundo ano. Revista Brasileira de Zootecnia, Viçosa, v. 26, n. 6, p. 1215-1221, 1997^b.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. N.; SOLTANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; HAMADANIAN, M.; GANDOMI, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. Corrosion Science. 50, 2008, 2172-2181.

BEKALO, S. A., & REINHARDT, H. W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. Materials and Structures, 43, 1049–1060.

BEKEDAM, E. K.; SCHOLS, H. A.; VAN BOEKEL, J. S.; SMIT, G. High molecular weight melanoidins from coffee brew. J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 7658 – 7666.

BELITZ, H. D., GROSCH, W., & SCHIEBERLE, P. (2009). Food chemistry (4th ed.). Heidelberg: Springer (Chapter 21).

BERBERT, P. A., QUEIROZ, D. M., SOUZA, E. F., MOLINA, M. B., MELO, E. C., & FARONI, L. R. D. (2001). Dielectric properties of parchment coffee. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 80, 65–80.

BRAND, D., PANDEY, A., RODRÍGUEZ-LEÓN, J. A., Roussos, S., BRAND, I., & Soccol, C. R. (2001). Packed bed column fermenter and kinetic modeling for upgrading the nutritional quality of coffee husk in solid-state fermentation. *Biotechnology Progress*, 17, 1065–1070.

CARNEIRO, L.M., SILVA, J.P.A., MUSSATTO, S.I., ROBERTO, I.C., & TTEIXEIRA, J.A. (2009). Determination of total carbohydrates content in coffee industry residues. In: 8th International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Group, GLUPOR, pp 94, 6–10 September 2009, Braga, Portugal (Book of abstracts).

CHIAVERINI, V.. Aços Carbono e Aços Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7º ed., São Paulo, SP, 2002.

EL-ELTRE, A. Y., Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 2007, 578-583.

ESQUIVEL, P. JIMÉNEZ, V.M., Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46 (2012) 488–495.

FELCAN, J. Elementos químicos importantes para a vida: cromo. Rio de Janeiro: Editora Rebizzi, 1988, p. 101.

GENTIL, 2011, V.,1996, *Corrosão*.3 ed.Rio de Janeiro, Livros técnicos e Científicos Editora S.A.

JORGE. N., MALACRIDA. C. R., Extratos de sementes de mamão (*Carica Papaya L.*) como fonte de antioxidantes naturais, *Alim. Nutr.*, Araraquara,v.19, n.3, p. 337-340, jul./set. 2008.

HASSAN, H. H.; ABDELGHANI, E.; MOHAMMED, A. A., Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I Polarization and EIS studies. *Electrochimica Acta* 52, 2007, 6359-6366.

MAINIER, F. B.; MARQUES, L. C. C., Inibidor de corrosão à base de molibdato para fluidos salinos, *Petro & Química*, ano XV, n 144, outubro, 1991, p 36-39.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. C. M., Formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente, *ENGEVISTA*, v. 6, n. 3, p 106-112, dezembro 2004.

MELO, M. A. R. D. Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MELLO, C.B., *Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio*, Dissertação (Mestrado), INPE, São Paulo, 2007.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J.A.; Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food Bioprocess Technol* (2011) 4:661–672.

NUNES, L. P.; LOBO, A.C.O. *Pintura industrial na proteção anticorrosiva*. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 1990.

PANDEY, A., SOCCOL, C.R., NIGAM, P., BRAND, D., MOHAN, R., ROUSSOUS, S., Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, *Biochemical Engineering Journal* 6, 153–162, 2000.

PEREIRA, S. S. A. A. Óleo de alho e extratos da casca de alho como inibidores naturais de corrosão. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, S. S. A. A., PÊGAS, MAGALHÃES. M., FERNÁNDEZ, T. L., *et al.*, 2012, “Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution”, *Corrosion Science* v.65 (2010) 360-366.

PERRONE, D. Efeito da torrefação sobre aspectos benéficos e prejudiciais do café à saúde humana: uma abordagem holística. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C.M.. Influence of Coffee Roasting on the Incorporation of Phenolic Compounds into Melanoidins and Their Relationship with Antioxidant Activity of the Brew. *Agric. Food Chem.* 2012, 60, 4265-4275.

POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S.; CHRISTOV, M., Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Cationic Surfactants in 0.5 M HCl Solution Corrosion. *Science*. 45 (2003) 33

PURSEGLOVE, J. W. (1974). Rubiaceae. In J. W. Purseglove (Ed.), *Tropical crops dicotyledons* (pp. 451–492). London: The English Language Book Society and Longman Group Ltd.

RIEDER, E. S.; BRUSAMARELLO, V.; BIANCHI, A. L. Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS, *Revista Matéria*, RJ, 2009, v.14, pp.1000-1014.

ROCHA. J. C., 2013, Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais, peel aqueous extracts, Tese (Doutorado) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

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. *Corrosion Science*, v.52, n.7, p.2341-2348, 2010.

SÁ, C. F., de. Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido clorídrico. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, UFRJ, 2011.

SILVA, A. A., Caracterização de organossulfurados em diferentes cultivares de alho (*Allium sativum* L.) e cebola (*Allium cepa* L.). Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UEP, Araraquara, 2009.

SOUZA, E. A., 2007, *Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com elevado ciclo de concentração*, Dissertação (Mestrado), UFRJ, Rio de Janeiro.

SOUZA, E. C., 2014, *Estudo da ação inibidora das melanoidinas na corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido*, Dissertação (Mestrado), UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

SZAUER, T.; BRANDT, A., The corrosion inhibition of iron by amines and fatty acids in neutral media, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1209.

TORRES, V. V., AMADO, R.S., SÁ, C. F., *et al.*, 2011, “Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution”, *Corrosion Science*, v.53, pp.2358-2392.

ULLOA-ROJAS, J. B., VERRETH, J. A. J., AMATO, S., & HUISMAN, E. A. (2003). Biological treatments affect the chemical composition of coffee pulp. *Bioresource Technology*, 89, 267–274.

WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EdUSP. W.Sun, S.Nesic, Kinetics of corrosion layer formation: Part1-iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion, *Corrosion* 64 (2008) 4.