



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MALTE COMO INIBIDORES DE  
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ALTAMENTE CORROSIVO DA  
INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

**ÉRICA DA COSTA DOS SANTOS**

RIO DE JANEIRO

2015

**ÉRICA DA COSTA DOS SANTOS**

**APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MALTE COMO INIBIDORES DE  
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ALTAMENTE CORROSIVO DA  
INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

**VOLUME ÚNICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Eliane D'Elia

Rio de Janeiro, RJ.

2015

S237

Santos, Érica da Costa dos.

Aplicação de resíduos da indústria de malte como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio altamente corrosivo da indústria de petróleo / Érica da Costa dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ, 2015.

107 f.; il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2015.

Orientadora: Eliane D'Elia

1. Corrosão. 2. Inibidores de Corrosão. 3. Indústria de Malte. 4. Resíduos. I. D'Elia, Eliane. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 620.11223

## Érica da Costa dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Aprovada por:

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Eliane D'Elia – DQI/IQ-UFRJ (Orientadora)

---

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro – DQI/IQ-UFRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Tatiana Felix Ferreira – DPO/EQ-UFRJ

***Aos meus queridos pais, Edson e Benedita  
e ao meu amado esposo, Daniel.***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de galgar mais uma etapa na jornada do conhecimento.

Aos meus queridos pais, Edson e Benedita, por sempre me incentivarem a estudar, pela educação concedida com muito esforço, pelo apoio, carinho e amor incondicional.

Ao meu amado esposo Daniel, por sempre me apoiar nas minhas decisões, pelo companheirismo, compreensão nos momentos de ausência, pelo auxílio nas traduções de artigos e correções textuais que foram vitais para a conclusão deste projeto.

À professora e orientadora Eliane D'Elia, pela confiança, liberdade e autonomia que me proporcionou para realização desse trabalho. Seus ensinamentos foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

À minha querida amiga Dantiele, que me incentivou a voltar a estudar e fazer esse curso de mestrado. Por sempre me ajudar, por estudar comigo, pela paciência, por ouvir minhas angústias e ser um constante exemplo de perseverança e força.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, pelos momentos de descontração, pela boa convivência e por compartilhar seus conhecimentos.

À querida Michelle André, por me ajudar em todos os ensaios realizados neste trabalho, principalmente por sua colaboração na realização da análise de fenóis totais. Estando sempre à disposição, por me ajudar a ter calma e ser paciente nos momentos de dificuldade.

Aos amigos alunos do Programa de PGQu (*Os TOP's*). Vocês tornaram esta jornada mais especial. O bom humor, as mensagens diárias e demonstrações de carinho foram renovo para minhas forças.

Ao professor Emerson por disponibilizar recursos do seu laboratório para a realização de alguns ensaios e por aceitar a participar da banca de avaliação.

Aos professores do IFRJ - Maracanã, Viviane Tavares e Rodrigo Almeida, pelos ensinamentos, conselhos e incentivo.

À professora Tatiana Felix por aceitar a participar da banca de avaliação e contribuir para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Cooperativa Agrária Agroindustrial, por fornecer os resíduos da indústria de malte para o desenvolvimento deste estudo.

À Dona Carmem e à minha cunhada, Claudia, por viabilizarem a compra e envio dos grãos de cevada do Espírito Santo para o Rio de Janeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sou e serei eternamente grata!

***“Feliz o homem que encontra sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; pois ela é mais proveitosa do que a prata, e dá mais lucro do que o ouro”.***

***(Provérbios 3:13-14)***

***“Mas onde se achará a sabedoria? E onde está o lugar do entendimento?”.***

***(Jó 28:12)***

***“Eu, a Sabedoria, habito com a prudência e disponho de conhecimentos e de conselhos”.***

***(Provérbios 8:12)***

***“É o Senhor quem dá sabedoria; a sabedoria e o entendimento vêm dele”.***

***(Provérbios 2:6)***



## RESUMO

SANTOS, Érica da Costa dos. Aplicação de Resíduos da Indústria de Malte como Inibidores de Corrosão do Aço-carbono 1020 em Meio Altamente Corrosivo da Indústria de Petróleo. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

No presente trabalho, foi avaliada a ação inibidora dos extratos aquosos de dois resíduos da indústria de malte: *o resíduo do beneficiamento do grão de cevada e o resíduo do processo de maltagem*, além dos extratos aquosos de dois materiais comerciais: *cevada em grão e cevada torrada e moída*, na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Este estudo foi feito através de ensaios gravimétricos, eletroquímicos de curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica, de análise química quanto ao teor de fenóis totais, além da análise morfológica da superfície do aço-carbono 1020 por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram um comportamento semelhante entre os resíduos e os materiais comerciais. Os ensaios gravimétricos permitiram verificar um aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura, concentração e tempo de imersão, apresentando uma eficiência de inibição maior do que 90% em presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> dos extratos. A energia de ativação aparente associada ao processo corrosivo diminuiu quando comparado ao ensaio realizado na ausência dos extratos, caracterizando um mecanismo por adsorção química. Para os ensaios eletroquímicos, os diagramas de impedância obtidos apresentaram um arco capacitivo achatado em altas frequências e um pequeno arco capacitivo em algumas concentrações na faixa de mais baixas frequências. A resistência de transferência de carga aumentou com o aumento da concentração dos extratos e a adsorção dos extratos na superfície metálica obedeceu à isoterma de Langmuir. Por meio das curvas de polarização, pode-se observar que na presença do extrato, há uma diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica, em relação ao sistema sem o inibidor, para todas as concentrações estudadas, sendo a inibição mais efetiva no processo catódico, com o deslocamento do potencial de corrosão

para valores mais negativos, quando comparado com a curva sem inibidor. A análise de fenóis totais dos resíduos obtidos mostrou que este parâmetro não deve ser o único responsável pela inibição da corrosão do aço-carbono em meio ácido. A análise morfológica da superfície do aço-carbono por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou que a superfície do corpo de prova de aço-carbono 1020 imerso em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> apresenta uma superfície rugosa, característica de corrosão uniforme. Porém, quando imerso em solução contendo os extratos, pode-se observar uma superfície mais lisa, mostrando que a superfície do metal foi protegida. Todos os resultados obtidos confirmaram o potencial dos resíduos e dos materiais comerciais como inibidores naturais de corrosão do aço-carbono em meio ácido.

Palavras-chave: inibidores de corrosão, aço-carbono 1020, resíduos, cevada, malte.

## ABSTRACT

SANTOS, Érica da Costa dos. Aplicação de Resíduos da Indústria de Malte como Inibidores de Corrosão do Aço-carbono 1020 em Meio Altamente Corrosivo da Indústria de Petróleo. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

In this study, it was investigated the inhibition effect of aqueous extracts on corrosion of 1020 carbon steel in HCl 1 mol L<sup>-1</sup> medium, by the use of two residues of malt industry: *the residue of barley grain processing and the residue of malting process*, in addition to aqueous extracts of two commercial materials: *barley grain and milled roasted barley*. This study was performed by weight loss measurements, anodic and cathodic polarization curves, electrochemical impedance, chemical analysis for total phenol content and morphological analysis of 1020 carbon steel by scanning electron microscopy (SEM). The results showed similarity of the residues behavior compared to the commercial materials. The weight loss measurements revealed an increment of inhibition efficiency increasing temperature, concentration and immersion time. The inhibition efficiency could values reach greater than 90% in the presence of 1000 mg L<sup>-1</sup> of extracts. The apparent activation energy related to the corrosion process decreased in presence of extracts, characterizing a chemical adsorption mechanism. Regarding to the electrochemical assays, the impedance diagrams showed one depressed capacitive loop in the region of high-frequency and a small capacitive loop in some concentrations in lower frequency range. The charge transfer resistance increased with increasing extracts concentration and the extracts adsorption on the metallic surface followed Langmuir isotherm. About the polarization curves, anodic and cathodic current densities were decreased in extracts presence compared to the system without inhibitor in all investigated concentrations with predominant cathodic effectiveness, which exhibited a shift to a more negative corrosion potential value when compared to the curve without inhibitor. The analysis of total phenol content showed that it cannot be considered the only responsible for the inhibition action acidic medium. The morphological analysis of carbon steel

surface by SEM indicated that the surface of the 1020 carbon steel specimen immersed in HCl 1 mol L<sup>-1</sup> has a rough surface indicating a uniform corrosion. However, when immersed in a solution containing the extracts, it was observed a smoother surface showing that the metal surface was protected. All results confirmed the potential of residues and commercial materials as natural inhibitors of carbon steel corrosion in acidic medium.

Keywords: corrosion inhibitors, 1020 carbon steel, residues, barley, malt.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1: Mecanismos causadores de falha em plantas industriais (Adaptado de Ferrante, 1996).....                                                                                                                                                  | 26 |
| Figura 3.2: Corrosão por injeção de ácido clorídrico em tubos de aço-carbono (Mainier, 2010). ....                                                                                                                                                   | 28 |
| Figura 3.3: Classificação dos inibidores de corrosão (Adaptado de Menezes, 2007). ....                                                                                                                                                               | 31 |
| Figura 3.4: Grãos de Cevada. ....                                                                                                                                                                                                                    | 40 |
| Figura 3.5: Estrutura do grão de cevada (Adaptado de Pinto, 2013). ....                                                                                                                                                                              | 41 |
| Figura 3.6: Fórmula estrutural da amilose e da amilopectina. ....                                                                                                                                                                                    | 43 |
| Figura 3.7: ((1,3)(1,4)- $\beta$ -glucanas) ....                                                                                                                                                                                                     | 44 |
| Figura 3.8: Grãos de cevada não maltados e maltados. ....                                                                                                                                                                                            | 46 |
| Figura 3.9: Etapas do processo de maltagem: 1 - Maceração; 2 - Caixa de Germinação; 3 – Secagem (Adaptado de MALTIBÉRICA, 2009). ....                                                                                                                | 47 |
| Figura 3.10: Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço do malte a partir da cevada natural (Adaptado de Dragone, 2007).....                                                                                                        | 48 |
| Figura 3.11: Efeito de inibidor que promove proteção anódica. A adição do inibidor provoca o aparecimento da curva catódica $i_{c2}$ e desloca o potencial de corrosão de $E_1^*$ (região ativa) para $E_2^*$ (região passiva) (WOLYNEC, 2013). .... | 51 |
| Figura 3.12: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples e sua representação do circuito equivalente da interface metal/solução em corrosão (Adaptado de Woly nec, 2013). ....                                                         | 53 |
| Figura 3.13: Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação de $j_{corr}$ , $E_{corr}$ e das constantes de Tafel ( $\beta_a$ e $\beta_c$ ) (Adaptado de Woly nec, 2013). ....                                                                   | 55 |
| Figura 4.1: Materiais utilizados para obtenção dos extratos (A – Cevada em grão e cevada em grão triturada; B – Resíduo de processo de maltagem; C – Resíduo do beneficiamento do grão de cevada; D – Cevada torrada e moída). ....                  | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.2: Liofilizador utilizado na obtenção dos extratos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 60 |
| Figura 4.3: Corpos de prova de aço-carbono 1020.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 61 |
| Figura 4.4: Corpos de prova submersos durante 6 h em solução sem extrato (HCl 1 mol L <sup>-1</sup> ) e com os extratos inibidores na concentração de 400 mg L <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                       | 61 |
| Figura 4.5: Banhos com sistema de aquecimento, utilizados nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura (400 mg L <sup>-1</sup> – 4 h de imersão).....                                                                                                                                                                                            | 62 |
| Figura 4.6: Célula eletroquímica de três eletrodos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 64 |
| Figura 4.7: Potenciostato acoplado a uma gaiola de Faraday (contendo uma célula eletroquímica de três eletrodos) e a um microcomputador. ....                                                                                                                                                                                                             | 66 |
| Figura 4.8: A – Amostras em balões de 10 mL (2500 µg mL <sup>-1</sup> de extratos do resíduo do processo de maltagem, resíduo do beneficiamento do grão de cevada, cevada em grão e cevada torrada e moída); B – Padrões com reagente Folin; C – Amostras com reagente Folin.....                                                                         | 67 |
| Figura 4.9: Espectrofotômetro e cubetas para medidas de absorvância.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 67 |
| Figura 4.10: Corpos de prova submersos durante 2 h em solução sem extrato (HCl 1 mol L <sup>-1</sup> ) e com os extratos inibidores na concentração de 400 mg L <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                      | 68 |
| Figura 4.11: Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL modelo JSM - 6460LV do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.....                                                                                                                                                                                                     | 68 |
| Figura 5.1: Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de 400 mg L <sup>-1</sup> dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas..... | 72 |
| Figura 5.2: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B) em diferentes concentrações. ....                                                                     | 74 |
| Figura 5.3: Isotermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos aquosos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e resíduo do processo de maltagem em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes concentrações. ....                                                                        | 77 |

Figura 5.4: Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B) em diferentes concentrações. ....78

Figura 5.5: Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de 400 mg L<sup>-1</sup> dos extratos de cevada em grão (A) e cevada torrada e moída (B), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.....83

Figura 5.6: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e da cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações. ....85

Figura 5.7: Isotermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos aquosos de cevada em grão e de cevada torrada e moída em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes concentrações. ....88

Figura 5.8: Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e de cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações. ....89

Figura 5.9: Curva analítica padrão de ácido gálico (*concentração versus absorvância*).....94

Figura 5.10: Análise da superfície do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> após 2 h de imersão, na ausência (branco) e presença dos extratos inibidores (resíduo do beneficiamento do grão de cevada, resíduo do processo de maltagem, cevada em grão e cevada torrada e moída) na concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>. ....97

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1: Síntese dos seis principais acidentes causados por corrosão atendidos pela CETESB no Estado de São Paulo no período de 1983 – 2004 (texto e tabela adaptados). .....27
- Tabela 3.2: Variação da composição química da cevada e do malte (% b.s). .....46
- Tabela 3.3: Composição química média dos grãos de cevada em grão, cevada torrada e malte de cevada.....49
- Tabela 5.1: Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, variando o tempo em 2, 6 e 24 h, para diferentes concentrações dos extratos: 100, 200, 300, 400 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . .....70
- Tabela 5.2: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 4 h de imersão na ausência e presença de 400  $\text{mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, a diferentes temperaturas. ....71
- Tabela 5.3: Coeficiente angular (A), coeficiente linear (B) e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl 1  $\text{mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de 400  $\text{mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas. ....73
- Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1  $\text{mol L}^{-1}$ , obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem em diferentes concentrações.....76
- Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1  $\text{mol L}^{-1}$ , na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel. ....79
- Tabela 5.6: Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída, variando o tempo em 2, 6 e 24 h, e a concentração em 100, 200, 300, 400 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . .....81



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 5.7: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 4 h de imersão na ausência e presença de $400 \text{ mg L}^{-1}$ dos extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída a diferentes temperaturas.....                                                                                                               | 82 |
| Tabela 5.8: Coeficiente angular (A), coeficiente linear (B) e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de $400 \text{ mg L}^{-1}$ dos extratos cevada em grão e de cevada torrada e moída, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas. .... | 84 |
| Tabela 5.9: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e de cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações. ....                                                                                                                                            | 87 |
| Tabela 5.10: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel. ....                                                                                                                           | 90 |
| Tabela 5.11: Média da taxa de corrosão em $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e eficiência de inibição em porcentagem (%) para os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem e dos extratos dos materiais comerciais (cevada em grão e cevada torrada e moída), variando o tempo em 2, 6 e 24 h e a concentração em 100 e $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . ....                           | 91 |
| Tabela 5.12: Eficiência de inibição em (%) em 4 h de ensaio a $400 \text{ mg L}^{-1}$ para os extratos do resíduo do beneficiamento do grão de cevada, resíduo do processo de maltagem, extrato de cevada em grão e cevada torrada e moída, nas temperatura de 25 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....                                                                                                                     | 92 |
| Tabela 5.13: Eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica e para os extratos dos resíduos e dos materiais comerciais, na concentração de 100 e $800 \text{ mg L}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                                 | 93 |
| Tabela 5.14: Densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) em $\text{mA cm}^{-2}$ e a eficiência de inibição (EI) em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica para os extratos dos resíduos e materiais comerciais, na concentração de 100 e $800 \text{ mg L}^{-1}$ . ....                                                                                                           | 93 |
| Tabela 5.15: Valores de leitura das absorvâncias das soluções padrão de ácido gálico. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 94 |
| Tabela 5. 16: Valores de leitura das absorvâncias dos extratos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 95 |

Tabela 5.17: Valores concentração de fenóis totais presentes nos extratos em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  .....95

Tabela 5. 18: Teor de fenóis totais dos extratos em estudo.....95

## LISTA DE QUADROS

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1: Principais constituintes da cevada.....                                | 42 |
| Quadro 2: Descrição das classes de cevada, segundo Portaria 691/96, Brasil. .... | 44 |
| Quadro 3: Tipo único de cevada cervejeira, segundo Portaria 691/96, Brasil. .... | 45 |
| Quadro 4: Estimativa de capacidade de produção nacional de malte no Brasil. .... | 45 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                         |                                                                                        |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Abs</b>              | Absorvância                                                                            |
| <b>AISI</b>             | American Iron and Steel Institute                                                      |
| <b>b.s</b>              | Base seca                                                                              |
| <b>C<sub>dl</sub></b>   | Capacitância da dupla camada elétrica                                                  |
| <b>CE</b>               | Contra-eletrodo                                                                        |
| <b>CETESB</b>           | Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Controle de Poluição das Águas |
| <b>DP</b>               | Desvio padrão                                                                          |
| <b>E<sub>a</sub></b>    | Energia de ativação aparente                                                           |
| <b>EAG</b>              | Equivalente de ácido gálico                                                            |
| <b>E<sub>CA</sub></b>   | Potencial de circuito aberto                                                           |
| <b>E<sub>corr</sub></b> | Potencial de corrosão                                                                  |
| <b>ECS</b>              | Eletrodo de calomelano saturado                                                        |
| <b>EDS</b>              | Energy Dispersive System                                                               |
| <b>EI</b>               | Eficiência de inibição                                                                 |
| <b>EIE</b>              | Espectroscopia de impedância eletroquímica                                             |
| <b>ER</b>               | Eletrodo de referência                                                                 |
| <b>ET</b>               | Eletrodo de trabalho                                                                   |
| <b>F</b>                | Constante de Faraday                                                                   |
| <b>f<sub>max</sub></b>  | Frequência correspondente ao máximo da impedância imaginária                           |
| <b>FRA</b>              | Frequency Response Analyse                                                             |
| <b>GPES</b>             | General Purpose Electrochemical System                                                 |
| <b>j<sub>corr</sub></b> | Densidade de corrente de corrosão                                                      |
| <b>K<sub>ads</sub></b>  | Constante de equilíbrio de adsorção                                                    |
| <b>MET</b>              | Método da extrapolação de Tafel                                                        |
| <b>MEV</b>              | Microscopia eletrônica de varredura                                                    |
| <b>η</b>                | Sobretensão                                                                            |
| <b>r</b>                | Coeficiente de correlação linear                                                       |
| <b>R<sub>ct</sub></b>   | Resistência de transferência de carga                                                  |
| <b>R<sub>p</sub></b>    | Resistência de polarização                                                             |
| <b>R<sub>s</sub></b>    | Resistência da solução                                                                 |

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| $W_{\text{corr}}$ | Taxa de corrosão              |
| $Z_i$             | Impedância imaginária         |
| $Z_r$             | Impedância real               |
| $\beta_a$         | Constante anódica de Tafel    |
| $\beta_c$         | Constante catódica de Tafel   |
| $\theta$          | Grau de recobrimento relativo |
| $\omega$          | Frequência angular            |

## SUMÁRIO

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....                                                     | 22 |
| 2 OBJETIVOS .....                                                      | 24 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....                                                | 24 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                        | 24 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                           | 26 |
| 3.1 CORROSÃO METÁLICA .....                                            | 26 |
| 3.2 CORROSÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA .....                            | 26 |
| 3.2.1 <i>Corrosão por ácido clorídrico</i> .....                       | 28 |
| 3.3 O USO DO AÇO-CARBONO .....                                         | 29 |
| 3.4 CONTROLE DA CORROSÃO .....                                         | 29 |
| 3.5 INIBIDORES DE CORROSÃO.....                                        | 30 |
| 3.5.1 <i>Inibidores Inorgânicos</i> .....                              | 31 |
| 3.5.2 <i>Inibidores Orgânicos</i> .....                                | 32 |
| 3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....                                        | 34 |
| 3.6.1 <i>O Modelo de Langmuir</i> .....                                | 34 |
| 3.7 INIBIDORES NATURAIS DE CORROSÃO.....                               | 35 |
| 3.7.1 <i>O uso de resíduos agroindustriais</i> .....                   | 38 |
| 3.8 DA CEVADA AOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE MALTE .....                 | 40 |
| 3.8.1 <i>Morfologia</i> .....                                          | 41 |
| 3.8.2 <i>Classificação</i> .....                                       | 41 |
| 3.8.3 <i>Composição Química</i> .....                                  | 41 |
| 3.8.4 <i>O Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada</i> .....       | 44 |
| 3.8.5 <i>Maltagem</i> .....                                            | 46 |
| 3.8.6 <i>O Resíduo do Processo de Maltagem</i> .....                   | 48 |
| 3.9 CEVADA TORRADA E MOÍDA.....                                        | 49 |
| 3.10 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS .....                                       | 50 |
| 3.11 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....                                      | 51 |
| 3.11.1 <i>Potencial de Circuito Aberto (<math>E_{CA}</math>)</i> ..... | 51 |
| 3.11.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i> .....   | 52 |
| 3.11.3 <i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas</i> .....            | 55 |
| 3.12 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FENÓIS TOTAIS.....                        | 56 |

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                                                                                                                 | 57 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                                                                                           | 58 |
| 4.1 ENSAIOS .....                                                                                                                                                    | 58 |
| 4.2 EQUIPAMENTOS .....                                                                                                                                               | 58 |
| 4.3 CORPO DE PROVA .....                                                                                                                                             | 58 |
| 4.4 MEIO CORROSIVO.....                                                                                                                                              | 59 |
| 4.5 EXTRATOS INIBIDORES .....                                                                                                                                        | 59 |
| 4.5.1 <i>Obtenção dos Extratos</i> .....                                                                                                                             | 60 |
| 4.6 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS.....                                                                                                                                       | 60 |
| 4.6.1 <i>Preparo dos corpos de prova</i> .....                                                                                                                       | 60 |
| 4.6.2 <i>Ensaio gravimétrico variando tempo e concentração</i> .....                                                                                                 | 61 |
| 4.6.3 <i>Ensaio gravimétrico variando a temperatura</i> .....                                                                                                        | 62 |
| 4.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....                                                                                                                                      | 64 |
| 4.7.1 <i>Cálculos Realizados nos Ensaios Eletroquímicos</i> .....                                                                                                    | 65 |
| 4.8 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FENÓIS TOTAIS .....                                                                                                                      | 67 |
| 4.9 ANÁLISE MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DO AÇO-CARBONO.....                                                                                                            | 68 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                                                        | 69 |
| 5.1 RESÍDUOS: BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA E PROCESSO DE MALTAGEM.....                                                                                           | 69 |
| 5.1.1 <i>Ensaio Gravimétricos</i> .....                                                                                                                              | 69 |
| 5.1.2 <i>Ensaio Eletroquímicos</i> .....                                                                                                                             | 74 |
| 5.2 MATERIAIS COMERCIAIS: CEVADA EM GRÃO E CEVADA TORRADA E MOÍDA.....                                                                                               | 80 |
| 5.2.1 <i>Ensaio Gravimétricos</i> .....                                                                                                                              | 80 |
| 5.2.2 <i>Ensaio Eletroquímicos</i> .....                                                                                                                             | 85 |
| 5.3 COMPARANDO OS EXTRATOS: RESÍDUOS E MATERIAIS COMERCIAIS .....                                                                                                    | 91 |
| 5.3.1 <i>Ensaio gravimétricos variando tempo e concentração</i> .....                                                                                                | 91 |
| 5.3.2 <i>Ensaio gravimétricos: variando a temperatura</i> .....                                                                                                      | 92 |
| 5.3.3 <i>Ensaio Eletroquímicos: espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos de resíduos e materiais comerciais</i> .....          | 92 |
| 5.3.4 <i>Ensaio Eletroquímicos: curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos dos resíduos e dos materiais comerciais</i> ..... | 93 |
| 5.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FENÓIS TOTAIS .....                                                                                                                      | 94 |
| 5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DO AÇO-CARBONO.....                                                                                                            | 97 |
| 6 CONCLUSÕES .....                                                                                                                                                   | 98 |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                                                     | 99 |

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos metais e ligas utilizados nas diversas atividades humanas sofrem deterioração devido à constante exposição aos diferentes meios corrosivos, comprometendo suas propriedades físicas e químicas. Dentre os materiais que podem sofrer corrosão, o aço-carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

As indústrias de extração, refino e distribuição de derivados do petróleo são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos, resultando na degradação e falhas que reduzem a vida útil de muitos componentes, provocando prejuízos em toda a cadeia produtiva. Perdas por corrosão chegam à casa dos bilhões a cada ano. Estima-se que o custo de corrosão nos países desenvolvidos, como os EUA e União Europeia é de cerca de 3-5% do seu produto nacional bruto. Portanto, uma das tarefas mais desafiadoras e difíceis para as indústrias é a proteção dos metais contra a corrosão (AL-OTAIBI et al., 2014).

Segundo Raja e Sethuraman (2008), a corrosão pode ser minimizada por estratégias tecnológicas adequadas que podem modificar completamente as reações anódicas e/ou catódicas. Entre os vários métodos, a utilização de inibidores de corrosão é o mais utilizado. Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão estão baseados na formação de uma barreira ou filme na superfície do material, que impede ou retarda as reações de corrosão, como também na alteração do meio corrosivo, tornando-o menos agressivo (MAINIER e SILVA, 2004).

Apesar de muitos compostos sintéticos mostrarem boa atividade anticorrosiva, a maior parte deles são altamente tóxicos, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, podendo causar danos irreversíveis. A toxicidade pode se manifestar quer durante a síntese do composto ou durante as suas aplicações (RAJA e SETHURAMAN, 2008).

O conhecimento destes riscos tem desencadeado pesquisas para o desenvolvimento de inibidores extraídos de produtos naturais, com objetivo de substituir os sintéticos. Os extratos de plantas têm sido vistos como uma fonte ambientalmente aceitável, prontamente disponível, renovável e incrivelmente rica em compostos químicos que podem ser extraídos através de procedimentos simples e



de baixo custo (ABDEL-GABER et al, 2006). São conhecidos como inibidores “verdes” ou ecológicos e vem sendo muito pesquisados nos últimos anos.

A preocupação com o meio ambiente tem promovido o desenvolvimento de outras tecnologias que minimizam os impactos causados pelo volume de resíduos industriais gerados, tal como a aplicação de resíduos agroindustriais como inibidores de corrosão, podendo ser tão eficazes quanto os obtidos diretamente das plantas.

Da Rocha et al. (2010), utilizaram extratos aquosos de cascas de frutas como o maracujá, laranja pêra, manga e caju como inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono em meio HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e, em sua tese de doutorado, Torres (2014) utilizou sementes de mamão para o mesmo fim. Todos estes resíduos apresentaram eficiência de inibição tão boa quanto os inibidores sintéticos.

No presente trabalho, os resíduos da indústria de malte foram estudados. Segundo Melo (2010), a cevada é um cereal consumido em todo o mundo e, no Brasil, destaca-se a soma destinada à produção de cerveja, com uma média de 8,5 bilhões de litros ao ano, gerando um montante considerável de resíduo.

Sendo assim, a proposta deste trabalho é verificar o potencial dos resíduos gerados na indústria de malte como inibidores naturais de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido e realizar um estudo comparativo entre estes resíduos com os materiais comerciais, como a cevada em grão e a cevada torrada e moída, por meio da realização de ensaios gravimétricos, técnicas eletroquímicas, análise morfológica de superfície por microscopia eletrônica de varredura e análise quantitativa de fenóis totais, perfazendo a análise de resíduos e materiais até então não reportados pela literatura com a finalidade do estudo como inibidores de corrosão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo do efeito inibidor de extratos dos resíduos da indústria de malte (resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem) na corrosão do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Para isso, serão realizados ensaios gravimétricos, de espectroscopia de impedância eletroquímica, de polarização potenciodinâmica, análise de superfície e análise de fenóis totais.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Obter a taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido na ausência e presença dos extratos por meio de ensaios gravimétricos em diferentes concentrações e tempos de imersão e avaliar a eficiência de inibição;
- Analisar o efeito da temperatura na taxa de corrosão e obter informações a respeito do mecanismo de inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença dos extratos;
- Caracterizar a interface aço-carbono 1020/HCl 1 mol L<sup>-1</sup> por medidas de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos em diferentes concentrações;
- Determinar a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão do aço-carbono 1020 na ausência e presença dos extratos nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L<sup>-1</sup>;
- Quantificar os compostos fenólicos para verificar a sua influência na inibição promovida pelos extratos;

- Verificar se houve proteção da superfície do metal através da análise morfológica da superfície do aço-carbono após imersão na ausência e presença dos extratos inibidores;
- Realizar um estudo comparativo da ação inibidora de extratos dos resíduos com os de materiais comerciais: cevada em grão (material que deu origem aos resíduos) e cevada torrada e moída (com objetivo de verificar o efeito da torra) na inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corrosão metálica

O termo “corrosão” pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos destas propriedades (RAMANATHAN, 1990; GENTIL, 2011).

Trata-se de um processo espontâneo que compromete a durabilidade e o desempenho de materiais metálicos e suas ligas, tornando-os inadequados para o uso. Segundo Umoren et al. (2011), a corrosão de metais é um dos principais problemas que devem ser enfrentados para promover a segurança do trabalhador, a preservação do meio ambiente e por razões econômicas.

#### 3.2 Corrosão na indústria petrolífera

A corrosão está presente em todos os setores da atividade industrial. Segundo Ferrante (1996), estima-se que cerca de um terço dos problemas em plantas industriais estão relacionados a processos de corrosão (Figura 3.1).

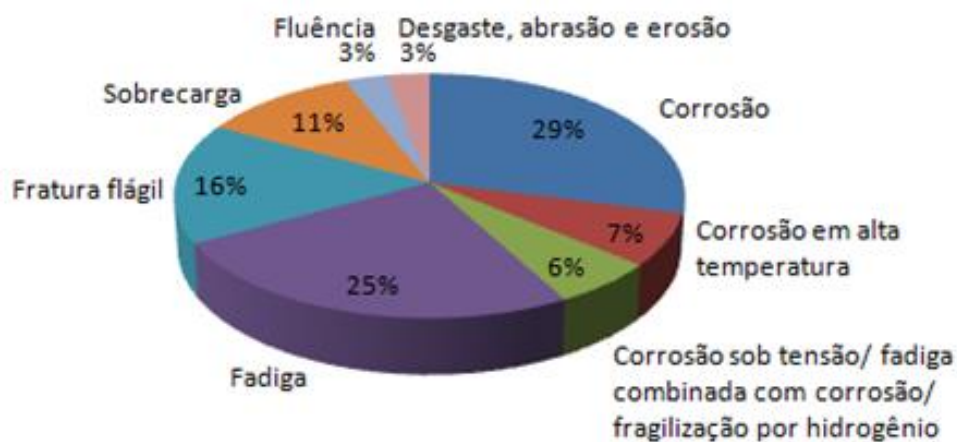


Figura 3.1: Mecanismos causadores de falha em plantas industriais (Adaptado de Ferrante, 1996).

Na indústria petrolífera, a corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino dos petróleos com teor mais elevado de componentes ácidos (CARVALHO, 2004). Desde então houve um aumento significativo em perdas de equipamentos utilizados em todas as etapas do processamento de óleo e gás (extração, produção, transporte e estocagem). Segundo Gentil (2011), 50% das falhas de materiais utilizados no setor estão diretamente creditadas à corrosão. Essas falhas são extremamente prejudiciais, pois atrasam a produção, comprometem os processos, geram altos custos em manutenção e representam risco potencial de acidentes.

No site oficial da CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, consta uma lista dos relatos sintetizados de algumas das principais ocorrências atendidas pelo setor de emergências químicas ocorridas no período de 1983 a 2004. Das dez ocorrências listadas, seis foram causadas por corrosão (Tabela 3.1).

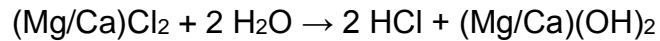
**Tabela 3.1: Síntese dos seis principais acidentes causados por corrosão atendidos pela CETESB no Estado de São Paulo no período de 1983 – 2004 (texto e tabela adaptados).**

| OPERAÇÃO                                                                                           | SÍNTESE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Data:</b> 20/10/1983<br><b>Local:</b> S. B. do Campo.<br><b>Volume:</b> 200 m <sup>3</sup> .    | O duto de interligação da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão ao Terminal de Utinga, da PETROBRAS, rompeu por corrosão, causando o vazamento de gasolina, nas proximidades da Represa Billings, contaminando este importante manancial.                                                                                 |
| <b>Data:</b> 25/02/1984<br><b>Local:</b> Cubatão.<br><b>Volume:</b> 1200 m <sup>3</sup> .          | Uma das linhas que interliga a Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão, ao Porto de Alemoa, em Santos, rompeu devido à uma corrosão associada à falha operacional, houve o vazamento de gasolina.                                                                                                                           |
| <b>Data:</b> 12/10/1998<br><b>Local:</b> S. J. dos Campos.<br><b>Volume:</b> 1000 m <sup>3</sup> . | O oleoduto do Sistema OSVAT rompeu por corrosão, no interior das instalações da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP), causando um grande vazamento de óleo que atingiu áreas alagadas como charcos e brejos, lagoa e o córrego Lambari, gerando um grave impacto ambiental.                                                    |
| <b>Data:</b> 28/02/2000<br><b>Local:</b> Cubatão.<br><b>Volume:</b> 0,5 m <sup>3</sup> .           | O oleoduto do Sistema OSSP, da PETROBRAS, localizado nas encostas da Serra do Mar, rompeu em função de um pequeno ponto de corrosão. Devido à forte pressão com que o produto era bombeado, o jato de óleo atingiu área significativa de vegetação da Mata Atlântica                                                           |
| <b>Data:</b> 30/05/2001<br><b>Local:</b> Barueri.<br><b>Volume:</b> 200 m <sup>3</sup> .           | O oleoduto do Sistema OPASA, procedente da Base de Barueri, da PETROBRAS, sentido capital – interior, rompeu no interior de um condomínio de luxo, na região de Tamboré, prejudicando residências, atingindo ruas, galerias de águas pluviais e um córrego afluente do Rio Tietê.                                              |
| <b>Data:</b> 18/02/2004<br><b>Local:</b> São Sebastião.<br><b>Volume:</b> não estimado.            | Foi constatado afloramento de petróleo e contaminação do rio Guaecá. O vazamento ocorreu dentro de Unidade de Conservação, atingindo o rio e a praia de Guaecá, além de outros ambientes como a Mata Atlântica. Houve impacto sócio econômico no turismo local e nas atividades de subsistência (comércio informal) da região. |

Fonte: CETESB – 2015.

### 3.2.1 Corrosão por ácido clorídrico

No refino, a presença de cloretos de cálcio e magnésio dissolvidos na água provocam, sob ação do calor, a geração de ácido clorídrico, conforme mostra a seguinte reação:



O HCl formado migra para o topo das torres de destilação provocando corrosão e assim, redução de espessura e/ou furos de linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor (NEDDEN, 2010).

Na etapa de extração do petróleo também ocorre corrosão devido o uso de uma solução de ácido clorídrico 15 a 28% m/v (4,1 – 7,7 mols L<sup>-1</sup>) em rochas carbonáticas. O ácido é utilizado com o objetivo de acidificar a matriz e promover a estimulação ou aumentar a produtividade de poços de petróleo, pois os espaços porosos e canais da matriz rochosa podem ser parcialmente obstruídos pelo depósito de substâncias sólidas, comprometendo a capacidade de produção do poço. Porém, o uso do ácido clorídrico eleva a taxa de corrosão dos materiais metálicos que constituem a estrutura do poço (CARDOSO et al., 2005), como mostra a Figura 3.2.

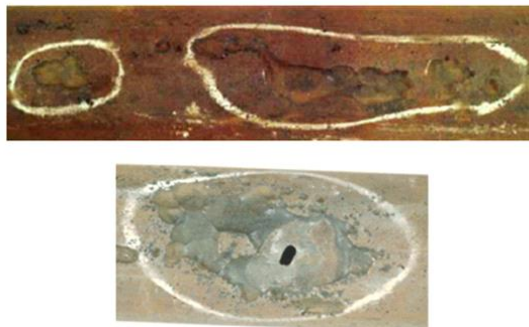


Figura 3.2: Corrosão por injeção de ácido clorídrico em tubos de aço-carbono (Mainier, 2010).

A corrosão do aço em presença de cloretos é resultante de reações de oxirredução, como mostram as seguintes reações:

- **Reação anódica (dissolução metálica):**  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Reação catódica (desprendimento de hidrogênio):**  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- **Reação total:**  $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

### 3.3 O uso do aço-carbono

O aço-carbono é uma liga de natureza relativamente complexa, visto que apresenta em sua composição química outros elementos secundários, além dos seus elementos de liga principais (ferro e carbono). Nessas condições, é definido como sendo uma liga ferro-carbono que geralmente apresenta teor de carbono entre 0,008% m/m e 2,11% m/m, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (CHIAVERINI, 2005).

Os aços carbonos podem ser classificados conforme sua porcentagem de carbono e dureza, ou somente pelo seu teor de carbono, e sua descrição segue a norma ABNT: os dois primeiros algarismos designam a classe do aço e os dois últimos designam a média do teor de carbono empregado multiplicados por 100. Dessa forma, para o aço-carbono 1020: 10 → representa a classe do aço: aço-carbono e 20 → representa o percentual médio de carbono de 0,20%.

Segundo Charret (2010), o aço-carbono é um material de uso geral e muito utilizado na fabricação de dutos que transportam diferentes tipos de materiais (óleo, gás, minérios), devido ao seu baixo custo, alta resistência a impactos, ductibilidade, tenacidade e facilidade de soldagem. Por essas propriedades, correspondem a 90% das tubulações industriais. Contudo, são aços que apresentam certas limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste, características elétricas ou magnéticas, entre outras (NOGUEIRA, 2002).

### 3.4 Controle da corrosão

Devido à limitada resistência do aço-carbono em meios altamente corrosivos da indústria de petróleo, surge a necessidade do desenvolvimento de métodos para proteção contra a corrosão. Segundo Gentil (2011), os principais métodos são:

#### 1. Métodos Baseados na Modificação do Processo:

- Projeto da estrutura;
- Condições de superfície;
- Pela aplicação de proteção catódica.

## 2. Métodos Baseados na Modificação do Meio Corrosivo:

- Desaeração da água ou solução neutra;
- Purificação ou diminuição da umidade do ar;
- Adição de inibidores de corrosão, etc.

## 3. Métodos Baseados na Modificação do Metal:

- Aumento da pureza;
- Adição de elementos-liga;
- Tratamento térmico.

## 4. Métodos Baseados nos Revestimentos Protetores:

- Revestimento com produtos da reação – tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimentos orgânicos – tintas, resinas ou polímeros, etc.;
- Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos;
- Revestimentos metálicos;
- Protetores temporários.

Para todos esses métodos usados, o fator econômico é o mais importante. É necessária uma análise detalhada dos custos e das vantagens do uso de uma determinada proteção. De acordo com Gentil (2011) deve-se levar em consideração os gastos relacionados com a deterioração do equipamento e os prejuízos resultantes dessas deteriorações (paradas de unidades, perda da eficiência, perda de produtos e contaminações). Além desses pontos, Mainier e Silva (2004), destacam o valor e o tipo de passivo ambiental, que é o investimento que uma empresa deve fazer para corrigir os impactos ambientais gerados e não controlados ao longo dos anos de operação. Desse modo, se o valor da descontaminação ambiental for muito alto, a incorporação dessa tecnologia de proteção torna-se inviável.

### **3.5 Inibidores de corrosão**

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas (MAINIER e SILVA, 2004).



Frequentemente, os inibidores são facilmente aplicáveis e oferecem a vantagem de serem empregados *in situ* sem causar qualquer perturbação ao processo. Porém, existem algumas considerações que devem ser tomadas ao escolher um inibidor (RAJA e SETHURAMAN, 2008):

- O custo do inibidor pode ser, às vezes, muito alto ou quando a quantidade requisitada é grande;
- A toxicidade do inibidor pode causar efeitos perigosos nos seres humanos, e em outras espécies vivas;
- A disponibilidade do inibidor determinará a seleção do mesmo e se há pouca disponibilidade do mesmo, o inibidor torna-se geralmente mais caro.

Além desses fatores, a eficiência de um inibidor de corrosão depende de uma avaliação prévia do sistema a inibir, pois são específicos em termos do metal a proteger, do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração (FREIRE, 2005).

Existem diferentes classificações para os inibidores de corrosão, entre as quais, as baseadas na composição (inibidores orgânicos e inorgânicos) e no comportamento (inibidores anódicos, catódicos e de adsorção) (GENTIL 2011), conforme mostra o fluxograma na Figura 3.3.

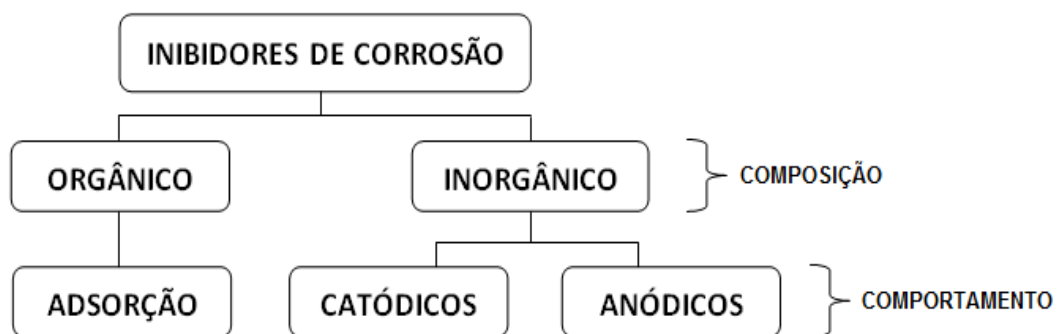


Figura 3.3: Classificação dos inibidores de corrosão (Adaptado de Menezes, 2007).

### 3.5.1 Inibidores Inorgânicos

Os inibidores inorgânicos podem ser classificados em inibidores anódicos e inibidores catódicos.

### **3.5.1.1 Inibidores anódicos**

Atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica.

Os inibidores anódicos possuem uma concentração crítica para inibição. Se a concentração do inibidor for menor do que esta concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a proteger, tendo-se então corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve-se, portanto, manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema (GENTIL, 2011).

### **3.5.1.2 Inibidores catódicos**

Atuam reprimindo as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica. Desse modo, como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que esse não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas. Logo, esses inibidores, quaisquer que sejam as suas concentrações, são considerados mais seguros, o que não ocorre com os anódicos (GENTIL, 2011).

### **3.5.2 Inibidores Orgânicos**

São compostos orgânicos contendo insaturações e/ou grupamentos fortemente polares em sua estrutura com a presença de átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácido (HOLLAUER et al., 2005). Esta categoria é constituída pelos inibidores de adsorção.

### 3.5.2.1 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras. Esses inibidores podem ser adsorvidos tanto na superfície do metal quanto na película passivadora, formando assim uma camada contínua e capaz de proteger tanto as áreas anódicas quanto as áreas catódicas. Com isso, tem-se, potencialmente um efeito maior do que a soma dos seus efeitos individuais (das substâncias anódicas e catódicas) (FREIRE, 2005).

Segundo Tussolini (2010), existem dois tipos de adsorção entre o metal e a molécula inibidora e é de grande importância conhecer o tipo de adsorção:

**Adsorção Física:** a adsorção ocorre através de interações eletrostáticas ou forças de Van der Waals, atuando em toda a superfície metálica, sendo a interação entre o adsorbato e o adsorvente rápida e fraca. A entalpia de adsorção física possui valores menos negativos que  $-25$  kJ/mol, não sendo forte o bastante para romper as ligações químicas das moléculas adsorvidas, que permanecem íntegras. São processos reversíveis (CARDOSO, 2005).

**Adsorção Química:** envolve a formação de ligações covalentes, ocorrendo lentamente e a temperaturas mais elevadas, com alto calor de adsorção. A entalpia de adsorção química possui valores mais negativos que  $-40$  kJ/mol, com as moléculas do adsorbato podendo sofrer decomposição. São processos irreversíveis, em que são formadas ligações covalentes entre ácidos e bases de Lewis, com o inibidor doando elétrons e o metal atuando como receptor (CARDOSO, 2005).

Desta forma, os inibidores mais eficientes são os adsorvidos quimicamente, estando a interação metal/inibidor relacionada à estrutura do último, o que torna possível correlacionar características estruturais com as propriedades inibidoras. Quanto maior for a densidade eletrônica de átomos presentes em grupos funcionais na molécula do inibidor, mais intensas são as ligações entre inibidor/metal. A polarizabilidade do grupo funcional e as características do metal também influenciam na força desta ligação (CARDOSO, 2005).

### 3.6 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, que são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o adsorbato e é uma das formas que têm sido utilizadas em diversas pesquisas científicas para caracterizar o mecanismo de ação de um inibidor de corrosão em diferentes metais (FERREIRA et al., 2007; PORPINO, 2009; KODAMA e HOTSUMI, 2011).

#### 3.6.1 O Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples e infinita (PORPINO, 2009). O modelo propõe que na superfície do sólido existem sítios de adsorção, onde apenas uma molécula do adsorbato pode ser adsorvida formando assim uma monocamada. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção se completa quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato (ATKINS e DE PAULA, 2006; KODAMA e HOTSUMI, 2011).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação:

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \quad (3.1)$$

Onde:

C = concentração do inibidor;

$\theta$  = grau de recobrimento;

$K_{ads}$  = constante de equilíbrio de adsorção.

### 3.7 Inibidores naturais de corrosão

O uso de misturas de melaços, amidos e óleos vegetais na proteção de peças de aço-carbono após a decapagem ácida datam da Idade Média. Neste primeiro momento, os produtos utilizados como inibidores de corrosão eram basicamente inócuos. Contudo, a necessidade de maior eficiência de proteção anticorrosiva levou à síntese de produtos mais complexos e conseqüentemente mais tóxicos (MAINIER e SILVA, 2004). Atualmente existe uma preocupação ambiental, no sentido de minimizar o uso de produtos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Os inibidores de corrosão naturais surgem como alternativas promissoras, por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, baixo custo e, especialmente, por não conterem metais pesados. Pesquisas científicas têm mostrado a eficácia de produtos naturais e extratos vegetais como inibidores de corrosão em diferentes metais (e suas ligas) expostos a diversos meios corrosivos (FELIPE et al., 2013).

El-Etre et al. (2000), avaliaram a ação inibidora do mel sobre a corrosão do aço-carbono usado na fabricação de dutos de petróleo em águas com elevada salinidade. A eficiência de inibição foi obtida por medições de perda de massa e técnica de polarização potencioestática. Verificou-se que o mel apresentou um desempenho muito bom como inibidor na corrosão do aço-carbono no meio em estudo. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do mel. Porém, depois de algum tempo, a eficiência é diminuída devido ao crescimento de fungos no meio. A adsorção do mel no aço-carbono seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir.

Em outro trabalho, El-Etre et al. (2005), utilizaram o extrato aquoso das folhas de Henna (*Lawsonia*), como inibidores de corrosão para o aço-carbono, níquel e zinco em soluções ácida ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl), básica ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH) e neutra (3,5% de NaCl) utilizando a técnica de polarização. Verificou-se que o extrato atua como um bom inibidor de corrosão para os três metais em todos os meios testados. A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do extrato. O grau de inibição depende da natureza do metal e do meio. Para o aço-carbono e níquel, eficiência inibição aumenta na ordem: alcalina < neutros < ácido, enquanto que no caso do zinco aumenta na ordem: ácido < alcalina < neutro. O extrato atua como um inibidor misto. A ação inibidora ocorreu devido à adsorção de moléculas de

*Lawsonia* sobre a superfície do metal e verificou-se que esta adsorção seguiu a Isoterma de adsorção de Langmuir em todos os sistemas testados.

Satapathy et al. (2009), investigaram a ação inibidora do extrato de *Justicia gendarussa* (JGPE) sobre a corrosão de aço-carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, avaliada por ensaios de perda de massa e técnicas eletroquímicas. A eficiência de inibição obtida a 25 °C foi de 93% com 150 ppm de JGPE. Os estudos de polarização mostraram que a JGPE atua como inibidor misto. O diagrama de Nyquist mostrou que o aumento da concentração do extrato aumenta a resistência de transferência de carga e diminui a capacitância da dupla camada elétrica. O JGPE obedece à isoterma de adsorção de Langmuir e o aumento da energia de ativação aparente associado ao processo corrosivo na presença de JGPE indica adsorção física. A análise morfológica de superfície confirma a adsorção de JGPE na superfície de aço, conferindo proteção contra a corrosão.

Umoren et al. (2009), testaram o extrato da Goma de *Raphia hookeri* (RH) como inibidor da corrosão para o aço-carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através de ensaios de perda de massa e técnicas de evolução de hidrogênio na faixa de 30-60 °C. Os resultados obtidos revelaram que RH atua como inibidor de corrosão para aço-carbono em ácido sulfúrico. A taxa de corrosão em todas as concentrações estudadas aumentou com o aumento da temperatura. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de RH, mas diminuiu com aumento da temperatura, o que é característico de um mecanismo de adsorção física. A ação inibidora do RH ocorre devido à adsorção de componentes fitoquímicos sobre a superfície do aço, protegendo a superfície do metal contra o processo corrosivo e a adsorção da goma seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir.

Rosliza e Wan Nik (2010) examinaram o uso de fécula de mandioca para a melhoria da resistência à corrosão da liga AA6061 em água do mar, utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica, de resistência de polarização linear, medidas de impedância eletroquímica e ensaios gravimétricos. As medidas eletroquímicas mostraram que a presença do amido de tapioca diminui significativamente a taxa de corrosão, a densidade de corrente de corrosão, e a capacitância da dupla camada elétrica e, simultaneamente, aumenta os valores de resistência de polarização. A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do amido de tapioca. Esse perfil é característico de um inibidor de adsorção, cuja natureza foi examinada por MEV e EDS, que confirmaram a

formação de precipitados do amido de tapioca na superfície do metal, reduzindo a reação global de corrosão.

Em sua dissertação de mestrado Souza (2014), realizou um estudo da ação inibidora de extratos de café verde e torrado na corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando técnicas eletroquímicas, como curvas de polarização anódica e catódica e medidas de impedância eletroquímica feitas no potencial de corrosão. A adição dos extratos à solução de ácido clorídrico apresentou eficiência inibidora de até 93% para o café verde e de 94% para o café torrado na presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> dos extratos. A partir do extrato de café torrado, obteve-se pela técnica de ultrafiltração uma fração de alto peso molecular, rica em melanoidinas. Os ensaios realizados com esta fração mostraram um comportamento similar aos apresentados pelo extrato de café torrado, confirmando que a fração obtida é a responsável pela inibição do processo corrosivo.

Alsabagh et al. (2015), estudaram a utilização do extrato aquoso de chá verde como inibidor de corrosão para aço carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> através de ensaios de perda de massa, técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica e análise morfológica de superfície. Verificou-se que a máxima eficiência de inibição encontrada nos ensaios de perda de massa foi de 81,47% em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, enquanto que em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi de 71,65% a uma concentração de 500 ppm, após 7 dias de exposição aos meios em estudo. A impedância eletroquímica revelou que a resistência de transferência de carga aumenta e a capacitância da dupla camada elétrica diminui com o aumento da concentração do extrato. A polarização potenciodinâmica mostrou que este extrato atua como um inibidor misto. A análise de superfície utilizando o MEV confirmou que a inibição da corrosão do aço-carbono ocorre através da adsorção dos componentes do extrato sobre a superfície do metal e obedece à isoterma de Langmuir.

Souza, T. F. et al. (2015), pesquisaram o efeito do extrato de *Ilex paraguariensis* sobre a corrosão do aço-carbono em 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do extrato e do tempo de imersão. As curvas de polarização mostraram que este extrato atua como inibidor misto com característica predominantemente catódica. A energia de ativação aparente (E<sub>a</sub>) para a dissolução do aço-carbono foi ligeiramente diminuída na presença do extrato. Este resultado pode ser atribuído à adsorção química do

inibidor na superfície do aço. E o processo de adsorção obedeceu à isoterma de adsorção de Langmuir.

### 3.7.1 O uso de resíduos agroindustriais

A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Estima-se que, em média, de 20 a 30% da safra de grãos, de frutas e de hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no caminho entre a lavoura e o consumidor (ROSA et al., 2011). Se estes resíduos não receberem destinação adequada, podem proporcionar problemas ambientais, em razão da sua carga poluidora (BROCHIER e CARVALHO, 2009). Na concepção de Mainier (2003), é necessário o desenvolvimento de uma consciência técnica crítica que deve ser construída na sociedade, principalmente na universidade, buscando sempre rotas industriais que possam prever o passivo ambiental e convergir para as tecnologias limpas, que podem ser definidas como o conjunto de métodos e de técnicas que objetiva a minimização dos resíduos e têm como eixo central a preservação do meio ambiente. O uso de resíduos agroindustriais vai de encontro a essa necessidade e muitos estudos comprovam que são eficazes como inibidores naturais de corrosão.

Torres et al. (2011), investigaram os extratos aquosos da borra de café (*Coffea arabic* e *Coffea canephora*) como inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Os extratos foram obtidos por infusão e decocção. A eficiência de inibição dos extratos aumentou com a concentração e com o aumento da temperatura. Foram obtidas a partir de medidas de impedância eletroquímica, eficiência de inibição de 93% e 95% na presença de 400 mg L<sup>-1</sup> dos extratos obtidos por decocção e infusão, respectivamente. Ambos agiram como um inibidor misto com característica predominantemente catódica. Além disso, o processo de adsorção dos componentes presentes nos extratos obedeceram à isoterma de Langmuir.

Pereira e colaboradores (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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, respectivamente. Nos ensaios com variação de temperatura, a presença dos extratos promoveu o aumento da eficiência de inibição com a temperatura e diminuição da energia de ativação do processo de corrosão, em relação aos ensaios realizados na ausência de inibidor, caracterizando um mecanismo de quimissorção. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que, na presença dos extratos, houve diminuição da densidade de corrente anódica e catódica e deslocamento do potencial de corrosão para valores um pouco mais negativos, característico de um inibidor de adsorção. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, a presença dos extratos aumentou a resistência de transferência de carga e diminuiu a capacitância da dupla camada elétrica na presença de todas as concentrações dos extratos, perfil característico de um inibidor de adsorção, seguindo o modelo da isoterma de Langmuir. A análise de superfície indicou que na presença do inibidor houve uma proteção da superfície metálica, pois pode-se perceber uma superfície mais lisa quando comparada a superfície imersa em solução ácida sem extrato, mostrando que o extrato da casca do alho é um bom inibidor de corrosão.

Da Rocha et al. (2012), investigaram a eficiência inibidora do extrato hidroalcoólico do bagaço de uva na dissolução do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Os dados obtidos permitiram concluir que na presença desse extrato o valor da resistência de polarização aumentou significativamente, sendo esse efeito crescente com a concentração. A maior eficiência obtida foi de 93% para uma concentração de 3% (v/v). Os resultados das curvas de polarização mostraram inibição significativa tanto na polarização anódica quanto na catódica e a análise morfológica da superfície após 4 h de imersão em ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> mostra uma superfície rugosa característica de corrosão uniforme do aço-carbono em meio ácido e na presença de 2% (v/v) de extrato de bagaço de uva pode-se verificar uma superfície mais lisa. Todos os resultados mostraram que provavelmente as substâncias presentes no extrato formam um filme protetor adsorvido na superfície metálica.

Recentemente, em outro trabalho, Da Rocha (2014) e colaboradores investigaram os extratos aquosos de cascas de manga e laranja como inibidores verdes para aço-carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. A eficiência de inibição aumentou com a concentração de ambos os extratos, para um intervalo de

concentração de 200 a 600 mg L<sup>-1</sup>, de 79% a 96% (manga) e 84% a 91% (laranja), pelo método da extrapolação de Tafel e de 69% a 94% (manga) e 76% a 90% (laranja) pelas medidas de impedância eletroquímica. Na presença de 400 mg L<sup>-1</sup> de extratos de manga e de casca de laranja, as medidas de perda de massa mostraram um aumento na eficiência de inibição com o tempo de imersão, onde os melhores resultados, após 24 h de imersão, foram 97% e 95%, respectivamente. A adsorção dos componentes do extrato sobre a superfície do aço-carbono seguiu a isotérmica de adsorção de Langmuir. Os ensaios realizados mostraram que ambos os resíduos podem ser utilizados como inibidores de corrosão do aço-carbono em meio ácido.

Odewunmi et al. (2015), verificaram a utilização do extrato da casca de melancia como um inibidor de corrosão verde para aço-carbono em soluções de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A eficiência de inibição aumentou com a concentração do extrato. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que o extrato se comportou como um inibidor misto. A ação inibidora do aço-carbono foi atribuída à adsorção física de alguns componentes do extrato sobre a superfície de aço-carbono, que seguiu o modelo de isoterma de adsorção de Temkin.

### 3.8 Da cevada aos resíduos da indústria de malte

A cevada (*Hordeum vulgares* sp. *vulgare*) é um cereal muito antigo e cultivado praticamente em todo mundo. Foi um dos primeiros cereais cultivados juntamente com a ervilha e o trigo. Considerado um cereal de inverno, é o quinto grão em ordem de importância mundial após arroz, milho, trigo e soja (DE MORI e MINELLA, 2012).



**Figura 3.4: Grãos de Cevada.**

### 3.8.1 Morfologia

O grão de cevada apresenta uma forma alongada e é constituído por uma camada exterior mais resistente, a casca. Possui ainda três camadas subsequentes, o pericarpo, a testa e a camada de aleurona (Figura 3.5). A maior parte do grão é ocupada pelo endosperma, onde se encontram as substâncias de reserva da planta sendo que uma pequena parte é ocupada pelo embrião, onde residem as suas funções vitais (BRIGGS, 2002).

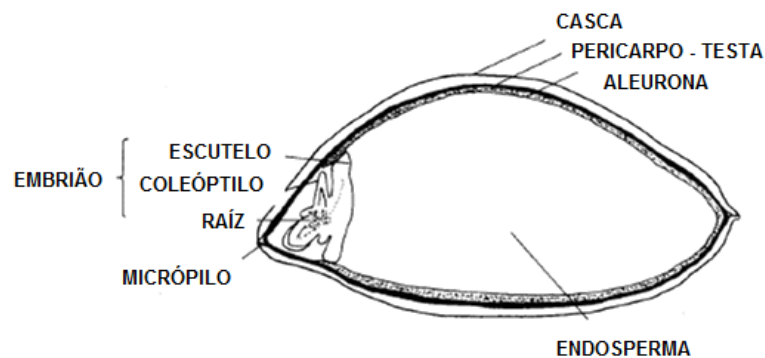


Figura 3.5: Estrutura do grão de cevada (Adaptado de Pinto, 2013).

### 3.8.2 Classificação

Segundo Porto (2011), a cevada pode ser classificada quanto ao seu aproveitamento em:

- **Cevada cervejeira:** É aquela que cumpre os padrões de qualidade (características químicas, físicas e biológicas) para a fabricação de malte e posterior fabricação de cerveja.
- **Cevada Forrageira:** É aquela que não cumpre os padrões de qualidade para ser utilizada na fabricação de malte e cerveja e, portanto é destinada a alimentação animal.

### 3.8.3 Composição Química

Dentre os compostos químicos que constituem os grãos de cevada, os mais relevantes para o processo de produção de malte são: proteínas, enzimas, amido,

água e  $\beta$ -glucanas. O Quadro 1 indica a distribuição dos principais compostos químicos do grão de cevada (PINTO, 2013).

**Quadro 1: Principais constituintes da cevada.  
(Adaptado de European Brewing Convention, 2000).**

| Casca               | Camada de Aleurona          | Endosperma                   | Embrião                           |
|---------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Celulose            | Lípidos                     | Amido                        | Lípidos                           |
| Pentosanas          | Açúcares                    | Proteínas                    | Açúcares                          |
| Compostos fenólicos | Proteínas                   | Beta-glucanas,<br>pentosanas | Proteínas                         |
| Silica              | Fosfatos (ácido fítico)     |                              | Ácido giberélico                  |
|                     | Enzimas                     |                              | Vitamina B                        |
|                     | Vitamina B                  |                              | Minerais (potássio e<br>magnésio) |
|                     | Minerais                    |                              |                                   |
|                     | Beta-glucanas<br>pentosanas |                              |                                   |

### 3.8.3.1 Proteínas

A maior concentração (10-12% m/m) de proteínas da cevada encontra-se no endosperma na forma de uma matriz protéica cuja quantidade e consistência variam dependendo das condições ambientais e de cultivo. O teor de proteínas do grão a níveis maiores que 12% prolonga o processo de maltagem e produz cerveja com baixa estabilidade (LIZARAZO, 2003).

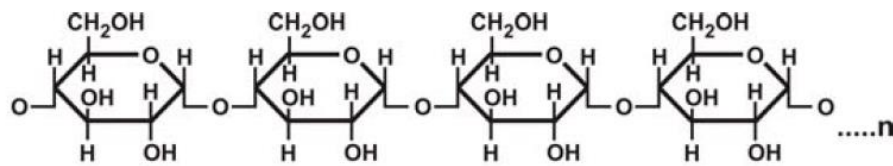
### 3.8.3.2 Enzimas

As enzimas são moléculas de natureza protéica sendo a sua função catalisar reações químicas que, sem a sua presença dificilmente ocorrem. Portanto, são constituintes imprescindíveis na maltagem, uma vez que sem elas não seria possível degradar o amido. As enzimas mais importantes para a produção de malte e cerveja são a  $\alpha$ -amilase, a  $\beta$ -amilase e as  $\beta$ -glucanases (PINTO, 2013).

### 3.8.3.3 Amido

O amido é o composto mais abundante na cevada e o principal constituinte do endosperma. É um polissacarídeo complexo  $(C_6H_{10}O_5)_n$  que é utilizado como substância de reserva pelo cereal. Os grânulos de amido são constituídos por macromoléculas de amilose e amilopectina (PINTO, 2013).

#### AMILOSE



#### AMILOPECTINA

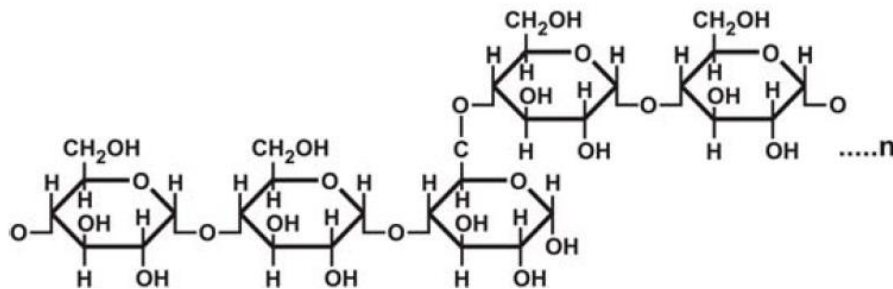


Figura 3.6: Fórmula estrutural da amilose e da amilopectina.  
(Adaptado de Nunes e Peres, 2011).

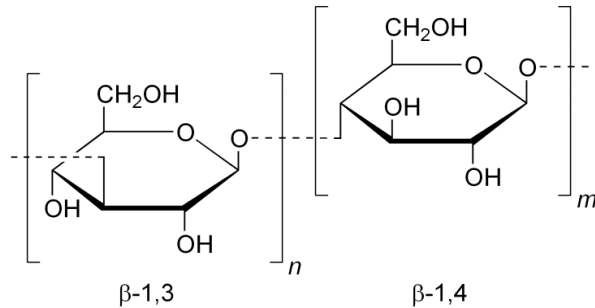
### 3.8.3.4 Água

O teor de umidade dos grãos é um fator importante não só para a vitalidade do embrião, mas também para a sua conservação. Este teor varia entre 10 a 16%, dependendo da variedade e da época em que são cultivadas (PINTO, 2013).

### 3.8.3.5 $\beta$ -glucanas

As  $\beta$ -glucanas ((1,3)(1,4)- $\beta$ -glucanas) são polímeros de glicose de estrutura linear, unidos por ligações glicosídicas (Figura 3.7). Estão localizadas principalmente nas paredes celulares da cevada, sobretudo na camada de aleurona

e sub-aleurona. Caracterizam-se por serem solúveis em água e durante a maltagem são degradadas pelas  $\beta$ -glucanases (LIZARAZO, 2003).



**Figura 3.7: ((1,3)(1,4)- $\beta$ -glucanas)**  
**Fonte: GANGOPADHYAY et al, 2015.**

### 3.8.4 O Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada

Antes do processamento da cevada em malte é necessário preparar a cevada. Esse preparo é denominado beneficiamento do grão, uma das últimas etapas da produção de grãos. Durante esse processo, os grãos passam por uma série de etapas (recepção, pré-limpeza, secagem, limpeza, separação, classificação e tratamento) que, segundo Silva et al. (1995), garantem ao produto qualidades físicas, fisiológicas e sanitárias que possibilitam sua boa classificação em padrões comerciais.

A comercialização da cevada para malte é regida por legislação específica denominada Norma de Identidade e Qualidade de Cevada para comercialização interna (BRASIL, 1996). A qualidade comercial da cevada cervejeira é identificada através de três classes e tipo único, como descrito nos Quadros 2 e 3 (DE MORI e MINELLA, 2012).

**Quadro 2: Descrição das classes de cevada, segundo Portaria 691/96, Brasil.**

| Classe               | Descrição                                                                                                                                              |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Classe 1 ou Primeira | Grãos inteiros de cevada que fiquem retidos nas peneiras de 2,8 e 2,5 milímetros                                                                       |
| Classe 2 ou Segunda  | Grãos inteiros de cevada que vazem na peneira de 2,5 milímetros, mas fiquem retidos na peneira de 2,2 milímetros                                       |
| Classe 3 ou Terceira | inclui os grãos que vazem na peneira de 2.2 milímetros, acrescidos dos avariados, das impurezas e matérias estranhas retidas em quaisquer das peneiras |

Fonte: adaptado de BRASIL (1996).

**Quadro 3: Tipo único de cevada cervejeira, segundo Portaria 691/96, Brasil.**

| Fator de qualidade                     | Limites de tolerância |
|----------------------------------------|-----------------------|
| Poder germinativo                      | >95%                  |
| Proteína                               | <12%                  |
| Grãos avariados                        | <5%                   |
| Umidade                                | <13%                  |
| Pureza varietal                        | >95%;                 |
| Sementes de outras espécies de cereais | <3%.                  |

Fonte: adaptado de BRASIL (1996).

Segundo De Mori e Minella (2012), toda cevada que não satisfaz os limites estabelecidos em termos de poder germinativo, proteína e grãos avariados, é considerada “abaixo do padrão de maltagem” e esta pode ser comercializada para outros destinos (indústria de alimentos, fabricação de ração ou forragem animal) desde que não apresentem características desclassificantes, como:

- a) mau estado de conservação;
- b) aspecto generalizado de mofo e fermentação;
- c) odor estranho de qualquer natureza que prejudique sua utilização normal;
- d) ou for tratada com produto que altere sua condição natural ou por qualquer outra causa que venha afetar a sua qualidade.

O material residual do beneficiamento foi utilizado no presente estudo da ação inibidora do aço-carbono 1020 e neste trabalho é denominado de **resíduo do beneficiamento do grão de cevada**. Este material foi doado por uma das três principais maltarias do país, a Cooperativa Agrária Agroindustrial, localizada em Guarapuava-PR. Juntas, em 2013 as três maltarias possuíam capacidade de produção de malte estimada em 535 mil toneladas (Quadro 4), representando, aproximadamente, 42% do consumo total de malte no Brasil.

**Quadro 4: Estimativa de capacidade de produção nacional de malte no Brasil.**

| Maltaria                    | Localização     | Ano de início de operação | Capacidade (t de malte/ano) |                |
|-----------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------|
|                             |                 |                           | 2012                        | 2013           |
| Agromalte/Agrária           | Guarapuava/PR   | 1980                      | 230.000                     | 230.000        |
| Maltaria Navegantes (AMBEV) | Porto Alegre/RS | 1979                      | 90.000                      | 200.000        |
| Maltaria do Vale            | Taubaté/SP      | 1999                      | 105.000                     | 105.000        |
| <b>TOTAL</b>                |                 |                           | <b>425.000</b>              | <b>535.000</b> |

Fonte: DE MORI E MINELLA (2012).

### 3.8.5 Maltagem

Após o beneficiamento, os grãos de cevada seguem para a unidade de maltagem, onde ocorre a transformação da cevada em malte. O malte é um grão germinado durante um período limitado de tempo (MALTIBÉRICA, 2009), conforme mostra a Figura 3.8:



**Figura 3.8: Grãos de cevada não maltados e maltados.**  
(Adaptado de: Tecnologia das Bebidas Alcoólicas, 2013).

Do ponto de vista químico, a finalidade deste processo é a produção de um malte rico em enzimas, açúcares fermentáveis e aminoácidos (LIZARAZO, 2003). A Tabela 3.2 mostra a variação da composição química da cevada e do malte:

**Tabela 3.2: Variação da composição química da cevada e do malte (% b.s).**

| Componentes             | Cevada cervejeira | Malte |
|-------------------------|-------------------|-------|
| Amido                   | 64                | 60    |
| $\beta$ -glucanas       | 3,5               | 0,5   |
| Lipídios                | 2,5               | 2,5   |
| Nitrogênio Total        | 9,5               | 9,5   |
| Aminoácidos e Peptídeos | 0,5               | 1,5   |
| Açúcares                | 2,7               | 7,5   |

Fonte: LIZARAZO (2012).

O processo de maltagem consiste em três etapas (Figura 3.9):

1. **Maceração:** A cevada é enviada para as tinas de molha onde permanece durante 24 a 48 h, à temperatura e umidade controladas, com objetivo de ativar a germinação. Sendo realizadas sucessivas trocas de água, até atingir o teor de



umidade adequado para iniciar a germinação. O tempo de maceração depende das características da semente e da capacidade de hidratação do grão (MALTIBÉRICA, 2009; DRAGONE, 2007).

2. **Germinação:** Após a maceração, a cevada é enviada para as caixas de germinação, onde permanece entre 16 a 24 h, à temperatura e umidade controladas. Estas caixas têm um fundo perfurado, a fim de permitir a circulação do ar. Nesta segunda etapa ocorrem mudanças físico-químicas e estruturais do grão, sendo formadas e ativadas as principais enzimas do malte (amilase, protease, glucanase, entre outras) (MALTIBÉRICA, 2009; DRAGONE, 2007).

3. **Secagem:** Tem como objetivo parar a germinação através da secagem do malte até teores de umidade de aproximadamente 4-5%, para que possa ser armazenado em boas condições. Este processo é feito em estufa, durante 30 a 48 horas, e carece de enormes cuidados para que as enzimas do malte sejam inativadas e não destruídas. Em seguida o malte desidratado é armazenado em silos durante 3 a 4 semanas para homogeneizar seu teor de umidade (MALTIBÉRICA, 2009; DRAGONE, 2007).



Figura 3.9: Etapas do processo de maltagem: 1 - Maceração; 2 - Caixa de Germinação; 3 - Secagem (Adaptado de MALTIBÉRICA, 2009).

### 3.8.6 O Resíduo do Processo de Maltagem

Segundo Dragone (2007), após o processo de maltagem, o malte de cevada é então moído e submetido a um processo de mosturação (adição de água com aquecimento controlado), com objetivo de promover a hidrólise enzimática dos constituintes do malte, principalmente do amido, que é convertido em açúcares fermentáveis (maltose e maltotriose) e não-fermentáveis (dextrinas). Em seguida, é realizada uma filtração. A fração líquida, o mosto, é utilizada como meio de fermentação para a produção de cerveja. A fração sólida é composta pelo bagaço do malte, como mostra a Figura 3.10.

No processo de maltagem os grãos de cevada são submetidos a rigorosos critérios de automação industrial, aliados a tecnologias e equipamentos de ponta para garantir elevados índices de qualidade e produtividade do malte. O mesmo ocorre no processo cervejeiro, para os grãos de malte. O material que não atender os padrões estabelecidos após o término de cada processo, é considerado resíduo, sendo encaminhados para outros fins. No processo da maltagem, o material residual é a cevada que não germinou e que não pode virar malte e neste trabalho foi utilizado para o estudo da ação inibidora do aço-carbono 1020 e denominado de *resíduo do processo de maltagem*, também doado pela Cooperativa Agrária.

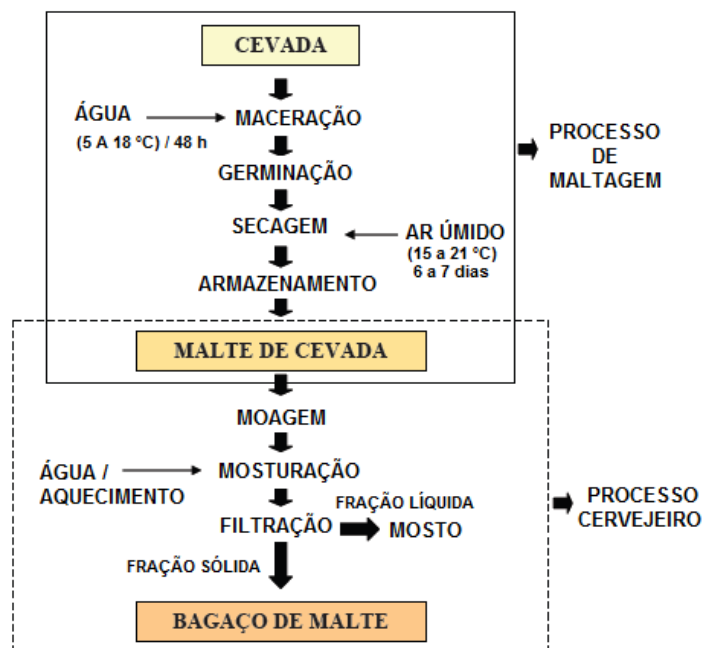


Figura 3.10: Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço do malte a partir da cevada natural (Adaptado de Dragone, 2007).

### 3.9 Cevada Torrada e Moída

No Brasil, além de fins cervejeiros, a produção do grão de cevada é utilizada na ração animal, alimentação humana, produção de medicamentos, produtos dietéticos, além de servir para infusão com grão torrado e moído em substituição ao café (NOVACK, 2010).

O processo de torra é um processo simples e rápido que utiliza calor por curtos períodos de tempo. Grãos torrados levam à formação das melanoidinas, que são polímeros hidrossolúveis com eficácia comprovada na inibição do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> (SOUZA, 2014; ARAÚJO, 2007).

A torrefação afeta de forma consistente a formação das melanoidinas. Quando moderada acentua esta característica, porém, feita de maneira intensa, exerce efeito negativo sobre a atividade antioxidante dos produtos submetidos a esse processamento (ARAÚJO, 2007).

A Tabela 3.3 mostra a composição química média dos grãos de cevada, cevada torrada e do malte. Comparativamente, observa-se que após a torra, os grãos de cevada sofrem uma redução significativa do teor de água e um ligeiro aumento do teor de hidratos de carbono, fibras e proteínas em relação à cevada em grão. O processo de maltagem não parece conduzir a grandes alterações, apresentando uma ligeira redução no teor em hidratos de carbono (OLIVEIRA, 2011).

**Tabela 3.3: Composição química média dos grãos de cevada em grão, cevada torrada e malte de cevada.**

| Compostos           | TEOR PERCENTUAL (g/100g) |                |       |
|---------------------|--------------------------|----------------|-------|
|                     | Cevada em Grão           | Cevada Torrada | Malte |
| Água                | 14                       | 3,0            | 7,0   |
| Hidratos de Carbono | 68                       | 71             | 64    |
| Proteínas           | 12                       | 13             | 14    |
| Fibras              | 5,0                      | 9,0            | 9,0   |
| Lipídeos            | 2,0                      | 2,1            | 2,3   |
| Cinzas              | 2,8                      | 2,9            | 2,5   |

**Fonte: DA ROCHA (2014).**

Em cereais, a moagem consiste na redução gradual do tamanho de grãos, que é formado pelo pericarpo, pela testa, hialina, aleurona e pelo germe. Contudo, a moagem não causa necessariamente a redução dos constituintes químicos do grão, devido ao germe e ao farelo normalmente não serem separados (NOVACK, 2010).

### 3.10 Métodos Gravimétricos

O ensaio gravimétrico, também conhecido como ensaio de perda de massa, quantifica a diferença de massa entre o corpo de prova antes e após o processo de corrosão em um determinado período (DE SOUZA, 2010).

Esta análise permite, por exemplo, estimar a vida de um equipamento, quando se conhece a taxa de corrosão de seu material em um determinado meio. As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. Porém, os valores de taxas de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada tais como, puntiforme, intergranular e transgranular (GENTIL, 2011).

Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão (GENTIL, 2011), que podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, tais como: mdd - miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia; mpy - milésimo de polegada de penetração por ano; ipy – polegada de penetração por ano e etc.

A partir das medidas da taxa de corrosão obtidas na ausência e presença de substâncias inibidoras, é possível calcular a eficiência de inibição do processo corrosivo de materiais metálicos, e avaliar os fatores que influenciam os resultados. Os ensaios gravimétricos com variação de temperatura permitem determinar a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) associada ao processo corrosivo, na ausência e presença dos inibidores, conforme mostra a Equação de Arrhenius (3.2):

$$\log W_{corr} = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log A \quad (3.2)$$

Onde:

$W_{corr}$  = taxa de corrosão;

$E_a$  = energia de ativação aparente;

R = constante universal dos gases ideais;

T = temperatura absoluta;

A = constante pré-exponencial.

### 3.11 Técnicas Eletroquímicas

#### 3.11.1 Potencial de Circuito Aberto ( $E_{CA}$ )

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão (WOLYNEC, 2013). É um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, e seu conhecimento fornece informações valiosas, tanto para técnicas de proteção contra a corrosão, como para investigações sobre os processos corrosivos (GONÇALVES E BODE, 2015). Como se trata de um potencial assumido pelo metal, basta proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto (WOLYNEC, 2013).

Uma aplicação possível da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica, como, por exemplo, o cromato que, quando adicionado a uma solução, dá origem à seguinte reação catódica:



cujo potencial de eletrodo padrão é de  $1,31 V_{\text{EHP}}$ . O efeito de um inibidor desse tipo está ilustrado na Figura 3.11.

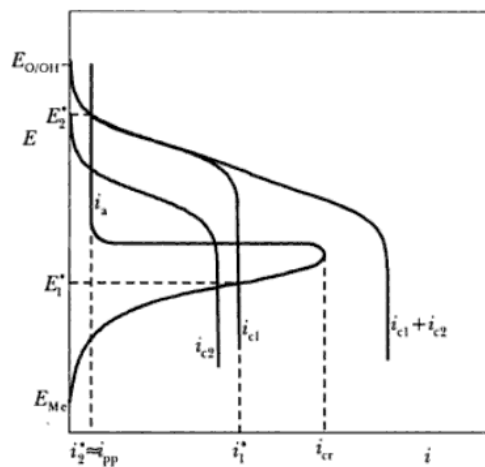


Figura 3.11: Efeito de inibidor que promove proteção anódica. A adição do inibidor provoca o aparecimento da curva catódica  $i_{c2}$  e desloca o potencial de corrosão de  $E_1^*$  (região ativa) para  $E_2^*$  (região passiva) (WOLYNEC, 2013).

Conforme se observa na Figura 3.11 a adição do inibidor provoca o aparecimento da curva catódica  $i_{c2}$  que, somada à curva catódica  $i_{c1}$  de redução do oxigênio, gera a curva catódica-soma  $i_{c1} + i_{c2}$ . A densidade de corrente dessa curva ultrapassa a  $i_{cr}$  e a intersecção com a curva anódica  $i_a$  ocorre na região passiva. Dessa forma, a taxa de corrosão diminui de  $i_1^*$  para  $i_2^*$ , e o potencial de corrosão se desloca de  $E_1^*$  (região ativa) para  $E_2^*$  (região passiva). Assim, o valor do potencial de corrosão é, neste caso, um indicativo preciso da eficácia do inibidor. Este inibidor deve ser adicionado em quantidade suficiente para viabilizar a ultrapassagem de  $i_{cr}$  (WOLYNEC, 2013).

### 3.11.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que permite distinguir os diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo-meio corrosivo (ROJAS, 2014), tais como:

1. Transferência de carga;
2. Adsorção de compostos;
3. Fenômenos de transporte de matéria entre outros.

Segundo Carvalho et al. (2006), esta técnica tem sido empregada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos, tais como os que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas e sistemas de corrosão.

A EIE apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua (WOLYNEC, 2013), dentre as quais, as principais são:

- Utilização de pequenos sinais que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A técnica consiste basicamente na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude, a um eletrodo inserido em um eletrólito. Compara-se então, a “perturbação” (aplicada) com a resposta (dada na forma senoidal de corrente elétrica alternada), pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão

e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou de frequência, utilizando um analisador de espectro ou um analisador de resposta em frequência, respectivamente (JOUKOSKI, 2003).

Os dados de EIE podem ser caracterizados em termos de um padrão de circuito equivalente, que podem ser compostos de elementos passivos (resistores, capacitores e indutores), onde cada um desses elementos representa diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica.

O circuito equivalente que simula o processo eletroquímico mais simples que ocorre na interface eletrodo-solução é apresentado na Figura 3.12. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância da dupla camada de um eletrodo de trabalho (ET) (BOCKRIS, 1923).

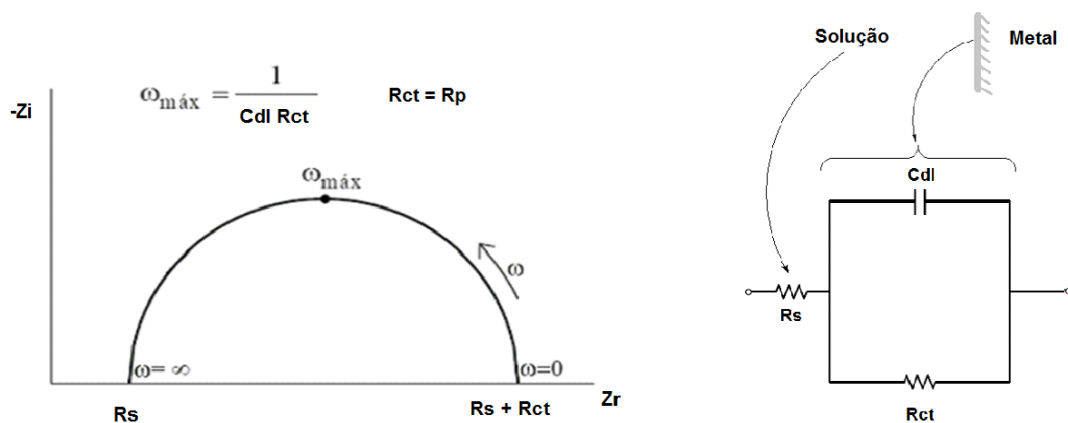


Figura 3.12: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples e sua representação do circuito equivalente da interface metal/solução em corrosão (Adaptado de Wolyneec, 2013).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico  $E(t)$  varia com o tempo  $t$  de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (3.3)$$

Onde  $A$  é a amplitude do sinal de potencial elétrico e  $\omega$  é a frequência angular expressa em radianos por segundo, dada por  $2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência de oscilação do sinal expressa em Hertz (Hz).

A resposta da corrente  $I(t)$  a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sen (\omega t + \phi) \quad (3.4)$$

Onde  $B$  é a amplitude do sinal de corrente e  $\phi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como

ângulo de fase. A relação entre o potencial  $E(t)$  e a corrente  $I(t)$  pode ser expressa pela equação:

$$E(t) = Z I(t) \quad (3.5)$$

Onde  $Z$  é a impedância do eletrodo.

A impedância ( $Z$ ), por ser um vetor, possui um módulo  $|Z|$  e um ângulo de fase  $\phi$ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real ( $Z_r$ ) e de sua componente imaginária ( $Z_i$ ) como:

$$Z = Z_r + j Z_i \quad (3.6)$$

Onde:  $j^2 = -1$  (WOLYNEC, 2013).

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser conseguidas através de representações gráficas, tais como o Diagrama de *Nyquist*, que é formado plotando os valores experimentais das componentes  $Z_r$  e  $Z_i$  de um sistema eletroquímico, num gráfico de  $-Z_i$  em função de  $Z_r$  (Figura 3.12).

Em um processo eletroquímico simples, como o da Figura 3.12, há somente uma constante de tempo de transferência de carga, representada por um único arco capacitivo. Desta forma, o valor da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) coincide com o valor de  $R_p$  (WOLYNEC, 2013). Contudo, sistemas mais complexos apresentam circuitos com diferentes configurações.

Verifica-se pela Figura 3.12 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução ( $R_s$ ) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e transferência de carga ( $R_s+R_{ct}$ ).

Os valores de capacitâncias são calculados através da fórmula:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f R_{ct}} \quad (3.7)$$

Onde:

$C_{dl}$  = capacitância da dupla camada elétrica;

$f$  = frequência de oscilação do sinal;

$R_{ct}$  = resistência de transferência de carga.



### 3.11.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

A polarização é um método onde se utiliza o metal, como eletrodo de trabalho (ET) e o meio como eletrólito, cuja interação se deseja investigar. Além do eletrodo de trabalho, outros dois eletrodos são utilizados: o eletrodo de referência (ER) e o contra-eletrodo (CE). No ensaio, medem-se os valores de corrente em função do potencial aplicado ( $I=f(E)$ ) ou do potencial em função dos valores de corrente ( $E=f(I)$ ), podendo ser representados graficamente e se obter as curvas de polarização do sistema em estudo (GENTIL, 2011).

No método potenciodinâmico, as curvas de polarização são obtidas variando-se continuamente o potencial de eletrodo  $E$ , por meio da aplicação de sobretenções( $\eta$ ) em relação ao  $E_{CA}$ , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização neste metal, e registrando a variação de  $\Delta i$ , que também varia de uma forma contínua (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2013).

O controle apropriado do potencial de eletrodo é feito com o auxílio de um potenciostato, por meio do qual é possível, impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência e medir a corrente de resposta e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador (AQUINO, 2006).

Quando o sistema está sob controle de transferência de carga, o método mais usado na análise das curvas de polarização é o método da extrapolação de Tafel (ARAÚJO, 2010), que fornece parâmetros como: coeficientes catódicos ( $\beta_c$ ), coeficientes anódicos ( $\beta_a$ ), bem como, o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e as densidades de corrente de corrosão (neste trabalho  $i_{corr} = j_{corr}$ ). A representação gráfica da lei de Tafel é mostrada na figura 3.13. (GENTIL, 2011):

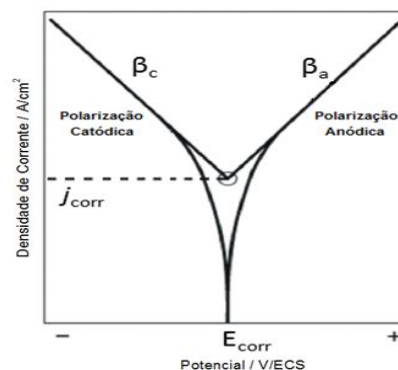


Figura 3.13: Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação de  $j_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e das constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) (Adaptado de Wolyneec, 2013).

### 3.12 Análise Quantitativa de Fenóis Totais

Os compostos fenólicos estão entre as substâncias com atividade biológica mais estudada em alimentos. Possuem no mínimo um anel aromático em sua estrutura, com uma ou mais hidroxilas como grupos funcionais. Abrangem cerca de 8000 compostos com diferentes estruturas químicas (MELO, 2010).

As substâncias fenólicas se localizam no pericarpo, camada de aleurona e em quantidades reduzidas na casca. Elas constituem cerca de 0,1 a 0,3% m/m da composição da cevada (PORTO, 2011).

Segundo Rosa et al. (2007), os compostos fenólicos são os fitoquímicos mais abundantes e entre eles inclui-se: ácido ferúlico, ácido vanílico, ácido cumárico, ácido protocateico e ácido caféico. E em cereais, pode variar de 20 a 130 mg EAG/100 g de amostra (KÄHKÖNEN, 1999).

A quantificação dos compostos fenólicos totais pela metodologia que emprega o reagente de Folin-Ciocalteu baseia-se na redução dos ácidos fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) e fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), presentes no reagente de Folin-Ciocalteu, pelos compostos fenólicos presentes na amostra a óxido de tungstênio ( $W_8O_{23}$ ) e óxido de molibdênio ( $Mo_8O_{23}$ ) em meio alcalino. Estes óxidos formados apresentam coloração azulada, sendo possível a sua quantificação pela absorvância da solução na região do visível (740 nm). Através da curva analítica de ácido gálico é possível correlacionar a intensidade da cor com a concentração de fenóis presentes na amostra, sendo o resultado expresso em equivalente de ácido gálico (EAG) por massa da amostra (DA ROCHA, 2014).

Pesquisas mostram que alguns produtos naturais podem atuar como inibidores de corrosão de metais, devido à formação de um filme protetor formado pela adsorção de moléculas presentes nesses extratos, e consideram os compostos fenólicos como os responsáveis por esse fenômeno (TORRES et al, 2011).

A quantificação de fenóis totais é uma metodologia muito importante para o estudo dos inibidores de corrosão, pois corrobora com outros ensaios para se determinar o componente químico inibidor. Segundo Torres (2008) para poder, de fato afirmar que os compostos fenólicos são os inibidores, é necessário um estudo mais aprofundado, utilizando-se técnicas de cromatografia, capazes de isolar as substâncias desses extratos. Uma vez isolados, é possível realizar testes comparativos com cada componente e assim determinar a substância inibidora.

### 3.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura surgiu comercialmente em 1965 e desde então se tornou indispensável em muitos tipos de pesquisa biológica, contribuindo para a classificação e taxonomia de insetos e fungos, estudo da morfologia de grãos de pólen e em pesquisas de superfícies de diversas estruturas de plantas e animais (GROSS et al., 2014). Sua utilização é também comum em odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (DEDAVID et al., 2007). É um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação (MALISKA, 2013).

A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Outra característica importante do microscópio eletrônico de varredura é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (DEDAVID et al., 2007).

O instrumento tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão (MALISKA, 2013).

No campo da eletroquímica, a MEV é uma técnica que tem sido muito utilizada para a análise da superfície de metais que foram submersos em soluções corrosivas, e em soluções com extratos que inibem a corrosão, com o objetivo de verificar por comparação se houve proteção da área superficial do corpo de prova, através da adsorção de compostos orgânicos na superfície do metal (RAJA e SETHURAMAN, 2008; KAMAL e SETHURAMAN, 2012; TORRES et al, 2011; PEREIRA, 2012; SOUZA, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Ensaaios

A ação inibidora dos extratos em estudo foi investigada na ausência e presença dos inibidores por meio dos seguintes ensaios:

1. **Ensaaios gravimétricos:** variando tempo, temperatura e concentração;
2. **Ensaaios eletroquímicos:** determinação do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ), ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica;
3. **Análise de Superfície:** ensaio utilizando a Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
4. **Análise Quantitativa de Fenóis Totais:** ensaio utilizando a Técnica de Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Visível.

### 4.2 Equipamentos

1. Balança analítica (Bioprecisa – FA2104N);
2. Liofilizador (Liotop – L101);
3. Politriz (Arotec – Aropol 2V);
4. Banho com sistema de aquecimento (Nova Ética);
5. Paquímetro digital (LEE TOOLS – 150 mm);
6. Eletrodo de calomelano saturado (Analyser – 3A41);
7. Potenciostato (Autolab – PGSTAT 128N);
8. Microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JSM - 6460LV);
9. Espectrofotômetro (Perkin Elmer - Lambda XLS+).

### 4.3 Corpo de prova

Para todos os ensaios foram utilizados como corpo de prova uma liga de aço-carbono AISI 1020 (obtidas comercialmente), constituída basicamente por 99 % m/m de Ferro; 0,18 % m/m de Carbono; 0,30 % m/m de Manganês; 0,04 % m/m de Fósforo e 0,05 % m/m de Enxofre.

#### 4.4 Meio Corrosivo

Foram utilizados em todos os ensaios, soluções de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de ácido clorídrico 37% (Merck Co) e água bidestilada.

#### 4.5 Extratos Inibidores

Foram utilizados como inibidores, extratos aquosos liofilizados:

- de dois resíduos cedidos pela Indústria de Malte (Cooperativa Agrária Agroindustrial), localizada em Guarapuava-PR:
  1. Resíduo do Beneficiamento do grão de cevada;
  2. Resíduo do Processo de maltagem.
- de dois materiais comerciais:
  1. Cevada em grão: adquirido na loja de alimentos naturais, *Gusto Sano*, localizada em Venda Nova do Imigrante – ES;
  2. Cevada torrada e moída: adquirido na empresa *Arma Zen*, fornecedora de produtos integrais e orgânicos, localizada em São Cristóvão – RJ.

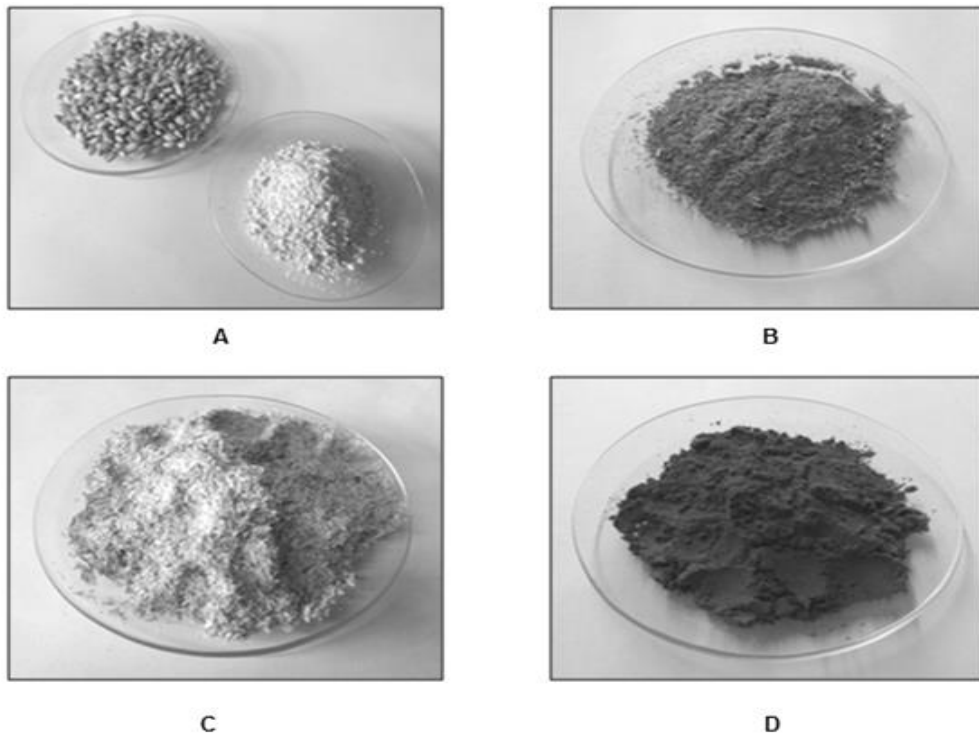


Figura 4.1: Materiais utilizados para obtenção dos extratos (A – Cevada em grão e cevada em grão triturada; B – Resíduo de processo de maltagem; C – Resíduo do beneficiamento do grão de cevada; D – Cevada torrada e moída).

#### 4.5.1 Obtenção dos Extratos

Um volume de 200 mL de água bidestilada previamente fervida (100 °C) foi adicionado a um béquer contendo 20 g de cevada em grão triturada, deixando-se em infusão por uma hora e agitando-se esporadicamente. Após a extração, foi feita uma filtração simples em algodão. O filtrado obtido foi armazenado em um freezer a -4 °C e ao atingir o congelamento foi colocado em um liofilizador até a completa remoção de água. Após seco, foi novamente armazenado no freezer. O mesmo procedimento foi realizado com a cevada moída e torrada e com os resíduos (processo de maltagem e beneficiamento do grão de cevada).



Figura 4.2: Liofilizador utilizado na obtenção dos extratos.

#### 4.6 Ensaio gravimétricos

##### 4.6.1 Preparo dos corpos de prova

Foram confeccionados corpos de prova de aço-carbono 1020 com área de aproximadamente 14 cm<sup>2</sup> (Figura 4.3). Estes foram lixados com lixa d'água de carbeto de silício de 100 mesh de granulometria em uma politriz e tratados com jatos de micro esferas de vidro em uma máquina jateadora. As placas foram identificadas numericamente e suas dimensões foram medidas utilizando um paquímetro digital.



Figura 4.3: Corpos de prova de aço-carbono 1020.

#### 4.6.2 Ensaio gravimétrico variando tempo e concentração

A massa inicial dos corpos de prova foi determinada em balança analítica com quatro casas decimais de precisão. Em seguida foram submersos em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com e sem extrato, variando a concentração do extrato em 100, 200, 300, 400 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, e tempo de ensaio em 2, 6 e 24 h. Foram utilizados dois corpos de prova em cada meio e ao final de cada ensaio, para se determinar a massa final, os corpos de prova foram lavados com água bidestilada e acetona, secos ao ar e novamente pesados.

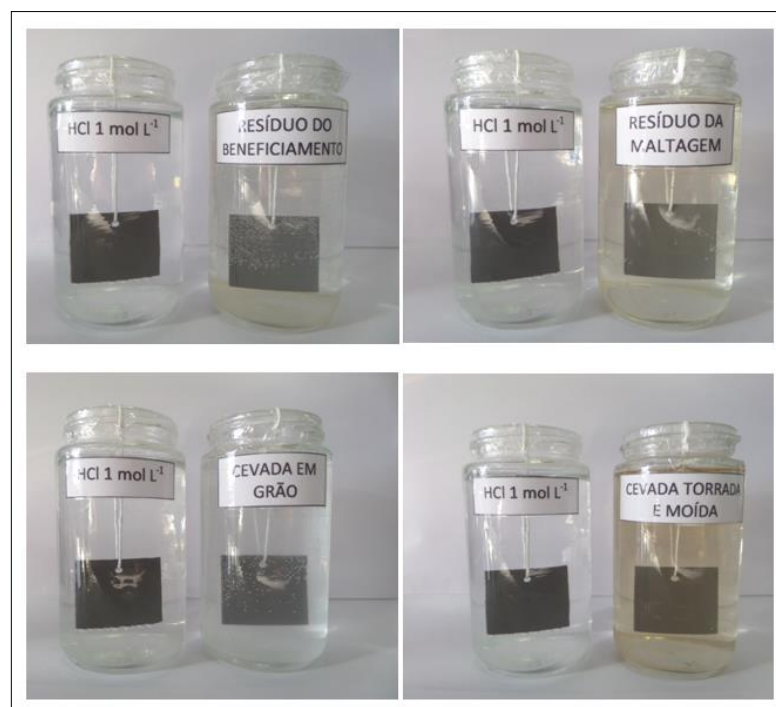


Figura 4.4: Corpos de prova submersos durante 6 h em solução sem extrato (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) e com os extratos inibidores na concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.6.3 Ensaio gravimétrico variando a temperatura

A massa inicial dos corpos de prova foi determinada em balança analítica com quatro casas decimais de precisão. Em seguida foram submersos por um período de 4 h na presença e ausência de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos, a diferentes temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. Foram utilizados três corpos de prova em cada meio, que foram inseridos em um banho com sistema de aquecimento com ajuste de temperatura. Ao final de cada ensaio, para se determinar a massa final, os corpos de prova foram lavados com água bidestilada e acetona, secas ao ar e novamente pesados.



**Figura 4.5: Banhos com sistema de aquecimento, utilizados nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura ( $400 \text{ mg L}^{-1}$  – 4 h de imersão).**

Todos os ensaios de perda de massa foram realizados em triplicata e a diferença entre os resultados obtidos não passaram de 3%, indicando uma boa reprodutibilidade. A média dos valores das triplicatas foi utilizada para o processamento dos dados.

A partir dos dados obtidos, foi possível calcular para cada condição e para cada extrato, a perda de massa ( $\Delta m$ ):

$$\Delta m = | m_f - m_i | \quad (4.1)$$

Onde:

$m_f$  = massa do corpo de prova após o tempo de imersão em solução;

$m_i$  = massa do corpo de prova antes da sua imersão.



A taxa de corrosão ( $W$ ) em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$W = \frac{\Delta m}{A_{cp} \times t} \quad (4.2)$$

Onde:

$\Delta m$  = perda de massa;

$A_{cp}$  = área do corpo de prova;

$t$  = tempo de imersão.

A eficiência de inibição ( $EI\%$ ) foi então calculada utilizando os valores de  $W$  determinados na ausência e presença dos extratos, conforme a seguinte equação:

$$EI\% = \left( \frac{W_0 - W}{W} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Onde:

$W_0$  = taxas de corrosão do aço-carbono ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) na ausência (branco) do extrato;

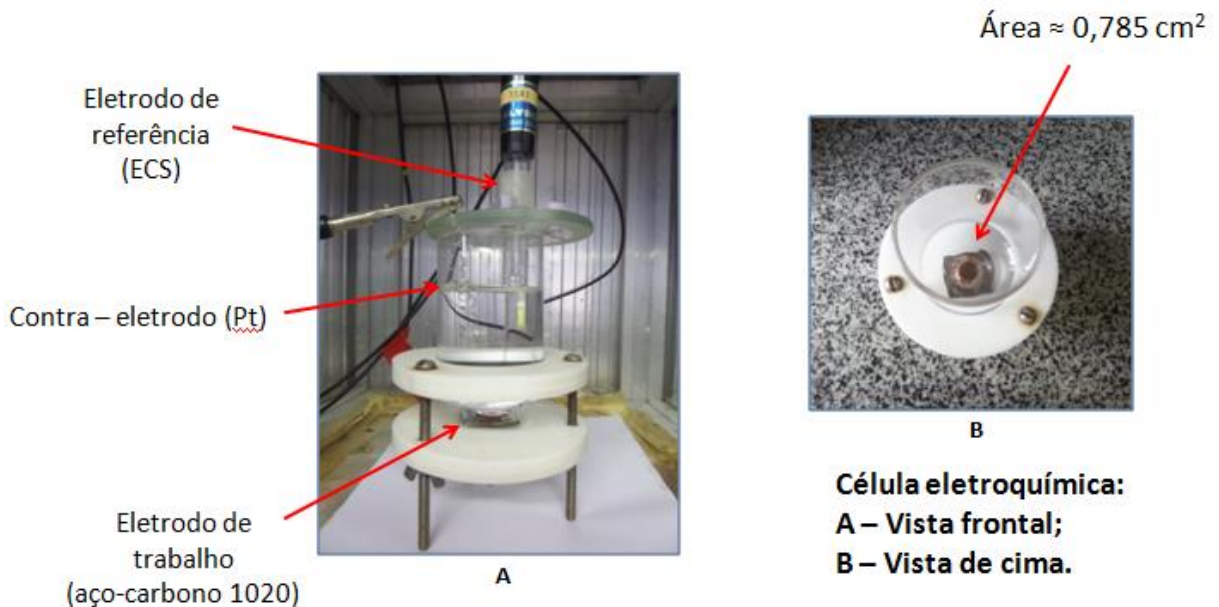
$W$  = taxas de corrosão do aço-carbono ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) na presença do extrato.

Com os dados obtidos nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, foi possível determinar a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) associada ao processo de corrosão do aço-carbono em solução aquosa de  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos em estudo, por meio da construção do gráfico referente à expressão de Arrhenius (Equação 3.2 – página 50).

## 4.7 Ensaios eletroquímicos

Para cada ensaio foi utilizado um corpo de prova de aço-carbono 1020 com área de aproximadamente  $0,785 \text{ cm}^2$ . Estes foram lixados com lixa d'água de carbeto do silício (100, 320, 600 e 1200 mesh de granulometria) em uma politriz, até o polimento uniforme da superfície. Após esse procedimento, o corpo de prova foi lavado com água bidestilada e acetona, seco e colocado em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos:

1. O aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (ET);
2. O eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência (ER);
3. Um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo (CE).



**Figura 4.6: Célula eletroquímica de três eletrodos.**

Este conjunto foi inserido em uma gaiola de Faraday e conectado a um potenciostato acoplado a um computador controlado pelos programas para a produção de curvas de polarização – *GPES* (General Purpose Electrochemical System) e diagramas de impedância eletroquímica – *FRA* (Frequency Response Analyse), (versão 4.9) da Eco-Chemie (Holanda). As análises foram realizadas em solução de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  com e sem extrato, variando a concentração em 100, 200, 400 e  $800 \text{ mg L}^{-1}$ . No *GPES* foram realizadas a medida do potencial de circuito aberto com 4000 s para estabilização, e a curva de polarização com velocidade de

varredura igual a 1 mV s<sup>-1</sup>, de -300 mV a +300 mV em relação ao potencial de circuito aberto (E<sub>CA</sub>). No FRA foram realizadas as medidas de impedância eletroquímica no potencial de corrosão, com regulação potencioestática com amplitude de perturbação igual a 10 mV e com faixa de frequência de 10 kHz – 10 mHz, com 10 pontos/década.

#### 4.7.1 Cálculos Realizados nos Ensaio Eletroquímicos

Para os ensaios de:

- **Espectrometria de Impedância Eletroquímica:**

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir da resistência de transferência de carga (R<sub>ct</sub>):

$$EI\% = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

R<sub>ct,0</sub> = resistência de transferência de carga na ausência de inibidor;

R<sub>ct</sub> = resistência de transferência de carga na presença do inibidor.

E a os valores de capacitâncias foram calculados através da Equação 3.7 (página 54).

O grau de recobrimento (θ) foi determinado a partir dos valores de resistência de transferência de carga (R<sub>ct</sub>) obtidos nos ensaios de EIE, utilizando a seguinte fórmula:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \quad (4.5)$$

Onde:

R<sub>ct,0</sub> = resistência de transferência de carga na ausência de inibidor;

R<sub>ct</sub> = resistência de transferência de carga na presença do inibidor.

O gráfico da isoterma de Langmuir (C versus C/θ) foi plotado utilizando os valores de θ calculados utilizando a Equação (4.5). Com o gráfico foi possível obter o coeficiente de correlação linear (r) e coeficiente angular para descrever a relação entre o grau de recobrimento da superfície metálica pelo inibidor (θ) e a sua concentração (C) na solução, e desse modo, descrever os sistemas em estudo.

- **Obtenção de Curvas de Polarização:**

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir das densidades de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtidas através da extrapolação das retas de Tafel.

$$EI\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad (4.6)$$

Onde:

$j_{corr,0}$  = densidade da corrente de corrosão na ausência do inibidor;

$j_{corr}$  = densidade da corrente de corrosão na presença de inibidor.



**Figura 4.7: Potenciostato acoplado a uma gaiola de Faraday (contendo uma célula eletroquímica de três eletrodos) e a um microcomputador.**

#### 4.8 Análise quantitativa de Fenóis Totais

Os fenóis totais presentes nos extratos foram quantificados pelo método colorimétrico Folin-Ciocalteu. Neste ensaio foram preparadas soluções padrões de ácido gálico nas concentrações de 10, 40, 70, 100 e 130  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e soluções na concentração de 2500  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para cada extrato. As soluções padrões e as amostras foram transferidas para tubos de ensaio, onde foram adicionados água Milli-Q e reagente de Folin, seguido por homogeneização em Vortex. Ao conteúdo dos tubos foram adicionados 300  $\mu\text{L}$  de carbonato de sódio a 20% e novamente homogeneizado. Os tubos foram colocados em banho-maria a 40 °C por 30 minutos. Após esse tempo, foram realizadas as leituras das absorvâncias dos padrões e das amostras em espectrofotômetro a 765 nm. Com os dados obtidos, foi possível construir um gráfico da absorvância *versus* concentração de ácido gálico e a partir da curva analítica, quantificar a concentração de fenóis totais nas amostras por meio da média das leituras das absorvâncias obtidas de cada extrato.

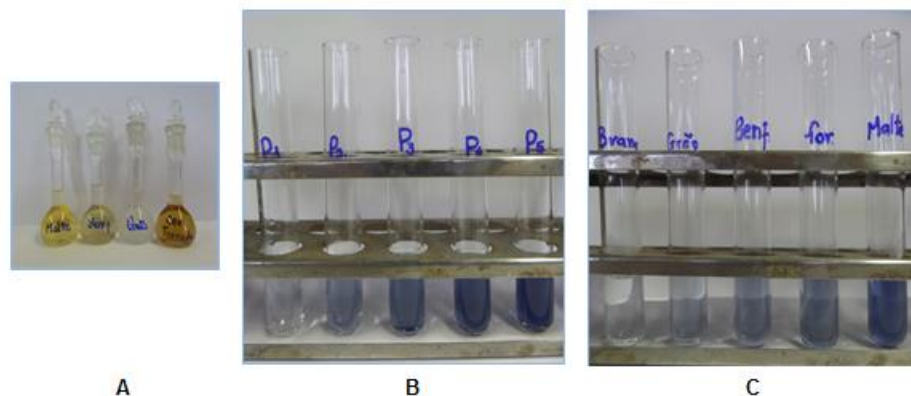


Figura 4.8: A – Amostras em balões de 10 mL ( $2500 \mu\text{g mL}^{-1}$  de extratos do resíduo do processo de maltagem, resíduo do beneficiamento do grão de cevada, cevada em grão e cevada torrada e moída); B – Padrões com reagente Folin; C – Amostras com reagente Folin.



Figura 4.9: Espectrofotômetro e cubetas para medidas de absorvância.

#### 4.9 Análise morfológica da superfície do aço-carbono

Neste ensaio foram utilizados 5 corpos de prova de aço-carbono 1020 com aproximadamente 14 cm<sup>2</sup>. Estes foram lixados com lixa d'água de carbeto de silício de 100, 320, 600 e 1200 mesh de granulometria em uma politriz. Uma placa foi submersa por 2 h em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e as demais em soluções de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> contendo 400 mg L<sup>-1</sup> de extrato (Figura 4.10). Após este tempo, cada placa foi lavada com água bidestilada e acetona, secas ao ar, embrulhadas em papel e identificadas numericamente. Em seguida, foram armazenadas em um dessecador e encaminhadas imediatamente para o Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, para a realização da análise morfológica da superfície do aço-carbono em microscópio eletrônico de varredura, com imagens de alta resolução, ampliadas 2000x.



Figura 4.10: Corpos de prova submersos durante 2 h em solução sem extrato (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) e com os extratos inibidores na concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>.

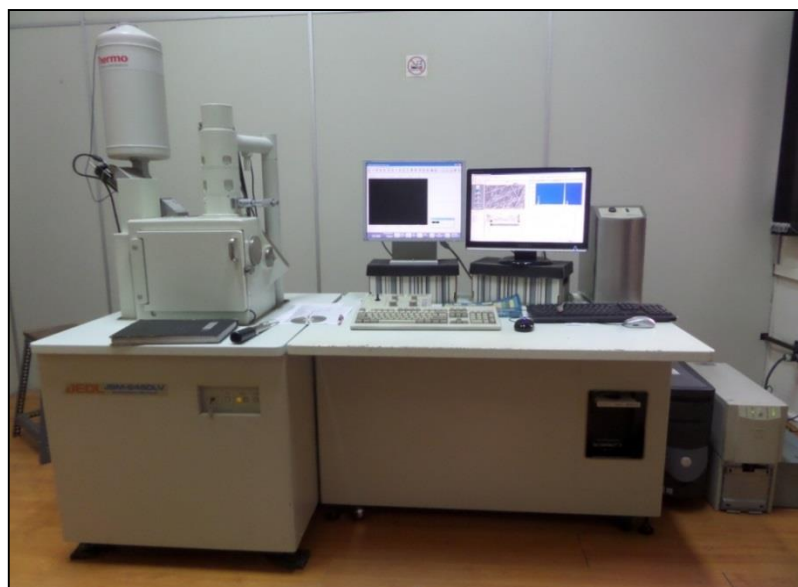


Figura 4.11: Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL modelo JSM - 6460LV do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RESÍDUOS: Beneficiamento do Grão de Cevada e Processo de Maltagem

#### 5.1.1 Ensaio Gravimétricos

##### 5.1.1.1 Ensaio gravimétricos variando tempo e concentração na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e da eficiência de inibição em porcentagem (%), obtidos nos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 após 2, 6 e 24 h de imersão em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença dos extratos aquosos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram que a adição dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do malte macerado faz diminuir a taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido e esta diminuição aumenta com o tempo de imersão. Para o resíduo do beneficiamento do grão de cevada, no ensaio com tempo de imersão de 2 h, na ausência de inibidor a média da taxa de corrosão foi de  $2,990 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de extrato diminuiu para  $1,191 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e na presença de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  diminuiu ainda mais para  $5,639 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , levando a valores de eficiência de inibição de 60,2% e 81,1%, respectivamente. Para o processo de maltagem, na ausência de inibidor a média da taxa de corrosão foi de  $2,319 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de extrato diminuiu para  $6,470 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e na presença de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi para  $4,050 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , levando a valores de eficiência de inibição de 72,1% e 82,5% respectivamente.

Para 24 h de imersão, a taxa de corrosão obtida na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do extrato do resíduo do beneficiamento do grão de cevada foi de  $1,810 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , bem menor do que  $1,191 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  obtido após 2 h de imersão. O mesmo ocorreu com a presença do extrato do resíduo do processo de maltagem, de  $6,470 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , após 2 h de imersão, para  $1,323 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$

após 24 h de imersão. O valor de eficiência de inibição, portanto, aumentou com o tempo, foi de 81,1% para 94,2% a presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> do extrato do resíduo do beneficiamento do grão de cevada e de 82,5% para 94,4% na presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> do extrato do resíduo do processamento de maltagem.

**Tabela 5.1: Taxa de corrosão média em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, variando o tempo em 2, 6 e 24 h, para diferentes concentrações dos extratos: 100, 200, 300, 400 e 1000 mg L<sup>-1</sup>.**

| Tempo de Imersão (h) | Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA            |                                          |      | RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM                        |                                          |      |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|
|                      |                                    | Média $W_{corr}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | DP (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | EI % | Média $W_{corr}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | DP (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | EI % |
|                      | 0                                  | 2,990x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,849x10 <sup>-4</sup>                   | -    | 2,319x10 <sup>-3</sup>                                 | 6,852x10 <sup>-5</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 1,191x10 <sup>-3</sup>                                 | 8,701x10 <sup>-5</sup>                   | 60,2 | 6,470x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,587x10 <sup>-5</sup>                   | 72,1 |
|                      | 200                                | 1,042x10 <sup>-3</sup>                                 | 4,024x10 <sup>-5</sup>                   | 65,2 | 5,674x10 <sup>-4</sup>                                 | 3,300x10 <sup>-5</sup>                   | 75,5 |
|                      | 300                                | 8,483x10 <sup>-4</sup>                                 | 7,875x10 <sup>-5</sup>                   | 71,6 | 5,506x10 <sup>-4</sup>                                 | 3,579x10 <sup>-5</sup>                   | 76,3 |
|                      | 400                                | 8,216x10 <sup>-4</sup>                                 | 7,166x10 <sup>-5</sup>                   | 72,5 | 5,143x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,359x10 <sup>-5</sup>                   | 77,8 |
|                      | 1000                               | 5,639x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,503x10 <sup>-5</sup>                   | 81,1 | 4,050x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,318x10 <sup>-5</sup>                   | 82,5 |
| 6                    | 0                                  | 2,037x10 <sup>-3</sup>                                 | 4,412x10 <sup>-4</sup>                   | -    | 1,917x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,076x10 <sup>-4</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 5,507x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,150x10 <sup>-4</sup>                   | 73,0 | 4,061x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,820x10 <sup>-5</sup>                   | 78,8 |
|                      | 200                                | 4,221x10 <sup>-4</sup>                                 | 9,986x10 <sup>-5</sup>                   | 79,3 | 3,271x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,974x10 <sup>-5</sup>                   | 82,9 |
|                      | 300                                | 3,945x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,096x10 <sup>-4</sup>                   | 80,6 | 3,046x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,959x10 <sup>-5</sup>                   | 84,1 |
|                      | 400                                | 3,638x10 <sup>-4</sup>                                 | 7,722x10 <sup>-5</sup>                   | 82,1 | 2,968x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,050x10 <sup>-5</sup>                   | 84,5 |
|                      | 1000                               | 3,036x10 <sup>-4</sup>                                 | 4,874x10 <sup>-5</sup>                   | 85,1 | 2,630x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,126x10 <sup>-6</sup>                   | 86,3 |
| 24                   | 0                                  | 1,692x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,010x10 <sup>-4</sup>                   | -    | 1,586x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,026x10 <sup>-4</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 1,810x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,645x10 <sup>-5</sup>                   | 89,3 | 1,323x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,084x10 <sup>-5</sup>                   | 91,7 |
|                      | 200                                | 1,442x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,615x10 <sup>-5</sup>                   | 91,5 | 1,092x10 <sup>-4</sup>                                 | 5,879x10 <sup>-6</sup>                   | 93,1 |
|                      | 300                                | 1,261x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,937x10 <sup>-5</sup>                   | 92,5 | 1,007x10 <sup>-4</sup>                                 | 6,209x10 <sup>-6</sup>                   | 93,7 |
|                      | 400                                | 1,122x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,811x10 <sup>-5</sup>                   | 93,4 | 9,490x10 <sup>-5</sup>                                 | 6,674x10 <sup>-6</sup>                   | 94,0 |
|                      | 1000                               | 9,846x10 <sup>-5</sup>                                 | 1,671x10 <sup>-5</sup>                   | 94,2 | 8,804x10 <sup>-5</sup>                                 | 4,313x10 <sup>-6</sup>                   | 94,4 |

Média  $W_{corr}$  - média da taxa de corrosão em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).



### 5.1.1.2 Ensaio gravimétricos variando a temperatura na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e da eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 após 4 h de imersão na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, a diferentes temperaturas de 25, 35, 45 e  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se um aumento da taxa de corrosão tanto na ausência como na presença dos extratos e aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura para ambos os extratos.

**Tabela 5.2: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 4 h de imersão na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, a diferentes temperaturas.**

| TEMPERATURA<br>( $^\circ\text{C}$ ) | RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA                     |                                            |                                                                 |                                            |         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------|
|                                     | BRANCO                                                          |                                            | EXTRATO                                                         |                                            |         |
|                                     | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI<br>% |
| 25                                  | $2,359 \times 10^{-3}$                                          | $3,645 \times 10^{-4}$                     | $4,751 \times 10^{-4}$                                          | $6,792 \times 10^{-5}$                     | 79,9    |
| 35                                  | $4,038 \times 10^{-3}$                                          | $2,297 \times 10^{-4}$                     | $6,679 \times 10^{-4}$                                          | $5,256 \times 10^{-5}$                     | 83,5    |
| 45                                  | $6,539 \times 10^{-3}$                                          | $3,681 \times 10^{-4}$                     | $8,273 \times 10^{-4}$                                          | $9,998 \times 10^{-5}$                     | 87,3    |
| 55                                  | $9,789 \times 10^{-3}$                                          | $3,047 \times 10^{-4}$                     | $1,188 \times 10^{-3}$                                          | $9,363 \times 10^{-5}$                     | 87,9    |

| TEMPERATURA<br>( $^\circ\text{C}$ ) | RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM                                 |                                            |                                                                 |                                            |         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------|
|                                     | BRANCO                                                          |                                            | EXTRATO                                                         |                                            |         |
|                                     | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI<br>% |
| 25                                  | $2,864 \times 10^{-3}$                                          | $1,866 \times 10^{-4}$                     | $5,472 \times 10^{-4}$                                          | $7,653 \times 10^{-5}$                     | 80,9    |
| 35                                  | $4,484 \times 10^{-3}$                                          | $7,767 \times 10^{-5}$                     | $8,028 \times 10^{-4}$                                          | $1,951 \times 10^{-5}$                     | 82,1    |
| 45                                  | $7,149 \times 10^{-3}$                                          | $2,723 \times 10^{-4}$                     | $1,166 \times 10^{-3}$                                          | $2,545 \times 10^{-5}$                     | 83,7    |
| 55                                  | $1,074 \times 10^{-2}$                                          | $2,267 \times 10^{-4}$                     | $1,609 \times 10^{-3}$                                          | $3,953 \times 10^{-5}$                     | 85,0    |

Média  $W_{\text{corr}}$  - média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).

A Figura 5.1 mostra os gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem.

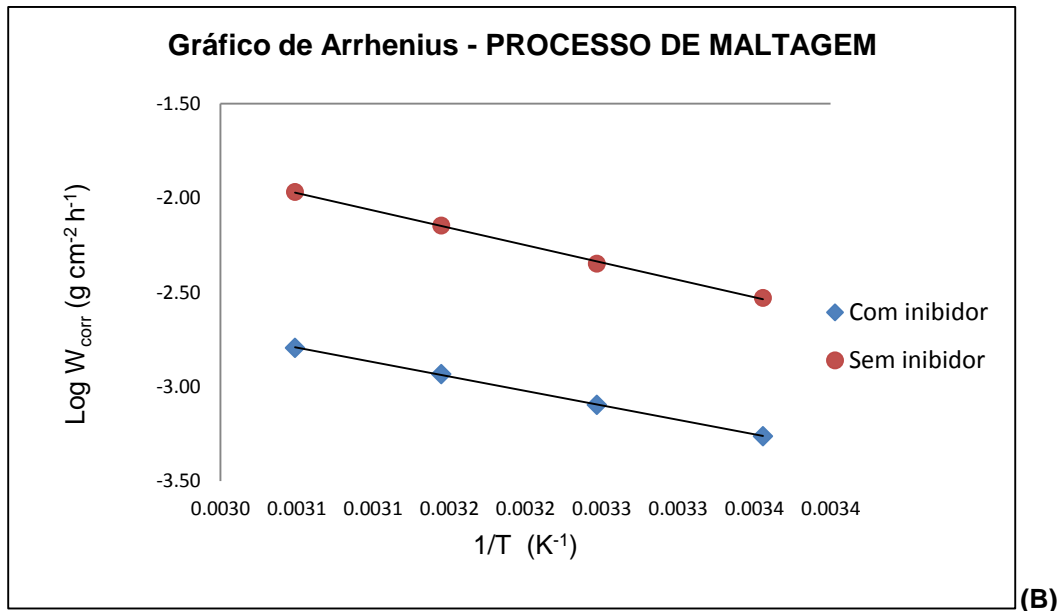
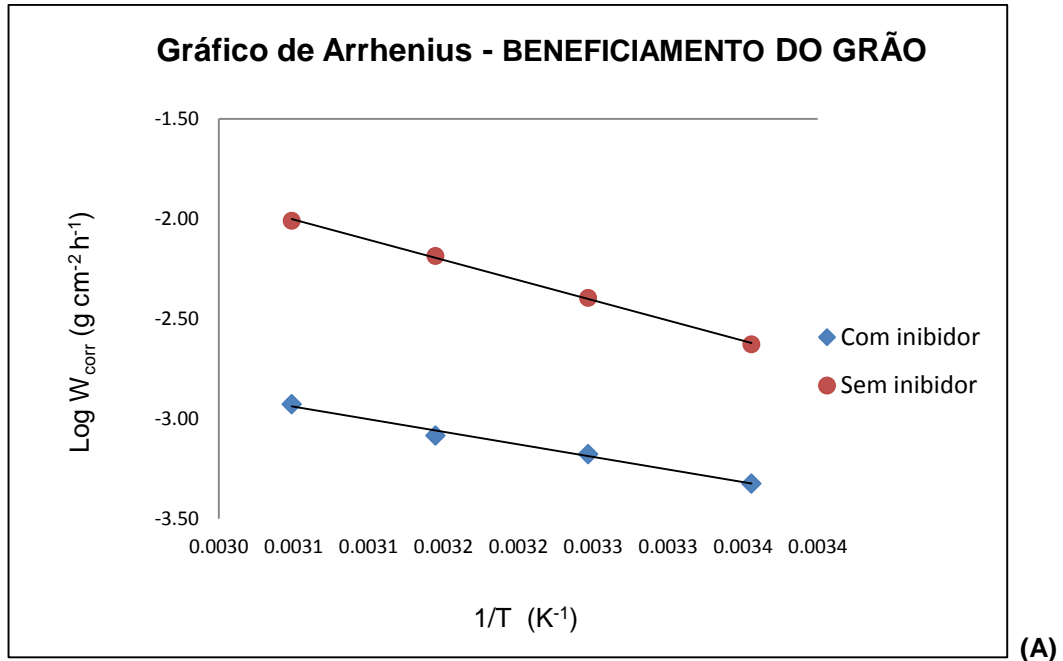


Figura 5.1: Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

A partir dos gráficos da Figura 5.1 foram obtidos os dados apresentados na Tabela 5.3. O cálculo da energia de ativação aparente ( $E_a$ ) associada ao processo de corrosão foi realizado igualando o coeficiente angular da reta de Arrhenius com  $-E_a/2,303R$ , onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais (Equação 3.2 – página 50). Foi observada diminuição nos valores da energia de ativação aparente na presença de ambos os extratos com relação ao meio sem inibidor.

Para o resíduo do beneficiamento do grão de cevada a energia de ativação aparente foi de  $24,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que na ausência do extrato foi de  $38,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para o extrato do resíduo do processo de maltagem o valor da  $E_a$  foi de  $29,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que na ausência foi de  $35,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este comportamento, que inclui a diminuição da  $E_a$  na presença do inibidor e o aumento da eficiência de inibição com a temperatura (Tabela 5.2), caracteriza um mecanismo de adsorção química de substâncias presentes nos extratos sobre a superfície metálica.

**Tabela 5.3: Coeficiente angular (A), coeficiente linear (B) e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.**

| Resíduo                                 | Coeficiente angular (A) |              | Coeficiente linear (B) |              | Coeficiente de correlação linear (r) |              |
|-----------------------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
|                                         | Sem inibidor            | Com inibidor | Sem inibidor           | Com inibidor | Sem inibidor                         | Com inibidor |
| <b>Beneficiamento do grão de cevada</b> | -2019                   | -1256        | 4,155                  | 0,8922       | 0,9994                               | 0,9948       |
| <b>Processo de maltagem</b>             | -1840                   | -1533        | 3,638                  | 1,882        | 0,9994                               | 0,9998       |

## 5.1.2 Ensaios Eletroquímicos

### 5.1.2.1 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem

A Figura 5.2 apresenta os diagramas de Nyquist para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L<sup>-1</sup>.

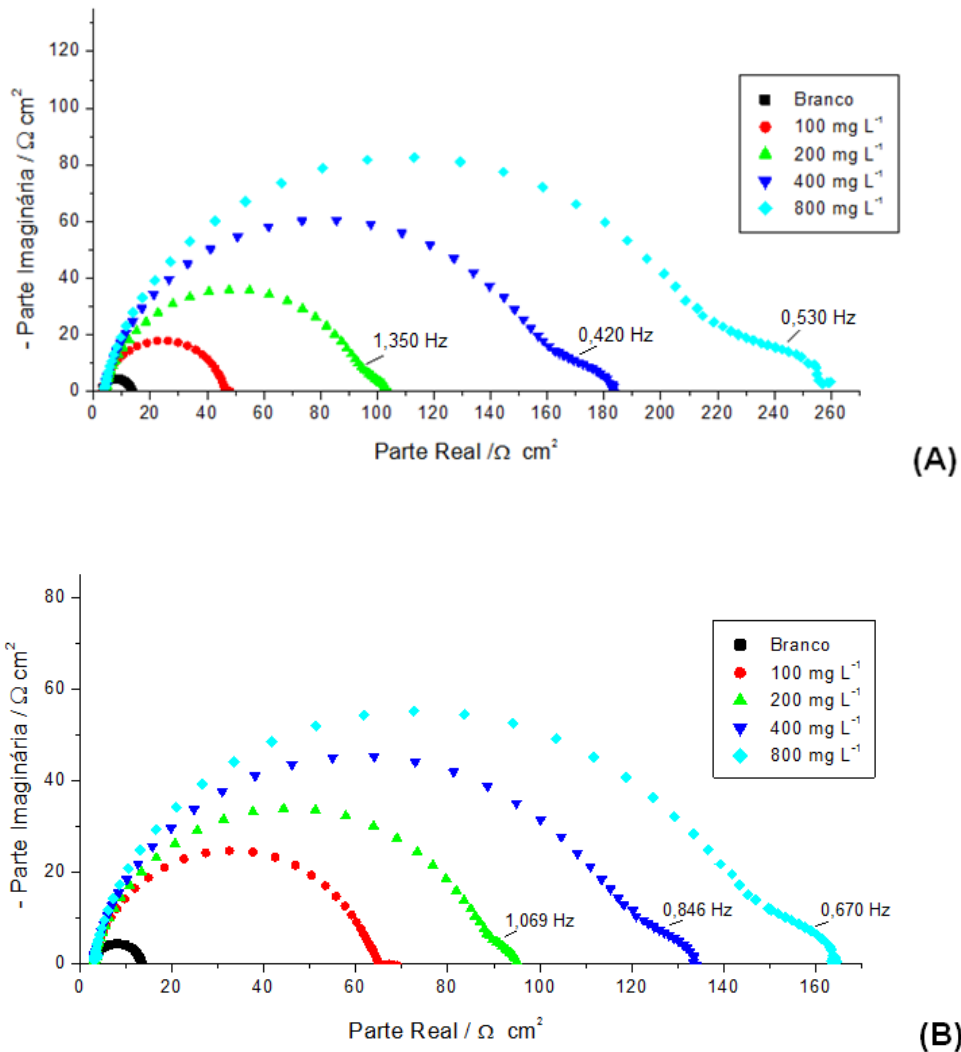


Figura 5.2: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B) em diferentes concentrações.

Na ausência dos inibidores é possível observar um único arco capacitivo, que pode ser atribuído à capacitância da dupla camada elétrica e a uma constante de tempo de transferência de carga, indicando que a reação é controlada pela transferência de carga. Na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos este comportamento não é afetado pela presença inibidor, porém observa-se um significativo aumento do valor da resistência de transferência de carga, que é a medida da transferência de elétrons através da superfície e é inversamente proporcional à taxa de corrosão (WOLYNEC, 2013).

Na presença dos extratos aquosos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, um segundo e pequeno arco capacitivo pode ser observado na faixa de mais baixas frequências nas concentrações de 200, 400 e  $800 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos, que pode estar relacionado à adsorção de alguma espécie presente na solução, envolvendo um processo de transferência de carga.

Portanto, o cálculo de eficiência de inibição a partir dos resultados de impedância eletroquímica, foi obtido com os valores de  $R_{ct}$  na ausência e presença do inibidor, que é o limite da impedância faradaica quando  $\omega$  ( $2\pi f$ ) tende ao infinito.

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem. A análise dos valores tabelados mostra que na presença e com o aumento da concentração dos extratos, há um aumento da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e diminuição da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), em relação ao ensaio realizado na ausência de inibidor. Este resultado indica a diminuição da área ativa causada pela adsorção de moléculas existentes no extrato. Também verifica-se um aumento da resistência de polarização ( $R_p$ ) e da eficiência de inibição com o aumento da concentração dos extratos. Estes dados mostram a ação inibidora dos extratos no processo de corrosão do aço-carbono 1020.

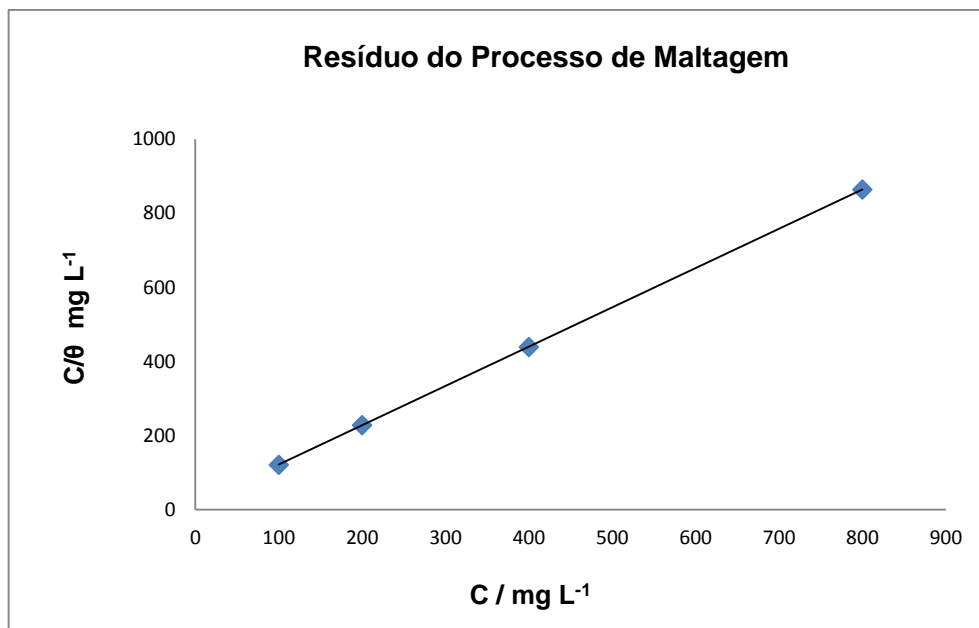
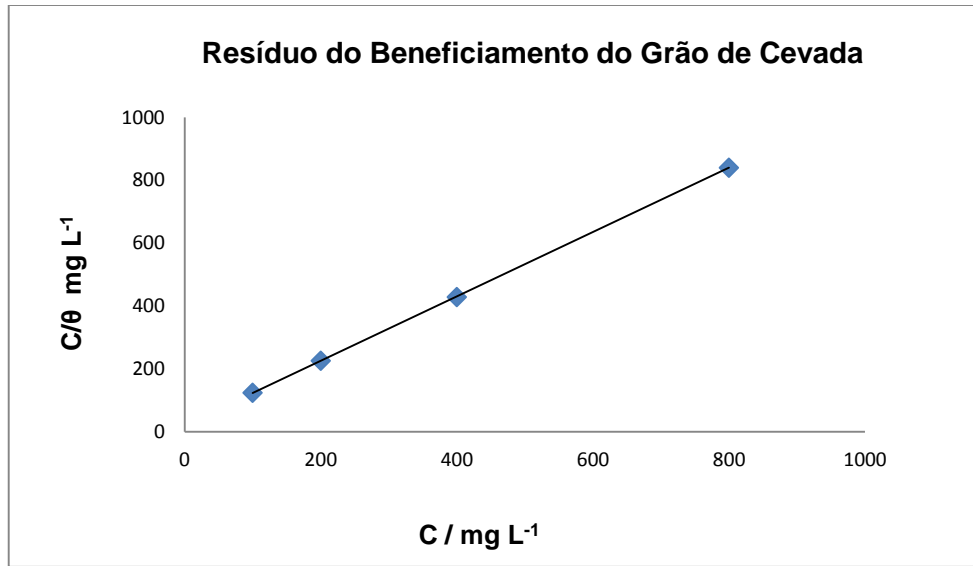
Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem em diferentes concentrações.

| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> )              | $f_{m\acute{a}x}$<br>(Hz) | $C_{dl}$<br>( $\mu F cm^{-2}$ ) | $R_{ct}$<br>( $\Omega cm^{-2}$ ) | $R_p$<br>( $\Omega cm^{-2}$ ) | $E.I.$<br>(%) |
|----------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------|
| <b>RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA</b> |                           |                                 |                                  |                               |               |
| 0                                                  | 90,5                      | 164                             | 10,7                             | -                             | -             |
| 100                                                | 44,9                      | 64,6                            | 54,9                             | -                             | 80,5          |
| 200                                                | 44,9                      | 38,2                            | 92,7                             | 99,8                          | 88,5          |
| 400                                                | 28,1                      | 35,8                            | 158                              | 181                           | 93,2          |
| 800                                                | 22,3                      | 32,4                            | 220                              | 256                           | 95,1          |
| <b>RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM</b>             |                           |                                 |                                  |                               |               |
| 0                                                  | 90,5                      | 164                             | 10,7                             | -                             | -             |
| 100                                                | 56,7                      | 45,8                            | 61,3                             | -                             | 82,5          |
| 200                                                | 44,9                      | 40,7                            | 87,0                             | 92,8                          | 87,7          |
| 400                                                | 35,5                      | 37,4                            | 120                              | 132                           | 91,1          |
| 800                                                | 35,5                      | 31,1                            | 144                              | 162                           | 92,6          |

$f_{m\acute{a}x}$  – frequência máxima;  $C_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica;  $R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga;  $R_p$  – Resistência de polarização;  $E.I.$  – Eficiência de inibição.

A partir dos resultados de  $R_{ct}$  obtidos através dos diagramas de impedância eletroquímica, os graus de recobrimento da superfície de Langmuir foram determinados (Equação 4.5 – página 65). O modelo de Langmuir foi utilizado para descrever a relação entre o grau de recobrimento ( $\theta$ ) e a concentração ( $C$ ) do inibidor que segue a Equação 3.1 (página 34). A Figura 5.3 mostra a relação entre  $C/\theta$  e  $C$  para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem como inibidores de corrosão.

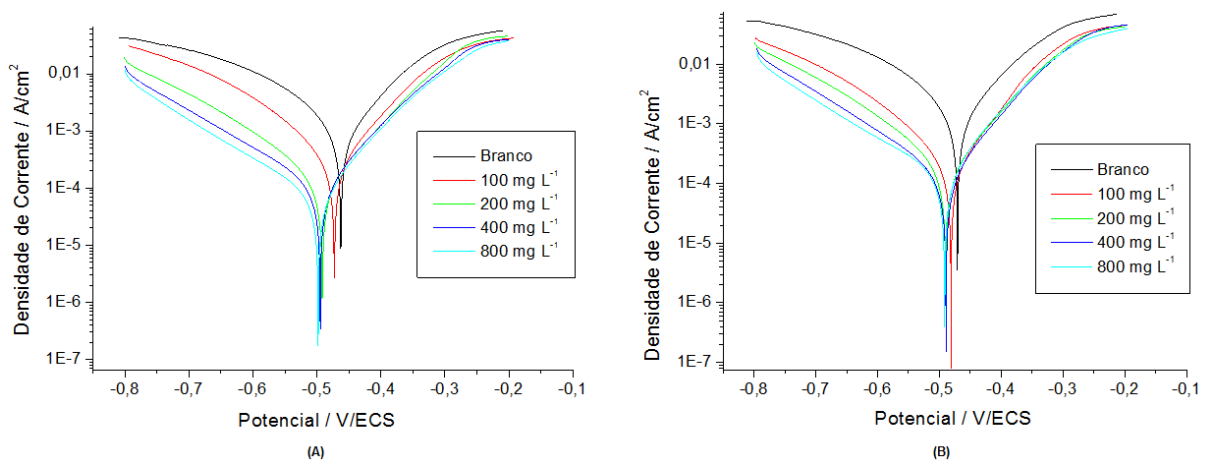
Os resultados obtidos se ajustaram à isoterma de Langmuir com ótima linearidade. Na presença do extrato do resíduo do beneficiamento do grão de cevada a isoterma apresentou um coeficiente de correlação linear ( $r$ ) igual a 0,999 e coeficiente angular 1,02. Na presença do extrato do resíduo do processo de maltagem, a isoterma apresentou coeficiente de correlação linear ( $r$ ) igual a 0,999 e coeficiente angular 1,06. Esses resultados indicam que a ação inibidora dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão e do processo de maltagem ocorre pela formação de uma monocamada formada na superfície metálica pela adsorção de moléculas presentes nos extratos, obedecendo a isoterma de Langmuir.



**Figura 5.3:** Isotermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos aquosos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e resíduo do processo de maltagem em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes concentrações.

### 5.1.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem

A Figura 5.4 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem. Os parâmetros eletroquímicos determinados através do método da extrapolação da reta de Tafel, a partir das curvas de polarização, são apresentados na Tabela 5.5.



**Figura 5.4:** Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada (A) e do resíduo do processo de maltagem (B) em diferentes concentrações.

Analisando as curvas de polarização da Figura 5.4, foi possível verificar que há diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica em presença dos extratos em relação ao sistema sem o inibidor. Esta diminuição foi mais significativa na polarização catódica, havendo deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos na presença dos extratos. Este perfil é característico de um inibidor orgânico de adsorção e apesar de ambas as reações (anódicas e catódicas) terem comprovadamente sofrido inibição, este efeito foi mais expressivo nas reações catódicas.



**Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do resíduo do processo de maltagem em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.**

| RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA |                      |                        |                                      |                        |                       |             |
|---------------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> )       | $E_{CA}$<br>(mV/ECS) | $E_{corr}$<br>(mV/ECS) | $j_{corr}$<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | E.I.<br>(%) |
| 0                                           | -515                 | -450                   | 9,44x10 <sup>-1</sup>                | 139                    | 69,0                  | -           |
| 100                                         | -493                 | -471                   | 2,35x10 <sup>-1</sup>                | 122                    | 77,0                  | 75,1        |
| 200                                         | -501                 | -479                   | 1,68x10 <sup>-1</sup>                | 150                    | 85,0                  | 82,2        |
| 400                                         | -500                 | -496                   | 9,99x10 <sup>-2</sup>                | 149                    | 89,0                  | 89,4        |
| 800                                         | -500                 | -498                   | 4,90x10 <sup>-2</sup>                | 144                    | 81,0                  | 94,8        |

| RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM       |                      |                        |                                      |                        |                       |             |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | $E_{CA}$<br>(mV/ECS) | $E_{corr}$<br>(mV/ECS) | $j_{corr}$<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | E.I.<br>(%) |
| 0                                     | -515                 | -450                   | 9,44x10 <sup>-1</sup>                | 139                    | 69,0                  | -           |
| 100                                   | -498                 | -464                   | 2,20x10 <sup>-1</sup>                | 135                    | 68,0                  | 76,7        |
| 200                                   | -492                 | -479                   | 1,76x10 <sup>-1</sup>                | 139                    | 83,0                  | 81,4        |
| 400                                   | -495                 | -493                   | 1,56x10 <sup>-1</sup>                | 153                    | 96,0                  | 83,5        |
| 800                                   | -495                 | -504                   | 1,41x10 <sup>-1</sup>                | 156                    | 98,0                  | 85,1        |

$E_{ca}$  - potencial de circuito aberto;  $E_{corr}$  - potencial de corrosão;  $j_{corr}$  - densidade de corrente de corrosão; ( $\beta_c$ ) - constante catódica de Tafel;  $\beta_a$  - constante anódica de Tafel; EI - Eficiência de inibição.

Os dados da Tabela 5.5 mostram que a eficiência de inibição (EI) aumenta com o aumento da concentração dos extratos. A análise das constantes de Tafel mostra que não houve alteração significativa (menor que 13%) nos valores de  $\beta_a$  na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> dos extratos de ambos os resíduos com relação ao ensaio realizado na ausência dos inibidores, sugerindo que não há modificação no mecanismo da reação anódica (dissolução metálica). Este resultado corrobora com aqueles vistos nos diagramas de impedância, em que se observa apenas um arco capacitivo para o branco e na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> dos extratos em estudo. Com aumento da concentração, há um aumento nos valores de  $\beta_a$  (17 – 40% aproximadamente), o que pode explicar o aparecimento do segundo arco capacitivo, e talvez uma alteração no mecanismo da reação de dissolução. Quanto à inclinação catódica de Tafel ( $\beta_c$ ), não houve modificação significativa mesmo na presença de maiores concentrações para ambos os extratos, sugerindo que a sua presença não modifica a reação de desprendimento de hidrogênio.

## 5.2 MATERIAIS COMERCIAIS: Cevada em Grão e Cevada Torrada e Moída

### 5.2.1 Ensaio Gravimétricos

#### 5.2.1.1 Ensaio gravimétricos variando tempo e concentração na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e da eficiência de inibição em porcentagem (%), obtidos nos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020, em 2, 6 e 24 h de imersão em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para os extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída, nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 mostram que a adição dos extratos da cevada em grão e da cevada torrada e moída, faz diminuir a taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido e esta diminuição aumenta com o tempo de imersão. Para o extrato de cevada em grão, no ensaio com tempo de imersão de 2 h na ausência de inibidor, a média da taxa de corrosão foi de  $1,966 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de extrato, diminuiu para  $5,083 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e na presença de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  diminuiu mais ainda para  $2,629 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Para o extrato de cevada torrada e moída, na ausência de inibidor a média da taxa de corrosão foi de  $2,787 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de extrato, diminuiu para  $1,112 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e na presença de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi para  $5,750 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

Para 24 h de imersão, a taxa de corrosão obtida na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do extrato de cevada em grão, foi de  $1,201 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , menor do que  $5,083 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  obtido após 2 h de imersão. O mesmo ocorreu com a presença do extrato de cevada torrada e moída nas mesmas condições, de  $1,112 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , após 2 h de imersão, diminuiu para  $1,744 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  após 24 h de imersão.

Observou-se, portanto, que ambos os extratos apresentaram um aumento da eficiência de inibição com a concentração de inibidor: o extrato de cevada em grão, passou de 74,1% a uma concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para 86,6% a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , após 2 h de imersão e o extrato de cevada torrada e moída, passou de 60,1% para 79,4% nesta mesma faixa de concentração. Com o tempo de imersão, a eficiência

de inibição aumentou de 74,1% após 2 h, para 93,2% após 24 h de imersão na presença de 100 mg L<sup>-1</sup> do extrato de cevada em grão. Para o extrato de cevada torrada e moída, a eficiência de inibição aumentou de 60,1% após 2 h, para 89,8% após 24 h de imersão na presença de 100 mg L<sup>-1</sup> do extrato.

**Tabela 5.6: Taxa de corrosão média em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e eficiência de inibição em porcentagem (%), para os extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída, variando o tempo em 2, 6 e 24 h, e a concentração em 100, 200, 300, 400 e 1000 mg L<sup>-1</sup>.**

| Tempo de Imersão (h) | Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | CEVADA EM GRÃO                                         |                                          |      | CEVADA TORRADA E MOÍDA                                 |                                          |      |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|
|                      |                                    | Média $W_{corr}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | DP (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | EI % | Média $W_{corr}$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | DP (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | EI % |
| 2                    | 0                                  | 1,966x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,489x10 <sup>-4</sup>                   | -    | 2,78710 <sup>-3</sup>                                  | 1,912x10 <sup>-4</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 5,083x10 <sup>-4</sup>                                 | 3,036x10 <sup>-5</sup>                   | 74,1 | 1,11210 <sup>-3</sup>                                  | 4,257x10 <sup>-5</sup>                   | 60,1 |
|                      | 200                                | 4,220x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,728x10 <sup>-5</sup>                   | 78,5 | 8,84610 <sup>-4</sup>                                  | 3,089x10 <sup>-5</sup>                   | 68,3 |
|                      | 300                                | 3,716x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,528x10 <sup>-5</sup>                   | 81,1 | 8,30610 <sup>-4</sup>                                  | 4,714x10 <sup>-5</sup>                   | 70,2 |
|                      | 400                                | 3,500x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,895x10 <sup>-5</sup>                   | 82,2 | 7,39210 <sup>-4</sup>                                  | 5,785x10 <sup>-5</sup>                   | 73,5 |
|                      | 1000                               | 2,629x10 <sup>-4</sup>                                 | 2,822x10 <sup>-5</sup>                   | 86,6 | 5,75010 <sup>-4</sup>                                  | 4,107x10 <sup>-5</sup>                   | 79,4 |
| 6                    | 0                                  | 1,893x10 <sup>-3</sup>                                 | 9,918x10 <sup>-5</sup>                   | -    | 2,14310 <sup>-3</sup>                                  | 1,166x10 <sup>-4</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 3,774x10 <sup>-4</sup>                                 | 4,644x10 <sup>-6</sup>                   | 80,1 | 6,06810 <sup>-4</sup>                                  | 5,132x10 <sup>-5</sup>                   | 71,7 |
|                      | 200                                | 2,852x10 <sup>-4</sup>                                 | 8,379x10 <sup>-6</sup>                   | 84,9 | 4,37410 <sup>-4</sup>                                  | 1,475x10 <sup>-5</sup>                   | 79,6 |
|                      | 300                                | 2,627x10 <sup>-4</sup>                                 | 4,257x10 <sup>-6</sup>                   | 86,1 | 4,12310 <sup>-4</sup>                                  | 4,603x10 <sup>-5</sup>                   | 80,8 |
|                      | 400                                | 2,478x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,051x10 <sup>-5</sup>                   | 86,9 | 3,61710 <sup>-4</sup>                                  | 1,677x10 <sup>-5</sup>                   | 83,1 |
|                      | 1000                               | 2,155x10 <sup>-4</sup>                                 | 7,609x10 <sup>-6</sup>                   | 88,6 | 3,46310 <sup>-4</sup>                                  | 2,339x10 <sup>-5</sup>                   | 83,8 |
| 24                   | 0                                  | 1,763x10 <sup>-3</sup>                                 | 1,411x10 <sup>-4</sup>                   | -    | 1,71210 <sup>-3</sup>                                  | 6,738x10 <sup>-5</sup>                   | -    |
|                      | 100                                | 1,201x10 <sup>-4</sup>                                 | 1,622x10 <sup>-5</sup>                   | 93,2 | 1,74410 <sup>-4</sup>                                  | 6,035x10 <sup>-6</sup>                   | 89,8 |
|                      | 200                                | 9,992x10 <sup>-5</sup>                                 | 1,774x10 <sup>-5</sup>                   | 94,3 | 1,48410 <sup>-4</sup>                                  | 8,021x10 <sup>-7</sup>                   | 91,3 |
|                      | 300                                | 8,958x10 <sup>-5</sup>                                 | 1,711x10 <sup>-5</sup>                   | 94,9 | 1,29010 <sup>-4</sup>                                  | 1,146x10 <sup>-5</sup>                   | 92,5 |
|                      | 400                                | 8,775x10 <sup>-5</sup>                                 | 1,642x10 <sup>-5</sup>                   | 95,0 | 1,25510 <sup>-4</sup>                                  | 1,176x10 <sup>-5</sup>                   | 92,7 |
|                      | 1000                               | 7,503x10 <sup>-5</sup>                                 | 9,734x10 <sup>-6</sup>                   | 95,7 | 1,10510 <sup>-4</sup>                                  | 7,123x10 <sup>-6</sup>                   | 93,5 |

*Média  $W_{corr}$  - média da taxa de corrosão em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).*

### 5.2.1.2 Ensaio gravimétricos variando a temperatura na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída

A Tabela 5.7 apresenta os resultados da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e a eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 após 4 h de imersão na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída, a diferentes temperatura de 25, 35, 45 e 55 °C.

Observa-se um aumento da taxa de corrosão tanto na ausência quanto na presença do inibidor e um aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura para ambos os extratos.

**Tabela 5.7: Média da taxa de corrosão e o seu desvio padrão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%) após 4 h de imersão na ausência e presença de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída a diferentes temperaturas.**

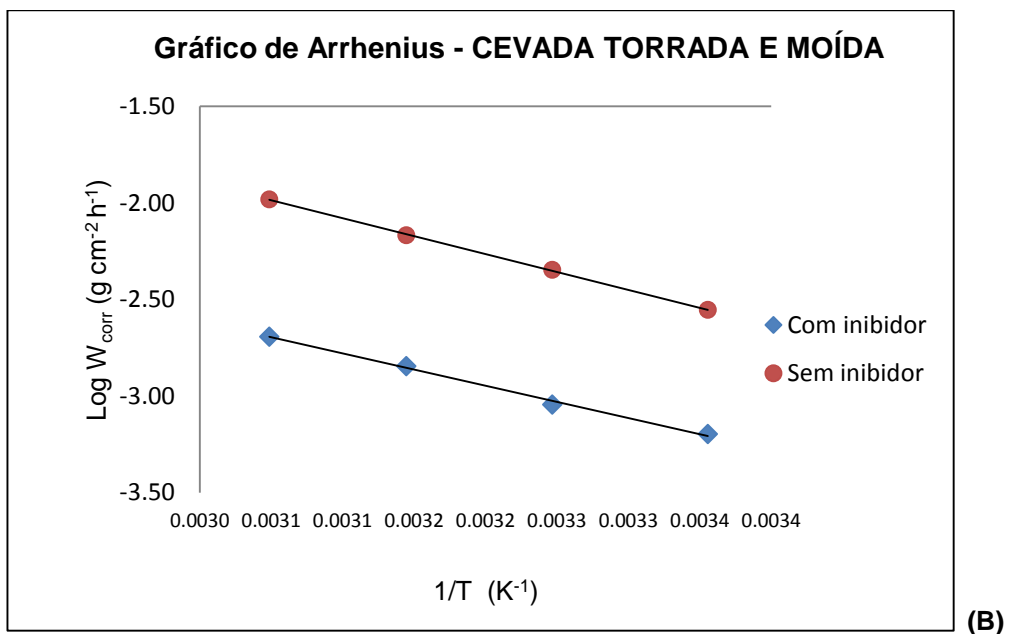
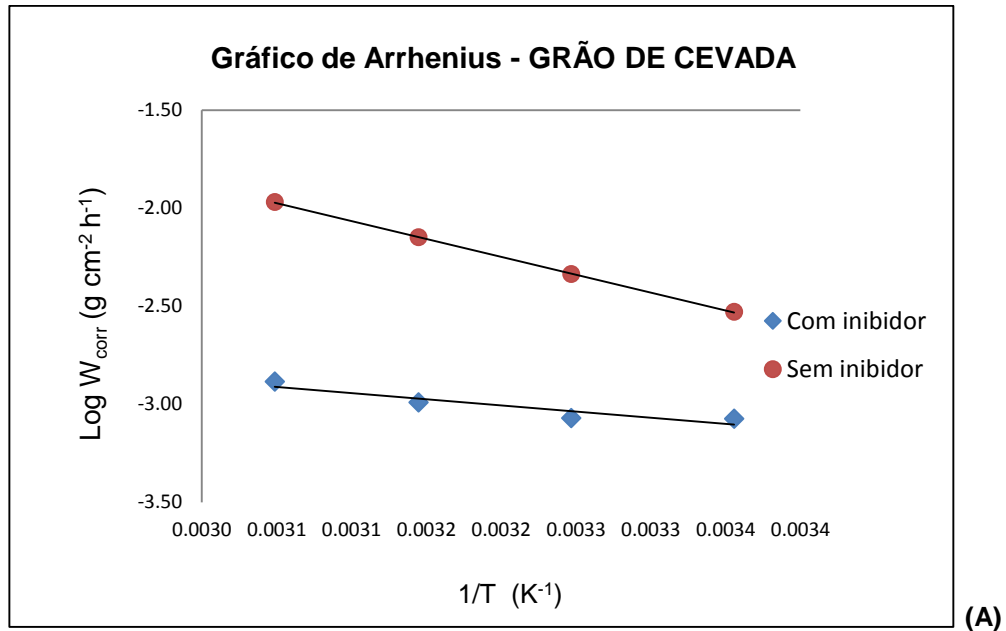
| TEMPERATURA<br>(°C) | CEVADA EM GRÃO                                                  |                                            |                                                                 |                                            |         |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------|
|                     | BRANCO                                                          |                                            | EXTRATO                                                         |                                            |         |
|                     | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI<br>% |
| 25                  | $2,964 \times 10^{-3}$                                          | $7,104 \times 10^{-5}$                     | $8,448 \times 10^{-4}$                                          | $2,732 \times 10^{-5}$                     | 71,5    |
| 35                  | $4,619 \times 10^{-3}$                                          | $1,923 \times 10^{-5}$                     | $8,485 \times 10^{-4}$                                          | $1,895 \times 10^{-5}$                     | 81,6    |
| 45                  | $7,119 \times 10^{-3}$                                          | $2,010 \times 10^{-4}$                     | $1,020 \times 10^{-3}$                                          | $7,863 \times 10^{-5}$                     | 85,7    |
| 55                  | $1,074 \times 10^{-2}$                                          | $3,353 \times 10^{-4}$                     | $1,306 \times 10^{-3}$                                          | $8,714 \times 10^{-5}$                     | 87,8    |

| TEMPERATURA<br>(°C) | CEVADA TORRADA E MOÍDA                                          |                                            |                                                                 |                                            |         |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------|
|                     | BRANCO                                                          |                                            | EXTRATO                                                         |                                            |         |
|                     | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | Média $W_{\text{corr}}$<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | DP<br>( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI<br>% |
| 25                  | $2,790 \times 10^{-3}$                                          | $5,014 \times 10^{-6}$                     | $6,354 \times 10^{-4}$                                          | $1,067 \times 10^{-5}$                     | 77,2    |
| 35                  | $4,494 \times 10^{-3}$                                          | $2,218 \times 10^{-4}$                     | $9,042 \times 10^{-4}$                                          | $9,959 \times 10^{-5}$                     | 79,9    |
| 45                  | $6,794 \times 10^{-3}$                                          | $2,362 \times 10^{-4}$                     | $1,429 \times 10^{-3}$                                          | $4,750 \times 10^{-5}$                     | 79,0    |
| 55                  | $1,040 \times 10^{-2}$                                          | $1,969 \times 10^{-4}$                     | $2,026 \times 10^{-3}$                                          | $3,458 \times 10^{-5}$                     | 80,5    |

*Média  $W_{\text{corr}}$  - média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ; DP - desvio padrão da média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).*

A Figura 5.5 mostra os gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, na ausência e presença de 400 mg L<sup>-1</sup> dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída.



**Figura 5.5:** Gráficos de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de 400 mg L<sup>-1</sup> dos extratos de cevada em grão (A) e cevada torrada e moída (B), em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.

**Tabela 5.8: Coeficiente angular (A), coeficiente linear (B) e coeficiente de correlação linear (r) obtidos através do gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 4 h de imersão em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de 400 mg L<sup>-1</sup> dos extratos cevada em grão e de cevada torrada e moída, em função da taxa de corrosão em diferentes temperaturas.**

| Resíduo                       | Coeficiente angular (A) |              | Coeficiente linear (B) |              | Coeficiente de correlação linear (r) |              |
|-------------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
|                               | Sem inibidor            | Com inibidor | Sem inibidor           | Com inibidor | Sem inibidor                         | Com inibidor |
| <b>Cevada em Grão</b>         | -1823                   | -623,0       | 3,588                  | 1,002        | 0,9998                               | 0,9270       |
| <b>Cevada Torrada e Moída</b> | -1852                   | -1670        | 3,661                  | 2,398        | 0,9998                               | 0,9981       |

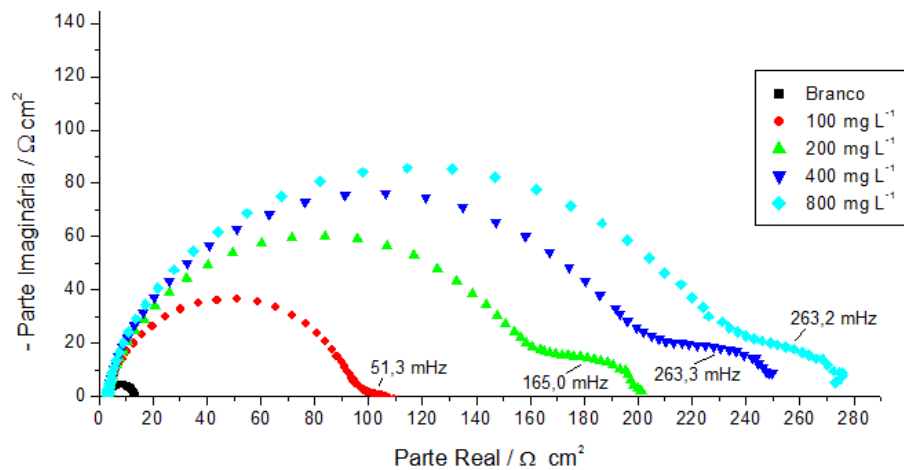
A partir dos dados apresentados na tabela 5.8 foi possível determinar a energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão, e verificar uma diminuição nos valores da energia de ativação aparente ( $E_a$ ) na presença de ambos os extratos com relação ao meio sem inibidor.

Para o extrato de cevada em grão, a energia de ativação aparente foi de 11,93 kJ mol L<sup>-1</sup>, enquanto que na ausência do inibidor foi de 34,90 kJ mol L<sup>-1</sup>. Para o extrato de cevada torrada e moída, o valor da  $E_a$  foi de 31,98 kJ mol L<sup>-1</sup>, enquanto que na ausência do inibidor foi de 35,46 kJ mol L<sup>-1</sup>. Este comportamento, que inclui a diminuição da  $E_a$  na presença do inibidor e o aumento da eficiência de inibição com a temperatura (Tabela 5.7 – página 82), caracteriza um mecanismo de adsorção química de substâncias presentes nos extratos sobre a superfície metálica.

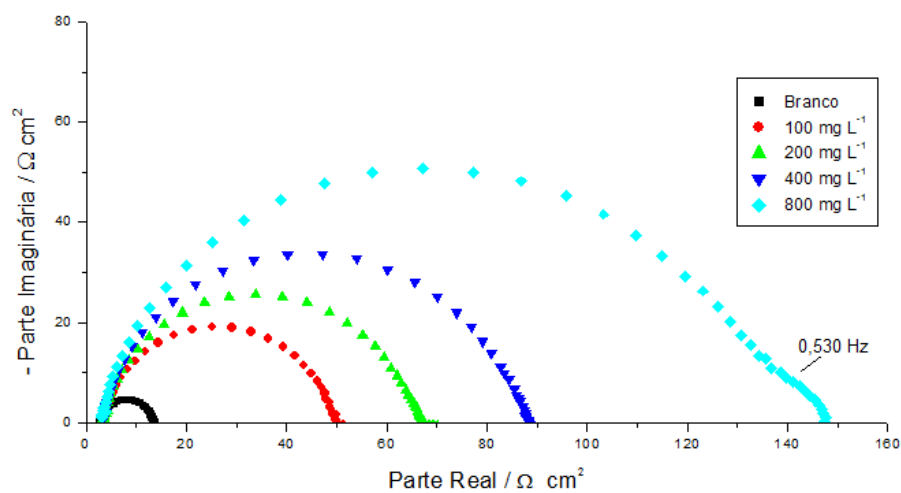
## 5.2.2 Ensaios Eletroquímicos

### 5.2.2.1 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída

A Figura 5.6 apresenta os diagramas de Nyquist para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos aquosos da cevada em grão e cevada torrada e moída, nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L<sup>-1</sup>.



(A)



(B)

Figura 5.6: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e da cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações.

Novamente observa-se na ausência de extrato um único arco capacitivo, que pode ser atribuído à relaxação da dupla camada elétrica e a uma constante de transferência de carga, indicando que a reação está sob controle de transferência de carga. Na presença do extrato do grão de cevada, observa-se além do arco capacitivo na faixa de mais altas frequências, um segundo arco capacitivo na faixa de mais baixas frequências. Este comportamento já tinha sido observado na presença do extrato dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem. Na presença do extrato da cevada torrada e moída, o comportamento do aço-carbono em meio ácido não é afetado na presença de 100 a 400 mg L<sup>-1</sup> de extrato, sendo que na concentração de 800 mg L<sup>-1</sup>, um pequeno arco capacitivo em baixas frequências pode ser observado. Além disso, a resistência de transferência de carga aumenta com a concentração do extrato, mostrando a diminuição da área ativa da superfície pela adsorção de moléculas presentes no extrato.

A Tabela 5.9 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço-carbono 1020, na ausência e na presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída. A análise dos valores tabelados mostra que na presença e com o aumento da concentração dos extratos, há um aumento da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e diminuição da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), em relação ao ensaio realizado na ausência de inibidor. Verifica-se um aumento da resistência de polarização ( $R_p$ ) e da eficiência de inibição e uma diminuição da frequência de relaxação do primeiro arco capacitivo com o aumento da concentração dos extratos. Estes dados indicam um comportamento semelhante ao observado com os extratos dos resíduos.

A partir dos resultados de  $R_{ct}$  obtidos através dos diagramas de impedância eletroquímica, os graus de recobrimento da superfície de Langmuir foram determinados (Equação 4.5 – página 65). O modelo de Langmuir foi utilizado para descrever a relação entre o grau de recobrimento ( $\theta$ ) e a sua concentração ( $C$ ). A Figura 5.7 mostra a relação entre  $C/\theta$  e  $C$  para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem como inibidores de corrosão.

Os resultados obtidos se ajustaram à isoterma de Langmuir com ótima linearidade. Na presença do extrato de cevada em grão a isoterma apresentou um coeficiente de correlação linear ( $r$ ) igual a 0,999 e coeficiente angular 1,04. Na



presença do extrato de cevada torrada e moída, a isoterma apresentou coeficiente de correlação linear ( $r$ ) igual a 0,999 e coeficiente angular 1,06. Esses resultados indicam que a ação inibidora dos extratos de cevada em grão e de cevada torrada e moída, com formação de uma monocamada formada na superfície metálica pela adsorção de moléculas presentes nos extratos.

**Tabela 5.9: Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos nos ensaios de EIE, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e de cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações.**

| <b>Concentração<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>f_{máx}</math><br/>(Hz)</b> | <b><math>C_{dl}</math><br/>(<math>\mu F cm^{-2}</math>)</b> | <b><math>R_{ct}</math><br/>(<math>\Omega cm^{-2}</math>)</b> | <b><math>R_p</math><br/>(<math>\Omega cm^{-2}</math>)</b> | <b><math>E.I.</math><br/>(%)</b> |
|---------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>CEVADA EM GRÃO</b>                       |                                      |                                                             |                                                              |                                                           |                                  |
| <b>0</b>                                    | 90,5                                 | 164                                                         | 10,7                                                         | -                                                         | -                                |
| <b>100</b>                                  | 28,1                                 | 60,8                                                        | 93,2                                                         | 102                                                       | 88,5                             |
| <b>200</b>                                  | 28,1                                 | 35,0                                                        | 162                                                          | 198                                                       | 93,4                             |
| <b>400</b>                                  | 22,3                                 | 35,0                                                        | 204                                                          | 252                                                       | 94,8                             |
| <b>800</b>                                  | 22,3                                 | 30,4                                                        | 235                                                          | 276                                                       | 95,4                             |
| <b>CEVADA TORRADA E MOÍDA</b>               |                                      |                                                             |                                                              |                                                           |                                  |
| <b>0</b>                                    | 90,5                                 | 164                                                         | 10,7                                                         | -                                                         | -                                |
| <b>100</b>                                  | 56,7                                 | 60,9                                                        | 46,1                                                         | -                                                         | 76,8                             |
| <b>200</b>                                  | 44,9                                 | 54,9                                                        | 64,6                                                         | -                                                         | 83,4                             |
| <b>400</b>                                  | 35,5                                 | 53,1                                                        | 84,5                                                         | -                                                         | 87,3                             |
| <b>800</b>                                  | 35,5                                 | 33,7                                                        | 133                                                          | 145                                                       | 92,0                             |

$f_{máx}$  – frequência máxima;  $C_{dl}$  – capacitância da dupla camada;  $R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga;  $R_p$  – Resistência de polarização;  $E.I.$  – Eficiência de inibição.

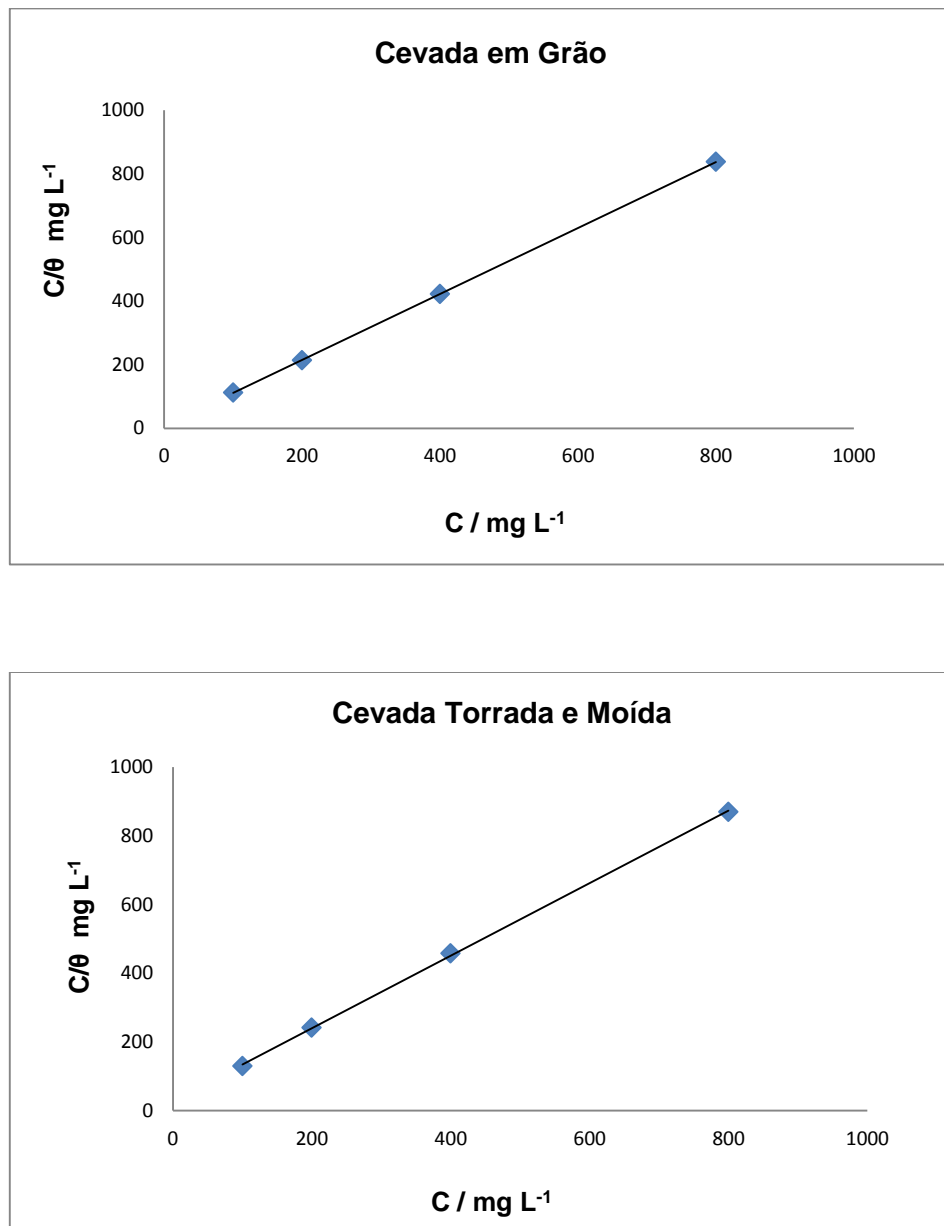
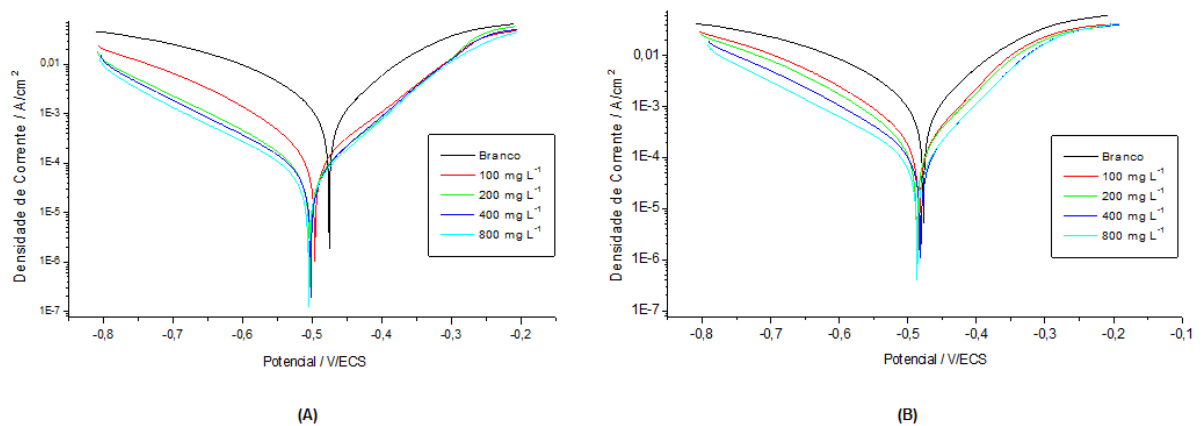


Figura 5.7: Isotermas de Langmuir obtidas a partir dos ensaios de EIE, utilizando como inibidores os extratos aquosos de cevada em grão e de cevada torrada e moída em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes concentrações.

### 5.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída

A Figura 5.8 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de diferentes concentrações dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída. Os parâmetros eletroquímicos determinados através da extrapolação da reta de Tafel, a partir das curvas de polarização são apresentados na Tabela 5.10.



**Figura 5.8: Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão (A) e de cevada torrada e moída (B) em diferentes concentrações.**

Analisando as curvas de polarização da Figura 5.8, foi possível verificar que há uma diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica em presença dos extratos em relação ao sistema sem o inibidor. Sendo que a diminuição da densidade de corrente catódica é maior que da densidade de corrente anódica. Essa diminuição é mais significativa no extrato de cevada em grão, o que é corroborado pelas menores densidades de corrente de corrosão (Tabela 5.10). Também foi possível observar um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos na presença dos extratos em todas as concentrações quando comparado à curva sem extrato. Sendo que esse deslocamento foi maior para o extrato de cevada em grão. Este perfil é característico de um inibidor orgânico de adsorção e apesar de ambas as reações (anódicas e catódicas) terem comprovadamente sofrido inibição, este efeito foi mais expressivo na reação catódica de desprendimento de hidrogênio.

**Tabela 5.10: Parâmetros cinéticos obtidos para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos extratos de cevada em grão e cevada torrada e moída em diferentes concentrações, obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.**

| CEVADA EM GRÃO                        |                      |                        |                                      |                        |                       |             |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | $E_{CA}$<br>(mV/ECS) | $E_{corr}$<br>(mV/ECS) | $j_{corr}$<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | $-\beta_c$<br>(Mv/dec) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | E.I.<br>(%) |
| 0                                     | -515                 | -450                   | 9,44x10 <sup>-1</sup>                | 139                    | 69,0                  | -           |
| 100                                   | -507                 | -475                   | 1,79x10 <sup>-1</sup>                | 141                    | 95,0                  | 81,0        |
| 200                                   | -509                 | -493                   | 6,96x10 <sup>-2</sup>                | 134                    | 86,0                  | 92,6        |
| 400                                   | -505                 | -495                   | 6,46x10 <sup>-2</sup>                | 140                    | 84,0                  | 93,2        |
| 800                                   | -506                 | -495                   | 5,18x10 <sup>-2</sup>                | 145                    | 81,0                  | 94,5        |

| CEVADA TORRADA E MOÍDA                |                      |                        |                                      |                        |                       |             |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | $E_{CA}$<br>(mV/ECS) | $E_{corr}$<br>(mV/ECS) | $j_{corr}$<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\beta_a$<br>(Mv/dec) | E.I.<br>(%) |
| 0                                     | -515                 | -450                   | 9,44x10 <sup>-1</sup>                | 139                    | 69,0                  | -           |
| 100                                   | -504                 | -471                   | 2,04x10 <sup>-1</sup>                | 120                    | 68,0                  | 78,4        |
| 200                                   | -503                 | -475                   | 1,67x10 <sup>-1</sup>                | 125                    | 70,0                  | 82,3        |
| 400                                   | -491                 | -471                   | 1,11x10 <sup>-1</sup>                | 134                    | 70,0                  | 88,2        |
| 800                                   | -492                 | -477                   | 8,75x10 <sup>-2</sup>                | 144                    | 70,0                  | 90,7        |

$E_{ca}$  - potencial de circuito aberto;  $E_{corr}$  - potencial de corrosão;  $j_{corr}$  - densidade de corrente de corrosão; ( $\beta_c$ ) - constante catódica de Tafel;  $\beta_a$  - constante anódica de Tafel; EI - Eficiência de inibição.

Os dados da Tabela 5.10 mostram que a eficiência de inibição (EI) aumenta com a concentração dos extratos. A análise das constantes de Tafel mostra que não houve alteração significativa nos valores de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  na presença do extrato da cevada torrada e moída, sugerindo que não há uma modificação no mecanismo das reações catódicas e anódicas. Em relação ao extrato de cevada em grão, é possível observar um ligeiro aumento de  $\beta_a$ , sugerindo neste caso, uma modificação do mecanismo de dissolução do metal, o que não foi observado para a constante catódica ( $\beta_c$ ).

### 5.3 Comparando os extratos: resíduos e materiais comerciais

#### 5.3.1 Ensaio gravimétricos variando tempo e concentração

A Tabela 5.11 apresenta a média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e a eficiência de inibição em porcentagem (%), obtidos nos ensaios gravimétricos do aço-carbono 1020 após 2, 6 e 24 h de imersão em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença dos extratos em estudo: resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem, e materiais comerciais (cevada em grão e cevada torrada e moída), nas concentrações de 100 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

De acordo com a Tabela 5.11, pode-se observar que todos os extratos apresentam diminuição da taxa de corrosão e aumento da eficiência de inibição com o aumento da concentração e do tempo de imersão.

**Tabela 5.11: Média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%) para os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem e dos extratos dos materiais comerciais (cevada em grão e cevada torrada e moída), variando o tempo em 2, 6 e 24 h e a concentração em 100 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .**

| PARÂMETROS           |                                     | EXTRATOS                                                     |        |                                                              |        |                                                              |        |                                                              |        |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|--------|
| Tempo de Imersão (h) | Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA                  |        | RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM                              |        | CEVADA EM GRÃO                                               |        | CEVADA TORRADA E MOÍDA                                       |        |
|                      |                                     | Média $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI (%) | Média $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI (%) | Média $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI (%) | Média $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | EI (%) |
| 2                    | 0                                   | $2,990 \times 10^{-3}$                                       | -      | $2,319 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,966 \times 10^{-3}$                                       | -      | $2,787 \times 10^{-3}$                                       | -      |
|                      | 100                                 | $1,191 \times 10^{-3}$                                       | 60,2   | $6,470 \times 10^{-4}$                                       | 72,1   | $5,083 \times 10^{-4}$                                       | 74,1   | $1,112 \times 10^{-3}$                                       | 60,1   |
|                      | 1000                                | $5,639 \times 10^{-4}$                                       | 81,1   | $4,050 \times 10^{-4}$                                       | 82,5   | $2,629 \times 10^{-4}$                                       | 86,6   | $5,750 \times 10^{-4}$                                       | 79,4   |
| 6                    | 0                                   | $2,037 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,917 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,893 \times 10^{-3}$                                       | -      | $2,143 \times 10^{-3}$                                       | -      |
|                      | 100                                 | $5,507 \times 10^{-4}$                                       | 73,0   | $4,061 \times 10^{-4}$                                       | 78,8   | $3,774 \times 10^{-4}$                                       | 80,1   | $6,068 \times 10^{-4}$                                       | 71,7   |
|                      | 1000                                | $3,036 \times 10^{-4}$                                       | 85,1   | $2,630 \times 10^{-4}$                                       | 86,3   | $2,155 \times 10^{-4}$                                       | 88,6   | $3,463 \times 10^{-4}$                                       | 83,8   |
| 24                   | 0                                   | $1,692 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,586 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,763 \times 10^{-3}$                                       | -      | $1,712 \times 10^{-3}$                                       | -      |
|                      | 100                                 | $1,810 \times 10^{-4}$                                       | 89,3   | $1,323 \times 10^{-4}$                                       | 91,7   | $1,201 \times 10^{-4}$                                       | 93,2   | $1,744 \times 10^{-4}$                                       | 89,8   |
|                      | 1000                                | $9,846 \times 10^{-5}$                                       | 94,2   | $8,804 \times 10^{-5}$                                       | 94,4   | $7,503 \times 10^{-5}$                                       | 95,7   | $1,105 \times 10^{-4}$                                       | 93,5   |

Média  $W_{\text{corr}}$  - média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e (EI%) - Eficiência de Inibição em porcentagem (%).

### 5.3.2 Ensaios gravimétricos: variando a temperatura

A Tabela 5.12 apresenta os resultados da eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de perda de massa do aço-carbono 1020 após 4 h de imersão a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dos extratos em estudo (resíduos e materiais comerciais), nas temperaturas de 25 e 55 °C. Para os parâmetros investigados, observa-se que o extrato da cevada em grão apresenta maior aumento percentual da eficiência de inibição (23%) com o aumento da temperatura, seguido pelos extratos do resíduo do beneficiamento do grão de cevada (10%), do resíduo do processo de maltagem (5%) e da cevada torrada e moída (4,3%).

**Tabela 5.12: Eficiência de inibição em (%) em 4 h de ensaio a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  para os extratos do resíduo do beneficiamento do grão de cevada, resíduo do processo de maltagem, extrato de cevada em grão e cevada torrada e moída, nas temperaturas de 25 e 55 °C.**

| TEMPERATURA<br>(°C) | EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (%)                  |                                 |                |                        |
|---------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|----------------|------------------------|
|                     | Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada | Resíduo do Processo de Maltagem | Cevada em Grão | Cevada Torrada e Moída |
| 25                  | 79,9                                        | 80,9                            | 71,5           | 77,2                   |
| 55                  | 87,9                                        | 85,0                            | 87,8           | 80,5                   |

### 5.3.3 Ensaios Eletroquímicos: espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença dos extratos de resíduos e materiais comerciais

A Tabela 5.13 apresenta a eficiência de inibição em porcentagem (%) calculada a partir dos valores de  $R_{ct}$  obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica para os extratos dos resíduos dos materiais comerciais na concentração de 100 e  $800 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com os diagramas de impedância obtidos, todos os extratos apresentam aumento da eficiência de inibição com o aumento da concentração e apresentaram aumento dos parâmetros eletroquímicos  $R_{ct}$  e  $R_p$ , e diminuição da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em relação ao ensaio realizando na ausência de inibidor. Para todos os extratos, o processo de adsorção seguiu a isoterma de Langmuir, mostrando que em meio de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a ação inibidora do processo corrosivo para o aço-carbono 1020 ocorre pela formação de uma monocamada na superfície metálica pela adsorção de moléculas presentes nos extratos.

**Tabela 5.13: Eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica e para os extratos dos resíduos e dos materiais comerciais, na concentração de 100 e 800 mg L<sup>-1</sup>.**

| Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO (%)                  |                                 |                |                        |
|------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|----------------|------------------------|
|                                    | Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada | Resíduo do Processo de Maltagem | Cevada em Grão | Cevada Torrada e Moída |
| 100                                | 79,6                                        | 82,1                            | 87,8           | 76,5                   |
| 800                                | 95,0                                        | 92,6                            | 95,3           | 92,0                   |

#### 5.3.4 Ensaios Eletroquímicos: curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na ausência e presença dos extratos dos resíduos e dos materiais comerciais

A Tabela 5.14 apresenta a densidade de corrente de corrosão em mA cm<sup>-2</sup> e a eficiência de inibição em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica para os extratos dos resíduos e dos materiais comerciais na concentração de 100 e 800 mg L<sup>-1</sup>.

Os valores de eficiência de inibição aumentam com o aumento da concentração dos extratos e verifica-se que há diminuição nas densidades de corrente de corrosão em presença dos extratos em relação ao sistema sem inibidor.

**Tabela 5.14: Densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) em mA cm<sup>-2</sup> e a eficiência de inibição (EI) em porcentagem (%) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica para os extratos dos resíduos e materiais comerciais, na concentração de 100 e 800 mg L<sup>-1</sup>.**

| Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO GRÃO DE CEVADA |        | RESÍDUO DO PROCESSO DE MALTAGEM   |        | CEVADA EM GRÃO                    |        | CEVADA TORRADA E MOÍDA            |        |
|------------------------------------|---------------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
|                                    | $j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> )           | EI (%) | $j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> ) | EI (%) | $j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> ) | EI (%) | $j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> ) | EI (%) |
| 100                                | 2,35x10 <sup>-1</sup>                       | 75,1   | 2,20x10 <sup>-1</sup>             | 76,7   | 1,79x10 <sup>-1</sup>             | 81,0   | 2,04x10 <sup>-1</sup>             | 78,4   |
| 800                                | 4,90x10 <sup>-2</sup>                       | 94,8   | 1,41x10 <sup>-1</sup>             | 85,1   | 5,18x10 <sup>-2</sup>             | 94,5   | 8,75x10 <sup>-2</sup>             | 90,7   |

Portanto, as substâncias responsáveis pela inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> não são perdidas durante os processos industriais como o processo do beneficiamento do grão de cevada e o processo de maltagem.

#### 5.4 Análise quantitativa de Fenóis Totais

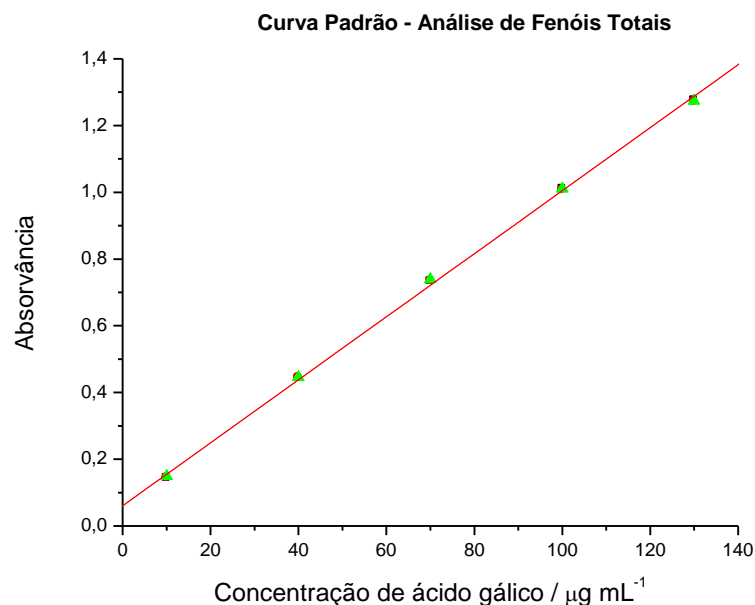
Com o objetivo de caracterizar os extratos utilizados nos experimentos, foram realizadas análises de fenóis totais por espectrofotometria, utilizando a metodologia descrita por Singleton et al. (1999). A Tabela 5.15 apresenta os valores de absorvância para diferentes concentrações de ácido gálico, utilizado como padrão.

**Tabela 5.15: Valores de leitura das absorvâncias das soluções padrão de ácido gálico.**

| Padrão         | Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | ABS <sub>1</sub> | ABS <sub>2</sub> | ABS <sub>3</sub> | Média | Desvio Padrão         |
|----------------|----------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-----------------------|
| P <sub>1</sub> | 10                                     | 0,144            | 0,145            | 0,149            | 0,146 | $2,65 \times 10^{-3}$ |
| P <sub>2</sub> | 40                                     | 0,442            | 0,446            | 0,446            | 0,445 | $2,31 \times 10^{-3}$ |
| P <sub>3</sub> | 70                                     | 0,734            | 0,735            | 0,739            | 0,736 | $2,65 \times 10^{-3}$ |
| P <sub>4</sub> | 100                                    | 1,01             | 1,01             | 1,01             | 1,01  | $2,08 \times 10^{-3}$ |
| P <sub>5</sub> | 130                                    | 1,22             | 1,27             | 1,27             | 1,27  | $2,00 \times 10^{-3}$ |

Os dados da Tabela 5.15 foram usados na construção da curva analítica, apresentada na Figura 5.9 (Concentração *versus* Absorvância), cuja equação da reta pode ser vista na Equação 5.1.

$$y = 0,00944x + 0,06037 \quad (5.1)$$



**Figura 5.9: Curva analítica padrão de ácido gálico (concentração *versus* absorvância).**



A concentração (Tabela 5.17) e o teor de fenóis totais (Tabela 5.18) presentes nos extratos foram calculadas a partir dos dados obtidos de absorvância de cada extrato em estudo (Tabela 5.16) e partir da Equação 5.1.

**Tabela 5.16: Valores de leitura das absorvâncias dos extratos.**

| EXTRATOS                                    | Massa (g) | Abs <sub>1</sub> | Abs <sub>2</sub> | Abs <sub>3</sub> | Média |
|---------------------------------------------|-----------|------------------|------------------|------------------|-------|
| Cevada em Grão                              | 0,0250    | 0,269            | 0,269            | 0,270            | 0,269 |
| Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada | 0,0250    | 0,436            | 0,435            | 0,437            | 0,436 |
| Cevada Torrada e Moída                      | 0,0250    | 0,493            | 0,496            | 0,492            | 0,494 |
| Resíduo de Processo de maltagem             | 0,0250    | 0,950            | 0,950            | 0,953            | 0,951 |

**Tabela 5.17: Valores concentração de fenóis totais presentes nos extratos em  $\mu\text{g mL}^{-1}$**

| EXTRATOS                                    | Conc <sub>1</sub><br>( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | Conc <sub>2</sub><br>( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | Conc <sub>3</sub><br>( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | MÉDIA<br>( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|
| Cevada em Grão                              | 22,1                                           | 22,1                                           | 22,2                                           | 22,1                               |
| Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada | 39,8                                           | 39,7                                           | 39,9                                           | 39,8                               |
| Cevada Torrada e Moída                      | 45,8                                           | 46,1                                           | 45,7                                           | 45,9                               |
| Resíduo de Processo de maltagem             | 94,2                                           | 94,2                                           | 94,6                                           | 94,3                               |

**Tabela 5. 18: Teor de fenóis totais dos extratos em estudo.**

| EXTRATO                                     | TEOR<br>(mg EAG/100 g de amostra) | TEOR<br>(mg EAG/kg de amostra) |
|---------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Cevada em Grão                              | 88,4                              | 884,0                          |
| Resíduo do Beneficiamento do Grão de Cevada | 159                               | 1592                           |
| Cevada Torrada e Moída                      | 184                               | 1836                           |
| Resíduo do Processo de maltagem             | 377                               | 3772                           |

Segundo Kähkönen et al. (1999), a quantidade de fenóis totais varia amplamente em materiais vegetais e em um dos seus estudos os valores variaram de 0,20-155,3 mg GAE / g de material seco, entre um grupo de 92 materiais vegetais comestíveis e não comestíveis (bagos, frutas, legumes, ervas, cereais, materiais de árvores, brotos de vegetais e sementes).

Para o grão de cevada, o valor do teor de fenóis totais, está de acordo com o encontrado em variedades de cevada, registrado em 752,50 mg/kg a 1564,37 mg/kg em um trabalho realizado por Bezerra (2009), mostrando uma correlação positiva com o conteúdo encontrado.

Apesar dos resultados de eficiência de inibição obtidos a partir dos diferentes ensaios realizados (gravimétricos e eletroquímicos) serem muito próximos, o teor de fenóis totais nos extratos em estudo são bem diferentes. Portanto, não há correlação direta entre a ação inibidora e o teor de fenóis totais. Este comportamento já havia sido relatado por Souza et al. (2015).

## 5.5 Análise morfológica da superfície do aço-carbono

A Figura 5.10 mostra as análises morfológicas da superfície em MEV do aço-carbono 1020 após 2 h de imersão na ausência ( $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e presença dos extratos inibidores na concentração de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

A análise corroborou com os resultados obtidos pelos ensaios gravimétricos e eletroquímicos, pois na ausência dos inibidores foi possível observar a rugosidade da superfície, devido ao ataque ácido ( $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ), característica da corrosão uniforme. Contudo, na presença de todos os extratos em estudo, observa-se uma redução significativa da corrosão nos corpos de prova (quando comparado ao corpo de prova sem inibidor), podendo-se inclusive, visualizar as linhas de polimento, indicando que na presença dos inibidores houve proteção da superfície metálica.

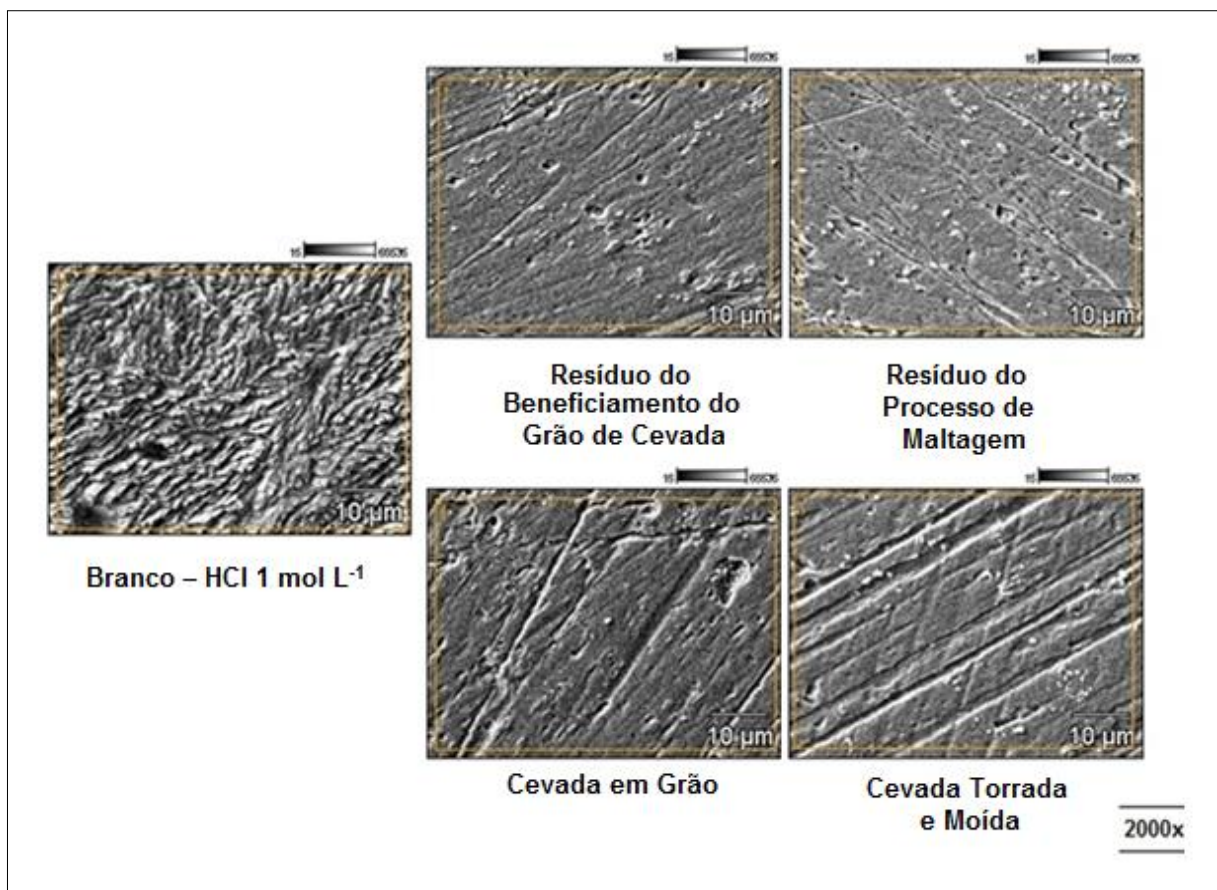


Figura 5.10: Análise da superfície do aço-carbono 1020 em solução aquosa de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  após 2 h de imersão, na ausência (branco) e presença dos extratos inibidores (resíduo do beneficiamento do grão de cevada, resíduo do processo de maltagem, cevada em grão e cevada torrada e moída) na concentração de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 6 CONCLUSÕES

Os extratos dos resíduos do beneficiamento do grão de cevada e do processo de maltagem mostraram-se efetivos inibidores naturais de corrosão para o aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pois apresentaram eficiência de inibição do processo corrosivo, tão boa quanto o extrato da matéria-prima (o grão de cevada), corroborado pelos resultados das análises gravimétricas, eletroquímicas e análise morfológica de superfície por microscopia eletrônica de varredura.

A análise dos resultados mostra que não há uma correlação direta entre o teor total de fenóis e a eficiência de inibição, visto que o material com maior teor de fenóis totais apresentou eficiência tão boa quanto o material com menor teor. Porém, este resultado não é determinante para se descartar o composto fenólico como responsável pela ação inibidora da corrosão do aço-carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; o que pode-se afirmar, é que a análise de fenóis totais não induz a uma maior ou menor eficiência de inibição.

Todos os extratos apresentaram um comportamento característico de um mecanismo de adsorção química e obedeceram à isoterma do modelo de Langmuir.

A adição do inibidor não modifica o mecanismo da reação catódica de desprendimento de hidrogênio, mas provavelmente pode afetar o mecanismo de dissolução metálica, visto que houve uma variação significativa das constantes anódicas de Tafel e no diagrama de impedância eletroquímica houve o aparecimento de um arco capacitivo em mais baixas frequências.

Todos os ensaios realizados confirmam que não houve diferença significativa (com relação à eficiência de inibição) entre os extratos dos resíduos e os extratos dos materiais comerciais.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-GABER, A.M.; ABD-EL-NABEY, B.A.; SIDAHMED, I.M.; EL-ZAYADY, A.M.; SAADAWY, M. **Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media.** *Corrosion Science* 48 2765–2779, 2006.
- ALMEIDA, A. R. **Compostos Bioativos do Bagaço de Malte: Fenólicos, Capacidade Antioxidante In Vitro e Atividade Antibacteriana.** 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2014.
- AL-OTAIBI, M. S.; AL-MAYOUF, A. M.; KHAN, M.; MOUSA, A. A.; AL-MAZROA, S. A.; & ALKHATHLAN, H. Z. **Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media.** *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 340-346, 2014.
- ALSABAGH, A. M., MIGAHED, M. A., ABDELRAOUF, M., & KHAMIS, E. A. **Utilization of Green Tea as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in acidic media.** *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 1855-1872, (2015).
- AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2006.
- ARAÚJO, D. M. D. **Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo.** 2010. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2010.
- ARAÚJO, F. A. **Café (*Coffea arabica*, L.) submetido a diferentes condições de torrefação: caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial.** 2007. 130 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2007.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; **Physical Chemistry**, 8th ed., Oxford University Press, 2006.
- BEZERRA, A. S. **Caracterização de compostos antioxidantes em grãos de diferentes cultivares de cevada (*Hordeum vulgare* L.).** 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2009. Disponível em:  
<[http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=2383](http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2383)>  
Acesso em: 07/03/2015.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry: fundamentals of electrodicts**. 2nd ed. New York: Plenum, 1923. p. 1035-1400.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Portaria nº 691, de 22 de novembro de 1996. Aprova a Norma de Identidade e Qualidade da Cevada, para comercialização interna. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, p. 24751, 25 nov. 1996. Seção 1.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., **Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications**, 1ª ed., New York, Oxford University Press, 1996.

BRIGGS, D. **Malt Modification - A Century of Evolving Views; Journal of the Institute of Brewing**. Volume 108, pp. 395-405. 2002.

BROCHIER, M. A.; CARVALHO, S. **Environmental, productive and economic aspects of use of brewery residue as food of lamb feedlots in finishing phase**. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 33, n. 5, p. 1392-1399, 2009.

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2005.

CARDOSO, S. P., REIS, F. A. dos, MASSAPUST, F. C. **Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão**. *Química Nova*, vol. 28, n. 5, p. 756-760, ISSN 0100-4042, 2005.

Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No5\\_756\\_03-AR04106.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No5_756_03-AR04106.pdf)>. Acesso em: 01/04/2015.

CARVALHO, L. A. D., ANDRADE, A. R. D., & BUENO, P. R. **Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes**. *Química Nova*, 29(4), 796-804. 2006.

CARVALHO, L. J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto - inspeção e técnicas eletroquímicas**. Co-edição, São Paulo: Ed. PINI, Goiânia: Ed. UFG, 1997.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Emergências Químicas. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergenciasquimicas/137-principaisacidentes>>. Acesso em: 06/06/2015.

CHARRET, S. F. **Avaliação do Potencial de Solos na Faixa de Dutos na Indução da Biorrosão de Metais**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química (EQ). Rio de Janeiro – RJ, 2010.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**, 7ª ed., ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E. **Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts**. *Corrosion Science* 52, 2341-2348, 2010.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E. **Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution**. *Materials Research*. 17(6): 1581-1587, 2014.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A. G.; CABRAL, L. M. C.; TORRES, A. G., & MONTEIRO, M. V. C. **Grape Pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions**. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(12), 11941-11956, (2012).

DA ROCHA, R. F. R. M. **Monitorização de parâmetros físico-químicos do grão de cevada/malte ao longo do processo de maltagem**. 2014. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Porto, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto – Portugal, 2014.

DE ARAÚJO, M. A.; BORGES, M. R. M.; CAJAZEIRAS, J. B. et al.; **Extrato aquoso de *Citrus sinensis* como inibidor da corrosão do aço carbono 1010 em meio de ácido clorídrico**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 35ª, 2012. Anais, Águas de Lindóia - SP, Brasil, 2012.

DE CARVALHO, L. J. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos de sulfetos em altas temperaturas**. 2004. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2004.

DE MORI, C.; MINELLA, E. **Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da cevada**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2012. 28 p. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 139). Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do139.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do139.htm)> Acesso em: 10/10/2014.

DE SOUZA, E. D. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação de água produzida em poços petrolíferos.** 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão - SE, 2010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras.** Porto Alegre, EDI. PUC-RS, 2007.

DRAGONE, S. I. M. **Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos.** 2007. 175 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo – SP, 2007.

EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M. **Natural Honey as corrosion inhibitor for Metals and Alloys. II. C-steel in High Saline Water.** *Corrosion Science*, n. 42, p. 731-738, 2000.

EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M.; EL-TANTAWY, Z. E. **Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract.** *Corrosion Science*, v. 47, n. 2, p. 385-395, 2005.

FELIPE, M. B., MACIEL, M. A. M., MEDEIROS, S. R., & SILVA, D. R. **Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais.** *Revista Virtual de Química*, 5(4), 746-759, (2013).

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**, 1st Ed., São Carlos – SP. Editora da UFSCar, 1996.

FERREIRA, J. M. et al. **Estudo do equilíbrio e cinética da bio-sorção do Pb<sup>2+</sup> por *Saccharomyces cerevisiae*.** *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. **A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos.** *Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (2), 293-309.

Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/490/422>>. Acesso em: 08/07/2014.

FREIRE, K, R, R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto.** 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2005.



GANGOPADHYAY, N.; HOSSAIN, M. B.; RAI, D. K.; BRUNTON, N. P. **A Review of Extraction and Analysis of Bioactives in Oat and Barley and Scope for Use of Novel Food Processing Technologies.** *Molecules*, 20(6), 2015, 10884-10909.

GENTIL, V. *Corrosão*, 3ª Ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC. 2011.

GONÇALVES, J. C. **Estudo de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo-avaliação em laboratório de inibidor de corrosão comercial e agentes neutralizantes.** 2007. 74 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

GONÇALVES, J. C. S.; BODE, K. (Org.) **Edifício ambiental.** 1ed. São Paulo, SP: Oficina de Textos, 2015.

GROSS, E.; PIRES, M.; FERNANDES, V. **Curso Teórico Prático de Técnicas em Microscopia Eletrônica** - Universidade Estadual de Santa Cruz, 2014.

HOLLAUER, E.; CARDOSO, S. P.; REIS, F. A.; MASSAPUST, C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A. S.; OLIVEIRA, T. S.; GOMES, J. A. C. P. **Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão.** *Química Nova*, 2005, vol. 28, n. 5, p. 756-760. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No5\\_756\\_03-AR04106.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No5_756_03-AR04106.pdf)>. Acesso em: 10/06/2015.

JOUKOSKI, A. **Estudo do desempenho de concretos para artefatos de redes de distribuição de energia elétrica destinadas a ambientes litorâneos.** 2003. 242 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Universidade Federal do Paraná – PR, 2003.

KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; VUORELA, H. J.; HAUHA, J. P.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. **Antioxidant activity of plants extracts containing phenolic compounds.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.v.47, p. 3954-3962, 1999.

KAMAL, C.; SETHURAMAN, M. G. **Spirulina platensis – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 155-161, 2012.

KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. **Investigação e Caracterização de Produtos Naturais como Inibidores de Corrosão Atóxicos para Aço Carbono em Meio de Ácido Clorídrico.** Escola Politécnica da Universidade São Paulo, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação – 2011.

LIZARAZO, D. X. C. **Parâmetros físico-químicos, germinativos e microestruturais de qualidade em cultivares brasileiros de cevada cervejeira.** 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias) - Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis - SC, 2003.

MAINIER, F. B. **Apostila do Curso de Corrosão e Inibidores;** 2003.

MAINIER, F. B. **Corrosão na indústria de petróleo e técnicas anticorrosivas.** In: Encontro de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo - ENGEPE 2010, 8º, 2010, Rio de Janeiro. Congresso. Macaé: UFF, 2010. v. 1, p. 1 - 176.

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. Disponível em: <[www.uff.br/engevista/36Engevista9.pdf](http://www.uff.br/engevista/36Engevista9.pdf)>. Acesso em: 11/04/2015.

MALISKA, A. M.; **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise,** 2013.

MALTIBERICA - **Manual de Boas Práticas Agrícolas Cultura da Cevada Dística para Malte,** Novembro de 2009. Disponível em: <<http://agrogestao.com/ficheiros/Maltiberica Manual Boas Praticas Agricolas web.pdf>>. Acesso em: 06/02/2015.

MELO, P. S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais.** 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba - SP, 2010.

MENEZES, M. A. M. de. **Desenvolvimento de inibidores de corrosão para uso na etapa de acidificação de poços de petróleo.** 2007. 229 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/ TPQB. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

NEDDEN, A. G. P. **Análise do processo de quebra de gotas de uma emulsão óleo-água no escoamento entre discos paralelos.** 2010. 89 f. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica. Rio de Janeiro – RJ, 2010.

NOGUEIRA, P. M. **Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno.** Boletim Técnico da PETROBRÁS, v.2, n. 45, 2002. Disponível em: <[www2.petrobras.com.br/boletim/Boletim\\_45\\_2/2.pdf](http://www2.petrobras.com.br/boletim/Boletim_45_2/2.pdf)> Acesso em:13/03/2015.

NOVACK, M. M. E. **Avaliação nutricional de grãos de cevada submetidos a diferentes processamentos.** 2010. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2010.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão.** CETEM / MCT. Rio de Janeiro – RJ, 2011.

ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. **Utilization of water melon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 239-247, 2015.

OLIVEIRA M. M. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade de Água e Alimentos) – Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011. Disponível em:  
<<http://repositorio-berto.up.pt/bitstream/10216/20775/2/DISSERTA%C3%83O.pdf>>.  
Acesso em: 14/08/2014.

OZDEMIR, M., DEVRES, O. **Analysis of color development during roasting of hazelnuts using response surface methodology.** *Journal of Food Engineering*, v. 45, p. 17-24, 2000.

PEREIRA, A. P. **Resistência à Corrosão de Aços Austeníticos Utilizados em Meio a Glicerina Ácida em uma Planta de Produção de Biodiesel.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - MG, 2013.

PEREIRA, S. S. A. A.; PÊGAS, M. M.; FERNÁNDEZ, T. L.; MAGALHÃES, M.; SCHÖNTAG, T. G.; LAGO, D. C.; SENNA, L. F. de; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science* 65 (2012) 360-366.

PINTO, A. R. M. **Avaliação do processo de secagem no fabrico de malte.** 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar - Processamento de Alimentos). Instituto Superior Técnico da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa – Portugal, 2013.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*.** 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2009.

PORTO, P. D. D. (2011). **Tecnologia de fabricação de malte: uma revisão.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos. Curso de Engenharia de Alimentos, 2011.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G., **Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review**, Mater. Lett. (2008).

RAMANATHAN, L. V., **Corrosão e seu Controle**, Ed. Lemus, 1990.

ROJAS, Y. A. H. **Estudo eletroquímico e caracterização das camadas de produtos de corrosão por CO<sub>2</sub> em aços API5L X80 e API 5CT P110**. 2014. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, 2014.

ROSA, C. F.; BETA, T.; FULCHER, G.; FRANCISCO, A. D. **Efeito do perolamento na atividade antioxidante e composição fenólica de cevada**. Alimentos e Nutrição, v. 18, n. 1, p. 69 – 75, jan /mar. 2007.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria**. In: Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, SIGERA, v. 15, 2011.

ROSLIZA, R.; NIK, WB Wan. **Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater**. *Current Applied Physics*, v. 10, n. 1, p. 221-229, 2010.

SATAPATHY, A. K., GUNASEKARAN, G., SAHOO, S. C., AMIT, K., & RODRIGUES, P. V. **Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution**. *Corrosion science*, 51(12), 2848-2856. (2009).

SILVA, J. S.; PARIZZI, F. C.; SOBRINHO, J. C. **Beneficiamento de Grãos**. Cap 13, p.1-17, 1995. Disponível em:  
<[http://www.ufv.br/Dea/poscolheita/Livro%20Secagem%20e%20Armazenagem%20de%20Produtos%20Agricolas/livro/mb\\_cord/mb1/cap13.pdf](http://www.ufv.br/Dea/poscolheita/Livro%20Secagem%20e%20Armazenagem%20de%20Produtos%20Agricolas/livro/mb_cord/mb1/cap13.pdf)>  
Acesso em: 25/05/2015.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent**. *Methods in Enzymology*, v. 299, p. 152-178, 1999.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson. 2005. 999 p.

SOUZA, E. C. C. A. **Estudo da ação inibidora das Melanoidinas na corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido**. 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro – RJ, 2014.

SOUZA, T. F., MAGALHÃES, M., TORRES, V. V., & D'ELIA, E. **Inhibitory Action of *Ilex paraguariensis* Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution.** *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 22-33. (2015).

**TECNOLOGIA DAS BEBIDAS ALCOÓLICAS.** 2013. Disponível em: <<http://blackhorsebebidasalcoholicas.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 15/06/2014.

TORRES, V. V. **Estudo Comparativo de Extratos de Semente de Mamão e de Compostos Derivados de Tioureias como Inibidores de Corrosão para o Aço-Carbono em Meio Ácido.** 2014. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2014.

TORRES, V. V. **Extratos de Produtos Naturais como inibidores de Corrosão para o Aço-carbono 1020.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F. DE; 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.** *Corrosion Science*, v.53, (2011), 2358-2392.

TUSSOLINI, M. **Estudo da Aplicação de Azóis na Inibição da Corrosão do Aço Inoxidável ABNT 430 em Meio Ácido.** 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro. Guarapuava – PR, 2010.

UMOREN, S. A., EDUOK, U. M., SOLOMON, M. M., & UDOH, A. P. **Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques.** *Arabian Journal of Chemistry*. (2011).

UMOREN, S. A., OBOT, I. B., & OBI-EGBEDI, N. O. **Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid.** *Journal of materials science*, 44(1), 274-279. (2009).

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Edusp, 2013.