



AVALIAÇÃO DE BORRA DE CAFÉ EXPRESSO EM CÁPSULAS COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA AÇO CARBONO EM MEIO SALINO

Larissa P. Godinho^{1*}, Miguel B. de Abreu¹, Antonio V. C. Braga¹, Lilian F. de Senna¹ e Dalva C. B. do Lago¹

1- Departamento de Química Analítica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Av. São Francisco Xavier, 524, PHLC, sala 427, Maracanã, CEP 20550-013, Rio de Janeiro, RJ

larissa.pg@hotmail.com

RESUMO

Inibidores de corrosão são muito empregados para combater a corrosão do aço carbono em meios contendo íons Cl^- . Porém, a atual preocupação com a sustentabilidade e o elevado custo do uso de inibidores sintéticos levou à busca por alternativas menos dispendiosas e ecologicamente corretas. Resíduos agroalimentares geralmente apresentam grandes quantidades de compostos polifenólicos, podendo ser utilizados como extratos inibidores de corrosão. Nesse trabalho, estudou-se a ação inibidora do extrato da borra de café expresso em cápsula do tipo Ristretto na corrosão do aço carbono 1020 em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foram realizadas extrações aquosas da borra de café, sendo os extratos adicionados ao meio corrosivo em diferentes concentrações (5, 10, 20, 30 e 40% v/v). Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP) do aço carbono foram realizados em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (branco) e presença dos extratos aquosos e os resultados mostraram que, independente das concentrações utilizadas, os extratos inibiram a corrosão do aço carbono em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A melhor capacidade protetiva foi obtida quando 10 % v/v foram adicionados ao meio salino, atingindo valores de EI% de 74,01% (ensaios de EIE) e 74,31% (ensaios de PP). Ensaios de perda de massa foram realizados para essa condição, por duas horas, confirmando sua boa inibição no meio estudado (82,70%). Os resultados de PP sugerem ainda um comportamento anódico para a maioria das concentrações. Assim, os resultados obtidos indicam que o extrato de borra de café expresso em cápsulas do tipo Ristretto pode ser usado como um inibidor de corrosão para o aço carbono em meio salino.

Palavras-chave: corrosão; inibidores naturais; borra de café; meio salino; aço carbono 1020.

INTRODUÇÃO

O aço carbono é largamente empregado na fabricação de diversos componentes de equipamentos para prospecção e extração de petróleo⁽¹⁻³⁾. O desenvolvimento de produtos capazes de inibir a corrosão proveniente de um meio rico em ânions cloreto, em especial oriundos do ambiente marinho, tem se mostrado uma promissora fonte de pesquisa para indústrias petrolíferas, especialmente por conta das maiores reservas de petróleo estarem localizadas no mar.

Atualmente, há uma preocupação crescente com a toxicidade, biodegradabilidade e bioacumulação de inibidores de corrosão lançados no meio ambiente. A necessidade de preservação ambiental requer a substituição quase que imediata dos inibidores tóxicos, como aqueles a base de cromato ou nitrito, por outros menos agressivos. Deste modo, extratos provenientes de plantas e outros rejeitos naturais, tornam-se candidatos interessantes a potenciais inibidores de corrosão. O uso de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço carbono, principalmente em meio ácido⁽⁴⁻⁶⁾, tem sido avaliado com o objetivo de atender as normas das agências de controle ambiental e para estimular o aproveitamento de resíduos, que apresentam natureza não tóxica e são, em sua maioria, biodegradáveis. Tais produtos são fontes baratas, prontamente disponíveis e renováveis. Contudo, a avaliação destes inibidores para aço carbono em meio salino não é muito reportada na literatura, havendo poucos exemplos disponíveis⁹.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa estudou extratos aquosos de borras de café expresso em cápsula como inibidores de corrosão do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol.L⁻¹, tendo sido obtidos resultados bastante satisfatórios⁽⁶⁾. Assim, em continuidade a esses estudos, o presente trabalho estudou a ação inibidora do extrato aquoso de borras de cafés expresso em cápsula do tipo *Ristretto* na corrosão do aço carbono 1020 em NaCl 0,5 mol. L⁻¹.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova

Corpos de prova (CP) de aço carbono AISI 1020 de 20 mm X 20 mm foram utilizados, tanto nos ensaios de caracterização eletroquímica como de perda de massa. Os CP foram lixados com lixas d'água de 80 a 1500 mesh, seguido de limpeza com água e etanol, sendo finalmente secos com ar morno. Os CP preparados foram guardados em dessecador até o uso.

Preparação do extrato inibidor

A obtenção do extrato de inibidor foi realizada usando as condições otimizadas obtidas por Costa et al.⁽⁶⁾. Assim, foram pesados, numa balança analítica, aproximadamente 3g de borra de café úmido para cada 30 mL de água deionizada adicionada. A extração ocorreu a 77° C, durante um tempo 13 minutos. Posteriormente o extrato foi filtrado a vácuo e guardado em geladeira para uso.

Caracterização eletroquímica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata, utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm/Autolab 302 N e empregando uma célula de três eletrodos. O CP de aço carbono atuou como eletrodo de trabalho, enquanto uma espiral de platina e um eletrodo de calomelano saturado completaram a célula, como contra-eletrodo e referência, respectivamente. O meio corrosivo foi composto por uma solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, contendo diferentes concentrações de extrato inibidor: 0, 5, 10, 20, 30 e 40 % v/v. Para comparação, ensaios em meio contendo apenas NaCl 0,5 mol.L⁻¹ (ensaio em branco) também foram realizados.

Nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), foi realizada a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) por cerca de 90 min. Em seguida, aplicou-se uma perturbação senoidal de potencial no OCP, com amplitude de 10 mV, em uma faixa de

frequência entre 0,001 Hz e 10^5 Hz. Os resultados foram simulados e ajustados através do software Nova 1.10. A eficiência de inibição da corrosão ($E.I\%$) para cada sistema e do ensaio em branco foi calculada a partir dos valores de resistência de transferência de carga ($R_{tc,0}$ para o ensaio em branco e R_{tc} para aqueles com os inibidores), obtidos dos ensaios de EIE, conforme Equação A. Adicionalmente, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculada com base na admitância do elemento de fase constante (EFC) através da Equação B, onde N define o grau de equivalência do EFC para o componente capacitivo.

$$E.I\% = \frac{R_{tc} - R_{tc,0}}{R_{tc}} \times 100 \quad (A) \quad C_{DCE} = EFC^{\frac{1}{N}} \times \left(\frac{R_{tc} \times R_s}{R_{tc} + R_s} \right)^{\left(\frac{1-N}{N} \right)} \quad (B)$$

Posteriormente aos ensaios de EIE, os sistemas foram submetidos à polarização potenciodinâmica (PP), variando o potencial entre ± 500 mV ao redor do OCP. Foi utilizada velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} e, a partir dos dados obtidos, foram determinados os parâmetros de Tafel, utilizando o mesmo software Nova 1.10. Com base nesses ensaios, a $E.I\%$ também foi calculada, usando as densidades de corrente de corrosão obtidas na ausência ($j_{corr,0}$) e presença (j_{corr}) do inibidor pelo método da extrapolação de Tafel (Equação C).

$$E.I\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad (C)$$

Ensaio de perda de massa

Os CP de aço carbono foram pesados em balança analítica Sartorius, com sensibilidade de 0,1 mg. Em seguida, foram imersos (em triplicata) em solução de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença de extrato aquoso inibidor testado, por 2 horas. Ao final da imersão, os CP foram decapados em solução de Clarck por 180 s, sendo lavados com água destilada, secos e novamente pesados, a fim de determinar a massa final e calcular a taxa de corrosão (W_{corr}), usando a Equação D. Nesta, A é a área do CP (cm^2) e t é o tempo de exposição ao meio corrosivo (h). Para o cálculo da eficiência de inibição, a Equação E foi utilizada, sendo o W_{corr} e $W_{corr,0}$ as taxas de corrosão dos CP imersos nos meios corrosivos contendo o inibidor e no ensaio em branco, respectivamente.

$$W_{corr} = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{A \cdot t} \quad (D) \quad E.I(\%) = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \cdot 100 \quad (E)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados dos ensaios de EIE dos eletrodos imersos em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença ou ausência do extrato inibidor no meio corrosivo (Figura 1A), apresentaram um único arco capacitivo, atribuído a uma única constante de tempo e relacionado ao processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Este resultado indica que a corrosão do aço nos meios estudados é principalmente controlada pelo processo de transferência de carga e que a presença do inibidor no meio corrosivo não alterou o mecanismo de corrosão do aço carbono 1020 em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, independente da concentração de extrato utilizada.

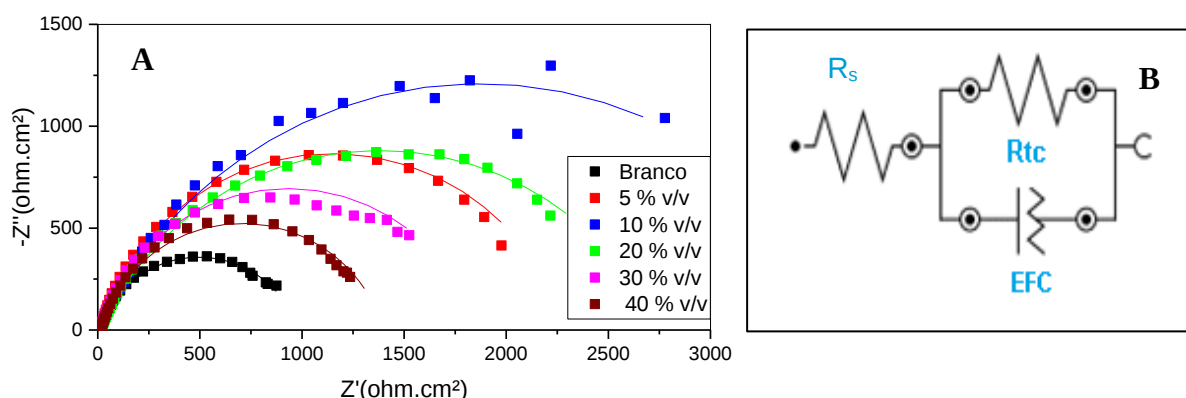


Figura 1. (A) Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença dos extratos obtidos utilizando água como solvente extrator, adicionados em diferentes concentrações ao meio corrosivo. (B) Circuito elétrico equivalente utilizado para simular os dados de EIE. R_s é a resistência da solução, R_{tc} é a resistência de transferência de carga e EFC é a admitância do elemento de fase constante.

Nota-se ainda que, quando comparado ao ensaio em branco, a presença do extrato inibidor aumento o arco capacitivo, diminuindo a corrosão do aço carbono no meio salino, em todas as concentrações estudadas. Este resultado é corroborado pelos valores de R_{tc} obtidos pela simulação dos dados de EIE usando o circuito equivalente da Figura 1B (Tabela1). Contudo, ao contrário do que foi verificado em meio ácido⁽⁶⁾, o arco capacitivo diminuiu quando maiores concentrações do inibidor foram usadas. Esse resultado pode estar relacionado com o modo de adsorção das substâncias inibidoras na superfície do substrato⁽⁷⁾.

Tabela 1. Parâmetros obtidos a partir da simulação dos dados de EIE para o aço carbono 1020 em NaCl 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença de extratos aquosos de borras de café expresso em cápsulas do tipo *Ristretto*, em diferentes concentrações.

Ensaio	Concentração de inibidor (%v/v)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	N	C_{DCE} (mF.cm ⁻²)	E.I. (%)
Branco	-	10,68	969,85	0,810	0,49	-
1	5	11,66	2268,40	0,828	0,54	57,25
2	10	9,86	3731,20	0,734	0,50	74,01
3	20	9,34	2738,30	0,728	0,11	64,58
4	30	11,17	1844,21	0,822	0,07	47,41
5	40	12,87	1386,00	0,832	0,07	30,03

Verifica-se, na Figura 1B e Tabela 1, que o ensaio em que 10 %v/v do extrato inibidor apresentou o maior arco capacitivo, maior valor de R_{tc} (3731,20 $\Omega.cm^2$) e, consequentemente, a maior eficiência de inibição (74,01%). No entanto, os resultados de *E.I.* % obtidos em meio salino são bem menores do que aqueles verificado para esse inibidor quando o aço carbono foi imerso em meio de HCl 1,0 mol.L⁻¹⁽⁶⁾. Resultados similares foram obtidos em outros trabalhos do nosso grupo⁸, sendo associados à formação de um produto de corrosão pouco aderente.

Polarização Potenciodinâmica (PP)

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes à extrapolação de Tafel obtidos a partir das curvas de PP dos corpos de prova de aço carbono, para os experimentos realizados na presença ou ausência dos extratos no meio salino.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir da extrapolação de Tafel das curvas de PP do aço carbono 1020 em NaCl 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença de extratos aquosos de borras de café expresso do tipo Ristretto, adicionados em diferentes concentrações ao meio salino.

Condição		OCP (V)	Parâmetros de Tafel				
Condição	Extrato		β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm ²)	E.I.(%)
Branco	NaCl 0,5 mol/L	-0,657	53	64	-0,810	2,53E-06	-
1	5 %v/v	-0,580	99	49	-0,707	1,59E-06	37,22
2	10 %v/v	-0,553	109	87	-0,614	6,51E-07	74,31
3	20 %v/v	-0,518	58	70	-0,644	1,23E-06	51,53
4	30%v/v	-0,662	88	112	-0,762	1,68E-06	33,83
5	40 %v/v	-0,622	130	68	-0,734	1,87E-06	26,07

Observou-se, em todos os casos, um decréscimo dos valores de j_{corr} na presença do extrato inibidor, confirmando mais uma vez o potencial do extrato aquoso estudado como inibidor de corrosão para o aço no meio salino. Em concordância com os resultados de EIE, o maior valor de $E.I.\%$ foi obtido quando 10 %v/v do extrato foi adicionado ao meio corrosivo (74,31 %). Verifica-se também que, na presença dos extratos, o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço carbono foi deslocado para valores mais positivos em relação ao branco, indicando um caráter anódico do inibidor. Deslocamentos mais positivos que 85 mV foram detectados para as concentrações de 5, 10 e 20% v/v. Nas outras concentrações, os extratos atuam como inibidores mistos.

Ensaio de Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa, realizados apenas na condição que apresentou os maiores valores de $E.I. \%$ nos ensaios de EIE e PP (10 %v/v), mostraram um valor de $EI = 82,70 \%$, confirmando a potencial do inibidor, adicionado nessa concentração, em proteger o aço carbono no meio salino.

CONCLUSÕES

O extrato inibidor aquoso estudado foi capaz de mitigar a corrosão do aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, independente da concentração de inibidor utilizada. Nos ensaios de PP, observou-se que com a adição de 5, 10 e 20% v/v, os inibidores apresentavam caráter anódico, enquanto que para as outras concentrações os extratos atuaram como inibidores mistos. A melhor capacidade protetiva foi obtida para 10 % v/v, com valores de $E.I.\%$ de 74,01 % (EIE), 74,31% (PP) e 82,70 % (perda de massa). Desse modo, todos os ensaios realizados confirmaram que o extrato de borra de café expresso em cápsulas do tipo *Ristretto* pode ser usado como um inibidor de corrosão para o aço carbono em meio salino.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pela bolsa de pesquisa e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. Corrosão – 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

2. ADAMIAN, R. Novos Materiais: Tecnologia e Aspectos Econômicos. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2008.
3. da COSTA e SILVA, A.L.V.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais - 3ª Ed Revista e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.
4. TORRES, V.V; AMADO, R.S.; SÁ, C.F.; RIEHL, C.; FERNANDEZ, T.L.; TORRES, A.G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corr. Sci.*, v. 53, n. 7, p. 2385-2392, 2011.
5. RAMOS, S.A.F.; SENNA, L.F.; do LAGO, D.C.B. Evaluation of aqueous coffee husks extracts as a corrosion inhibitor of 1020 carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl solution. *Mat. Res.*, v. 22 (suppl. 1), e20180839, 2019.
6. da COSTA, M.A.J.L.; de GOIS, J.S.; TOALDO, I.M.; BAUERFELDT, A.C.F.; BATISTA, D.B.; BORDIGNON-LUIZ, M.T.; do LAGO, D.C.B.; LUNA, A.S.; SENNA, L.F. Optimization of espresso spent ground coffee waste extract preparation and the influence of its chemical composition as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acid medium. *Mat. Res.*, v. 23, n. 5, e20190591, 2020.
7. PRADITYANA, A.; SULISTIJO, A.S.; NOEROCHIM, L.; SUSANTI, D. Inhibition of corrosion of carbon steel in 3.5% NaCl solution by *Myrmecodia Pendans* extract. *Int. J. Corr.*, v. 2016, 6058286, 2016.
8. ARAÚJO, L.P.; do LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Avaliação do uso de inibidores de corrosão naturais na proteção de aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR, 2018. Anais...São Paulo, CBECIMat, Disponível em: <https://www.metallum.com.br/23cbecimat>. Acesso em 26/08/2022.

EVALUATION OF GROUND COFFEE IN CAPSULES AS A CORROSION INHIBITOR FOR CARBON STEEL IN SALINE MEDIUM

ABSTRACT

Corrosion inhibitors are widely against corrosion of carbon steel in media containing Cl⁻ ions. However, the current concern with sustainability and the high cost of using synthetic inhibitors has led to the search for less expensive and ecologically correct alternatives. Agri-food residues generally contain large amounts of polyphenolic compounds, which can be used as corrosion inhibitor extracts. In this work, the inhibitory action of the espresso coffee grounds extract in Ristretto-type capsules on the corrosion of carbon steel 1020 in NaCl 0.5 mol L⁻¹ was studied. Aqueous extractions of wet ground coffee were performed, and the extracts were added to the corrosive medium at different concentrations (5, 10, 20, 30 and 40% v/v). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PP) assays of carbon steel were performed in 0.5 mol L⁻¹ NaCl, in the absence (blank) and presence of aqueous extracts and the results showed that, regardless of the concentrations used, the extracts inhibited the corrosion of carbon steel in NaCl 0.5 mol L⁻¹. The best protective capacity was obtained when 10% v/v was added to the saline medium, reaching EI% values of 74.01% (EIE) and 74.31% (PP). Weight loss assays were performed for this condition for two hours, confirming its good inhibition in the studied medium (82.70%). The PP results also suggest an anodic behavior for most of the concentrations. Thus, the results obtained indicate that espresso coffee grounds extract in Ristretto-type capsules can be used as a corrosion inhibitor for carbon steel in saline environment.

Keywords: corrosion; natural inhibitors; coffee grounds; saline medium; 1020 carbon steel.