



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CAMPUS JUVINO OLIVEIRA

APLICAÇÃO DO FARELO DE CACAU FERMENTADO COM *Penicilium roqueforti* COMO ANTI-CORROSIVO ECOLÓGICO VERDE DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO.

GABRIEL PEREIRA MONTEIRO

ITAPETINGA–BA
JULHO 2020

GABRIEL PEREIRA MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DA BIOMASSA DO FARELO DE CACAU COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-UESB, como parte integrante das exigências do programa de Pós-Graduação em engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciência de Alimentos, para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos.

ORIENTADOR:

Prof^a. DSc. Marcelo Franco

CO-ORIENTADORES:

Prof. DSc. Vera Rosa Capelossi

Prof. DSc. Nívio Batista Santana

**ITAPETINGA-BA
JULHO 2020**

662.88 Monteiro, Gabriel Pereira.

M776a Avaliação da biomassa do farelo de cacau como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido. / Gabriel Pereira Monteiro. – Itapetinga-BA: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2020.
51 fl.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos. Sob a orientação do Prof. D. Sc. Marcelo Franco e coorientação dos Profs. D. Sc. Vera Rosa Capelossi e D. Sc. Nívio Batista Santana.

1. Aço carbono – Corrosão – Biomassa do farelo de cacau. 2. Farelo de cacau – Biomassa – Inibidor de corrosão. 3. Aço carbono – Usos – Setor industrial. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, *Campus* de Itapetinga. II. Franco, Marcelo. III. Capelossi, Vera Rosa. IV. Santana, Nívio Batista. V. Título.

CDD(21): 662.88

Catálogo na Fonte:

Cláudia Aparecida de Souza – CRB 1014-5ª Região
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por Assunto:

1. Aço carbono : Corrosão
2. Biomassa do farelo de cacau : Usos
3. Farelo de cacau : Inibidor de corrosão
4. Aço carbono : Setor industrial



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB
Recredenciada pelo Decreto Estadual
Nº 16.825, de 04.07.2016



Governo do
Estado da Bahia

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: APLICAÇÃO DO FARELO DE CACAU FERMENTADO COM *Penicillium Roqueforti* COMO ANTICORROSIVO ECOLÓGICO VERDE DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO.

Autor (a): GABRIEL PEREIRA MONTEIRO

Orientador (a): Prof. Dr. Marcelo Franco

Coorientador (a): Prof. Dr. Nívio Batista Santana

Prof.^a Dr.^a Vera Rosa Capelossi

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**, pela Banca Examinadora


Prof. Dr. Leandro Soares Santos
UESB


Prof.^a Dr.^a Nadabe dos Santos Reis
Membro Externo - UFSB



Prof. Dr. Marcelo Franco
Orientador - UESB
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 28 de maio de 2020.

*A Deus
Aos meus pais
Ao meu irmão
Dedico !*

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida, por guiar-me, pela proteção, saúde e por conceder toda sabedoria necessária para contornar as adversidades que a vida nos impõe.

Aos meus pais Junilde e José, razão do meu viver, pelo carinho e amor, por todo esforço durante toda a vida e por se fazerem sempre presente, amo vocês!

Ao meu irmão Felipe por todo apoio, torcida e motivação durante o processo.

Ao professor Marcelo Franco, pela excelente orientação, sugestões valiosas e a enorme disponibilidade ao longo dessa jornada. Acima de tudo pela oportunidade, sendo importante influencia no meu crescimento pessoal e profissional.

A professora Vera Capelossi, pelo acolhimento, ensinamentos e por me acompanhar em grande parte do trabalho com excelentes contribuições, meu muito obrigado!

Ao professor Leandro Soares pelas sugestões e por fazer parte da banca examinadora.

A lasnáia por todas as contribuições que foram de grande importância no desenvolvimento do trabalho.

Aos grandes amigos, em especial Gabriel, Rafael, Olga, Jequié, Rui, Dexter, Daniel, Pitágoras, Watanabe, Sátilla. Sem vocês a caminhada seria mais complicada.

A amizade criada durante a jornada, principalmente aos colegas do LABIOCAT e do LAMMA, que me ajudaram e tornaram os dias de trabalho menos cansativos, sem vocês nada disso seria possível.

A todos que de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e sugestões efetivas para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

Sumário

CAPÍTULO 1	10
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Aço Carbono	12
3.2 Corrosão	12
3.3 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão	13
3.3.1 Isotermas de Langmuir	13
3.3.2 Isotermas de Temkin.....	14
3.3.3 Isotermas de Flory–Huggins.....	14
3.3.4 Isotermas de Frumkin.....	15
3.4 Classificação dos inibidores.....	15
3.4 Inibidores de Corrosão	16
3.4.1 Inibidores naturais de Corrosão	17
3.4.1.2 Fermentação em estado sólido (FES).....	17
3.4.1.2.1 <i>P.roqueforti</i>	18
3.5 Técnicas de avaliação da eficiência de inibidores de corrosão	18
3.5.1 Curvas de polarização.....	18
3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	20
3.5.3 Técnica Gravimétrica	22
4 REFERÊNCIAS	24
CAPÍTULO 2	29
1. INTRODUÇÃO	32
2. MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1. Materiais.....	34
2.2. Obtenção dos inibidores.....	34
2.2.1 Microorganismo e preparação dos esporos.....	34
2.2.2 Fermentação em estado sólido.....	34
2.3. Preparo do eletrólito.....	34
2.4. Ensaio Gravimétrico	34
2.5. Isoterma de adsorção e parâmetros termodinâmicos.....	35
2.6. Ensaio eletroquímico.....	36

2.7. Efeito do tempo sobre os ensaios eletroquímicos	36
2.8. Microscopia	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1. Ensaios Gravimétricos.....	37
3.2. Isoterma de adsorção e parâmetros termodinâmicos.....	38
3.3. Ensaios eletroquímicos.....	40
3.3.1. Espectroscopia impedância eletroquímica	40
3.3.1.1 Espectroscopia impedância eletroquímica por tempo	45
3.3.2 Curvas de polarização.....	47
3.4. Microscopia óptica	48
4. CONCLUSÃO.....	50
5. REFERÊNCIA.....	51

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- FIGURA 1:** Representação de um sistema metal/solução (a) diagrama Nyquist e (b) digrama de Bode..... 19
- FIGURA 2:** Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação das constantes de Tafel (β_a e β_c)..... 19
- FIGURA 3:** Curvas de polarização anódicas e catódicas exibidas em um diagrama de escala logarítmica..... 20
- FIGURA 4:** Representação de um sistema metal/solução (a) diagrama de Nyquist e (b) digrama de Bode..... 21
- FIGURA 5:** Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito..... 22

CAPÍTULO 2

- FIGURA 1:** Reta de Langmuir para os dados em diferentes concentrações de inibidor....39
- FIGURA 2:** Diagramas de Nyquist (A), Bode módulo de Z (B) e Bode ângulo de fase (C) do Aço Carbono em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl na ausência e presença de diferentes concentrações de BFC..... 41
- FIGURA 3:** Circuito elétrico equivalente utilizado para interpretar os dados de impedância eletroquímica..... 42
- FIGURA 4:** Ajuste no software Z-View dos dados experimentais para $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ de inibidor..... 45
- FIGURA 5:** Gráficos de impedância por tempo do aço carbono em $0,5 \text{ mol}$ de HCl de BFC em diferentes concentrações..... 45
- FIGURA 6:** Curvas de polarização de aço carbono em $0,5 \text{ mol}$ de HCl na ausência e presença de diferentes concentrações de BFC..... 48
- FIGURA 7:** Imagem do aço carbono SAE 1008 após duas horas de imersão em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem ataque em meio ácido(a), sem inibidor e com ataque em meio ácido(b) e com ataque em meio ácido e com inibidor(c)..... 49

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

TABELA 1: Taxa de corrosão, densidade de corrente de corrosão, eficiência e grau de cobertura (Θ) obtidos dos experimentos de perda de massa para o aço carbono AISI 1008 após o período de 2 horas de imersão em solução de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença do BFC.....	38
TABELA 2: Parâmetros das retas para os diferentes modelos de isotermas de adsorção testados.....	39
TABELA 3: Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste dos dados experimentais da Figura 3 ao circuito elétrico equivalente do sistema.....	43
TABELA 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste dos dados experimentais da Figura 5 ao circuito elétrico equivalente do sistema.....	46
TABELA 5: Parâmetros de polarização potenciodinâmica para corrosão de aço carbono em $0,5 \text{ mol}$ de BFFC na ausência e presença de BFFC.....	47

RESUMO

O aço carbono possui uma vasta aplicação no setor industrial devido suas características de resistência e baixo custo. No entanto seus benefícios são minimizados quando se encontra num meio propício ao ataque corrosivo. Como forma de minimizar esses danos os inibidores de corrosão são utilizados para conservar as propriedades dos componentes metálicos de locais sob condições rigorosas de corrosão, que ocasionam na falha ou diminuição do ciclo operacional de equipamentos importantes no setor industrial. Diversas substâncias químicas vêm sendo estudadas para atuarem como inibidores de corrosão de materiais metálicos. Como alternativa aos inibidores inorgânicos por conta de sua toxicidade, compostos naturais são estudados na literatura como inibidor. Portanto, neste estudo foram analisadas o efeito da biomassa do farelo de cacau em diferentes concentrações como inibidor de corrosão do aço carbono em meio agressivo de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Para a avaliação das propriedades eletroquímicas foram realizados ensaios de circuito de potencial aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curva de polarização. Visando obter a eficiência do inibidor em estudo também foram realizados ensaios de perda de massa onde encontrou uma eficiência de 93% na concentração de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ onde obteve valores equivalentes aos ensaios eletroquímicos comprovando a validade dos ensaios. Através do estudo sobre o mecanismo de adsorção, para o meio ácido, verificou-se um melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir. Com análise dos resultados pode concluir que o inibidor em estudo proporciona um grande potencial de inibição.

Palavras chave: Aço Carbono, Biomassa do farelo de cacau, corrosão, inibidor natural.

ABSTRACT

Carbon steel has a wide application in the industrial sector due to its characteristics of resistance and low cost. However, its benefits are minimized when it is in a favorable environment for corrosive attack. As a way of minimizing these damages, corrosion inhibitors are used to preserve the properties of metallic components in places under strict corrosion conditions, which cause the failure or shortening of the operational cycle of important equipment in the industrial sector. Several chemical substances have been studied to act as corrosion inhibitors for metallic materials. As an alternative to inorganic inhibitors due to their toxicity, natural compounds are studied in the literature as an inhibitor. Therefore, in this study the effect of cocoa bran biomass in different concentrations was analyzed as a corrosion inhibitor of carbon steel in an aggressive medium of 0.5 mol.L⁻¹. For the evaluation of electrochemical properties, open-circuit circuit tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization curve were performed. In order to obtain the efficiency of the inhibitor under study, mass loss tests were also carried out, where it found an efficiency of 93% in the concentration of 1.77 g.L⁻¹, where it obtained values equivalent to the electrochemical tests proving the validity of the tests. Through the study on the adsorption mechanism, for the acid medium, a better fit to the Langmuir isotherm model was found. With analysis of the results you can conclude that the results you can conclude that the inhibitor under study provides a great potential for inhibition.

Keywords: Carbon Steel, Cocoa Bran Biomass, Corrosion, Natural Inhibitor,

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O crescimento exponencial da população mundial consequentemente aumenta o consumo de alimentos no mundo para suprir suas necessidades. Dessa forma essa maior produção gera uma grande quantidade de resíduos.(RAVINDRAN; JAISWAL, 2016).

A indústria de beneficiamento de cacau, produz grande quantidade de resíduos no qual pode ser viável o seu aproveitamento.(OKIYAMA et al., 2016). Um dos principais resíduos desse fruto é o farelo da casca da amêndoa do cacau que possui grandes quantidades de compostos bioativos em sua composição como os alcaloides, flavonoides, heterosídeos, taninos, catequina, cafeína e saponinas.(LESSA et al., 2018). Este resíduo já foi utilizado para biocombustíveis, produtos químicos, energia e também para produção de enzimas.(LESSA et al., 2018; VÁSQUEZ et al., 2019)

Atualmente é grande a utilização de compostos orgânicos como forma de inibir a corrosão dos materiais, principalmente os metálicos.(BENARIOUA et al., 2019; HARUNA et al., 2018; PAUL e KOLEY, 2016; SANTOS et al., 2017). Os inibidores de corrosão geralmente, são compostos químicos que inserido no meio corrosivo em adequadas concentrações aumenta a sua resistência. Esses compostos atuam reduzindo a taxa de corrosão entre o meio corrosivo e o material.

Os inibidores de corrosão natural tem despertado grande interesse dos acadêmicos e da indústria em função dos custos e riscos ambientais envolvendo o processo corrosivo e os inibidores sintéticos. Essas classes de inibidores possuem as vantagens de serem de baixo custo, não tóxico e sustentável. Esses inibidores são geralmente oriundos de plantas como raiz, folhas, frutos e flores.(BENARIOUA et al., 2019; DE FARIA NETO et al., 2019; POPOOLA, 2019; RABIZADEH e KHAMENEH ASL, 2019; RAJA e SETHURAMAN, 2008). Mas não é encontrado na literatura a utilização de material oriundo dos resíduos fermentados em estado sólido como inibidor de corrosão.

A fermentação em estado sólido pode proporcionar um aumento do potencial de inibição devido a transformação dos resíduos em metabólitos secundários de interesse pode causar nos resíduos, através de transformações dos compostos químicos presentes. O objetivo da pesquisa é avaliar o comportamento da biomassa fúngica do farelo de cacau(BFFC) como potencial inibidor para o aço carbono SAE 1008 na presença de HCl 0,5 mol.L⁻¹.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Avaliar a eficiência à corrosão da BFFC, no processo de corrosão do aço carbono ASTM 1008 em meio ácido.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a atuação da BFFC quanto a sua eficiência de inibição à corrosão em meio HCl, através de técnicas gravimétricas e eletroquímicas;
- Estudar o mecanismo de adsorção do inibidor de corrosão através dos resultados gravimétricos aplicando as isotermas de adsorção;
- Caracterização morfológica da superfície das amostras realizada com o microscópio óptico;
- Avaliar o mecanismo de ação do inibidor utilizando a curva de polarização.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Aço Carbono

O aço Carbono é um material composto por ferro e carbono no qual possui o acréscimo de outros elementos. No entanto nos aços comerciais pode ser encontrado outros compostos presentes nesta liga como forma de impureza (CHIAVERINI, 1977).

O Aço Carbono proporcionou uma evolução considerável no desenvolvimento de novos materiais quanto na produção de novas ligas ferrosas. Este produto é utilizado em grande parte dos bens de consumo básico da sociedade. Dentre vários produtos fabricados oriundos desse material pode-se destacar pontes, elevadores, tubulações, eletrodomésticos, e primordial na construção de moradias(HÜR et al., 2007). Apesar deste produto possuir uma grande utilização, acaba sendo sujeito a grande deterioração (HÜR et al., 2007).

Como é um produto passível de sofrer corrosão quando o aço carbono for empregado, deve ser antecipada uma sobresspessura, recobrimento, ou o emprego de inibidores de corrosão, de modo a se garantir uma operação de forma segura (TELES, 2001)

3.2 Corrosão

O termo corrosão pode ser entendido como a deterioração das propriedades de um material por conta dos compostos químicos e/ou reações eletroquímicas com o meio ambiente, sendo em sua maioria pelo processo de oxidação eletroquímica do metal(TANG, 2019).

O Processo de corrosão se inicia no momento em que o material entra em contato com o meio formando um sistema termodinamicamente instável. Essa relação ocasiona na formação de óxidos provocando a redução de energia livre do sistema. Dessa forma a capacidade de um material sofrer corrosão com facilidade está relacionada com a velocidade na reação, diferença de potencial, porosidade do óxido formado, etc(PONTE, 2003).

A corrosão ocorre por meio de dois mecanismos distintos, o químico e o eletroquímico (NUNES, 2007)

O mecanismo por corrosão química ocorre na ausência de meio aquoso em altas temperaturas. A sua ação é estabelecida pela reação química entre o metal e o agente corrosivo onde não há deslocamento de elétrons para outros meios. Na interface do material como resultado das reações ocorridas é formado um produto de corrosão formando dessa forma uma camada superficial, uma película de proteção que pode impedir algumas reações(PAULA e MOREIRA, 2012).

A corrosão eletroquímica ocorre no meio aquoso formando pilhas eletroquímicas. Este processo é basicamente composto pela região anódica, região catódica, condutor metálico que

liga essas duas regiões e condutor iônico chamado de eletrólito(DUTRA et al., 2006). Esse mecanismo ocorre de forma espontânea sem necessidade do fornecimento energia. A sua ocorrência é devido o diferencial de potencial químico entre o metal e o meio envolvendo dessa forma componentes como: O₂, H₂O, CO₂ (AMBOZIN el al, 2009). Este processo pode ser minimizado pela ação dos inibidores.

3.3 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são compostos que ao serem inseridos em baixas concentrações atuam inibindo ou reduzindo a corrosão do metal no meio no qual está imerso. Atua geralmente por adsorção dos íons ou moléculas na interface do material exposto diminuindo o processo corrosivo (RAJA; SETHURAMAN, 2008).

O Fenômeno de adsorção é um dos meios de interpretar os mecanismos do inibidor nas reações eletroquímicas de corrosão. As isotermas de adsorção apresentam informações sobre a interação do inibidor com o substrato. A interação se baseia numa curva que apresenta o mecanismo de fixação ou desprendimento das moléculas na superfície do metal em meio aquoso(PRABAKARAN et al., 2016).

A adsorção propicia o acúmulo de um ou mais componentes na camada superficial e apresenta-se de duas formas, a física (Fisissorção) e a química (quimissorção) (NASCIMENTO, 2014). Na fisissorção estão a interação dipolo-dipolo e de Van der waals entre o adsorvente e o adsorbato. A entalpia da fisissorção está situada em torno de 20 kJ.mol⁻¹ devido as fracas e reversíveis interações envolvidas. Diante disso, pouca variação de energia é suficiente para romper essas interações e promover as moléculas adsorvidas na interface. (ATKINS; DE PAULA, 2012).

Já na quimissorção as moléculas se ligam ao adsorvente de forma irreversível através de ligações em sua grande parte covalentes. Isso é comprovado pelo valor elevado da entalpia de adsorção química que se encontra em torno de 200 kJ.mol⁻¹. Nesse tipo de adsorção há maior proximidade entre o adsorvente e o adsorbato quando comparado ao mecanismo de fisissorção (ATKINS; DE PAULA, 2012). Como forma de avaliar o comportamento da adsorção, as curvas de isoterma de adsorção permite um maior entendimento sobre esse mecanismo como a isoterma de Langmuir, Temkin, Flory–Huggins e Frumkin.

3.3.1 Isotermas de Langmuir

Ao longo do tempo várias isotermas foram propostas como o de Langmuir. A suposição se baseia no princípio que as forças ativas na adsorção, são aquelas envolvidas com as ligações químicas. Dessa forma considerou que cada molécula são adsorvidas e aderidas a superfície do adsorvente nos sítios ativos estabelecidos. (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007).

O sítio ativo agrupa uma entidade adsorvida. No geral os sítios ativos na interface têm energia idênticas não dependendo assim de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos. Logo a interação entre os componentes não são considerados (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). O modelo de Langmuir pode ser escrito de acordo com a equação (1)

$$Q_e = \frac{q_{\text{máx}} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (1)$$

Onde C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) representa a concentração de equilíbrio. O $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) está ligado com a máxima capacidade de adsorção e K_L (constante de Langmuir) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) representa a razão entre a constante de cinética de adsorção e dessorção (WIBOWO et al., 2007).

3.3.2 Isotermas de Temkin

As reações que ocorrem nas interações entre o adsorbato e o adsorvente é previsto pelo isoterma de Temkin. Esta expressão mostra o declínio linear do calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente, devido a interações adsorvente-adsorvido. A adsorção é definida por uma distribuição uniforme de energias de ligação (DOTTO et al., 2011; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). O modelo de Temkin pode ser escrito conforme a equação (2)

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \quad (2)$$

Sendo que θ é a cobertura fracional, R a constante universal de gás ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T a temperatura (K), $\Delta Q = (-\Delta H)$ a variação da energia de adsorção (kJ mol^{-1}) e K_0 é a constante de equilíbrio de Temkin (L mg^{-1}). Deste modo se a adsorção obedecer à equação de Temkin, a constante de equilíbrio de Temkin e a variação da energia de adsorção podem ser calculadas a partir do declive e do intercepto da parcela θ vezes C_e (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007).

3.3.3 Isotermas de Flory–Huggins

O isoterma de Flory-Huggins é usado quando as moléculas dos polímeros são maiores do que as do solvente. O parâmetro de interação Flory-Huggins está ligado à diferença de energia entre uma molécula de solvente no solvente puro em relação a energia da molécula de solvente no polímero e é uma medida da compatibilidade polímero-solvente (HILL et al., 2017). Como descrito na equação 3.

$$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n \cdot \log(1 - \theta) \quad (3)$$

Deste modo, tem-se: (n) sendo o número de íons que ocupa locais de adsorção em duas membranas e (K_{FH}) como a constante de equilíbrio neste modelo calculada.

E $\Theta = (1 - C_e/C_0)$ sendo o grau de membrana de cobertura superficial; C_e - é a concentração de equilíbrio dos ânions fosfato [mEq / L] (NECHIFOR et al., 2015).

3.3.4 Isotermas de Frumkin

A partir da isoterma de Langmuir foi otimizado o modelo da isoterma de Frumkin, sendo reduzida em alguns parâmetros. Esta isoterma associa a concentração da espécie química investigada com a densidade superficial adsorvida na solução. É classificada como não ideal a cobertura de monocamada, proporcionando interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos dos polos, que devem ocorrer somente entre moléculas adjacentes (ROSSI, 2007). A equação da Isoterma de Frumkin é representada da seguinte maneira, de acordo com a equação (4)

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C}\right) = \log K + g\theta \quad (4)$$

Sendo, (θ) o recobrimento relativo; (C) a concentração do inibidor; (K) o constante de equilíbrio de adsorção; (g) o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

3.4 Classificação dos inibidores

Os inibidores podem ser classificados de maneiras distintas. Levando em consideração a forma de proteção pode ser chamado de anódico, catódico, misto ou de adsorção. De acordo com sua natureza química em orgânico e inorgânico (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014; SOLMAZ, 2014).

Os inibidores anódicos agem no sentido de retardar as reações anódicas, formando um filme de óxido protetor na superfície do metal. Isso ocorre através da passivação na interface da liga metálica que bloqueia dessa forma a reação anódica formando sobre a superfície do metal uma camada. Este processo é resultante da reação do inibidor como produto de corrosão formando óxidos e hidróxidos (GAIDIS, 2004).

Na superfície do metal ocorre o depósito de hidróxidos insolúveis resultando em filme insolúvel e impermeável aos íons metálicos. Este fato é devido a reação do inibidor anódico com íons metálicos ME^{n+} produzido no ânodo. O inibidor anódico pode provocar um aumento da velocidade de corrosão localizada por conta das concentrações inadequadas de inibidores formando quantidades insuficientes do filme protetor (Dariva; Galio, 2014)

A proteção anódica além da constituição da camada protetora propicia uma estabilidade a essa película superficial. Em outros países já é usada esse mecanismo de proteção principalmente nas indústrias petroquímicas e químicas(DUTRA, ALDO CORDEIRO; NUNES, 2006)

Os inibidores catódicos tem como princípio inibir a reação catódica, agem desacelerando a reação para interromper a fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo. No processo forma-se compostos insolúveis a partir de moléculas que doam íons metálicos que reagem com a alcalinidade catódica. Os compostos insolúveis evitam a difusão do oxigênio e deslocamento de elétrons através do envolvimento da área catódica inibindo dessa forma o processo de corrosão(GENTIL, 2003). Com isso a condutividade de elétrons e a difusão de oxigênio nessa região acaba aumentando a impedância da película formada. As espécies que são comumente utilizadas são os íons de cálcio, magnésio, zinco e níquel(FATEH et al., 2017)

Os inibidores mistos ou de adsorção funcionam como substâncias anódicas ou catódicas. Logo esse processo faz com que trabalhem como película protetora podendo ser adsorvida na superfície do metal quanto na película passivadora. Esse mecanismo objetiva formar uma camada protetora na superfície do meta portanto soma-se os efeitos anódicos e catódicos(CARDOSO et al., 2005)

Quando adsorvidos vários fatores exercem influência na película protetora formada pelos inibidores mistos. Dentre os fatores destacam-se velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor empregado, temperatura, tipo de substrato, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema(PRABAKARAN et al., 2017; RAJA; SETHURAMAN, 2008).

3.4 Inibidores de Corrosão

O termo inibidores de corrosão pode ser definido como substância que ao ser adicionados em pequenas quantidades retardam a taxa de corrosão em meio corrosivo.(ALVAREZ et al., 2018)

A principal função do inibidor é fornecer uma proteção adequada para os metais por conta dos agentes oxidantes. O inibidor no entanto não pode modificar as propriedades mecânicas do material e deve ter o menor custo possível.(RAJA et al., 2016)

Os inibidores sintéticos apesar de possuírem boa atividade anticorrosiva acabam sendo prejudiciais ao ser humano. A atividade desse composto é tóxica para os seres humanos causando danos temporários ou permanentes ao corpo humano como: rins, fígado e sistemas

enzimáticos. Essas implicações impulsionam ao uso de produtos naturais como agentes anticorrosivos por ser ambientalmente seguros do ponto de vista tecnológico. Atualmente há uma grande demanda por inibidores verdes, como os inibidores naturais de corrosão.(RAJA et al., 2016)

3.4.1 Inibidores naturais de Corrosão

Quando a corrosão de metais necessita ser controlada, prevenida ou retardada, a utilização de inibidores é uma estratégia bem conhecida (LUKOVITS et al., 2001). Os inibidores naturais biodegradáveis, são aceitáveis e renováveis do ponto de vista da ecológico(MARZORATI et al., 2018).

Estudos pioneiros usaram compostos de produtos naturais extraídos de origem vegetal, tais como, sementes e plantas (ZUCCHI; OMAR, 1985), elementos de terras raras (FALCONNET, 1993), plantas e extratos de folhas (AL-SEHAIBANI, 2000; A.Y, EL-ETRE, 2007), compostos orgânicos (AHAMAD et al., 2010).

Várias metodologias experimentais têm sido aplicadas, para averiguar a eficiência da inibição com compostos naturais em diversos meios ácidos, como em extrato de Henna (*Lawsonia inermis*), por meio do método gravimétrico e a técnica de polarização (AL-SEHAIBANI, 2000; OSTOVARI et al., 2009), utilizando Alizarina amarela GG, pelo método da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (EBENSO et al., 2008), com Davana (*Artemisia pallens*) pelo método de avaliação de hidrogênio (GARAI et al., 2012).

Sendo assim, extratos de produtos naturais e plantas têm sido usados como inibidores naturais para alcançar o objetivo, possuindo alta eficiência de inibição e baixo ou zero impacto para o ambiente(KHAN et al., 2015). No entanto nenhum estudo na literatura reporta o uso da biomassa produzida por fermentação em estado sólido como inibidor de corrosão.

3.4.1.2 Fermentação em estado sólido (FES)

O resíduo do farelo este pode acabar passando por um processo de fermentação a baixa quantidade de água. A fermentação em estado sólido(FES) tem sua origem desde antiguidade onde eram obtidos alimentos a partir da fermentação como o molho de soja por exemplo. Esse processo acabou criando outras alternativas que foram desenvolvidas ao longo do tempo (RODRÍGUEZ COUTO; SANROMÁN, 2005). O termo fermentação em estado sólido aplica-se ao processo de crescimento de microorganismo sobre substratos sólidos sem a presença de água livre. Nesses sistemas a água encontra-se ligada à fase sólida, formando uma fina camada de partículas na superfície(BARRIOS-GONZÁLEZ, 2012).

Na FES os resíduos agroindustriais podem ser potencializados pelo processo dos metabólitos secundários dos fungos, podendo ser responsável por um aumento de compostos presentes nos resíduos (OOIJKAAS et al., 2000).

Os resíduos gerados na indústria tem potencial aplicação para uso como substrato para crescimento celular microbiano. Neste caso o material orgânico e inorgânico presente no resíduo permite o desenvolvimento do microorganismo e a síntese dos metabólitos microbiano. Uma peculiaridade do processo de FES é a utilização de substratos com baixa atividade de água. Nessa faixa de atividade de água potencializa-se crescimento dos fungos. (GILLOT et al., 2015; MIOSO et al., 2015)

3.4.1.2.1 *P.roqueforti*

Dentre os fungos que são utilizados na FES destaca-se o *Penicillium roqueforti*. Esse microrganismo é distribuído na natureza de forma abundante.(GILLOT et al., 2015).

O *P.roqueforti* apresenta característica propícia à fermentação, porque utiliza como substratoem as pentoses e hexoses e tolera condições adversas como baixas temperaturas (crescimento em torno de 4 e 35°C), níveis baixos de oxigênio abaixo, altas concentrações de dióxido de carbono e resistência ao pH(entre 3 e 10), ácidos orgânicos e ácidos fracos (GILLOT et al., 2015; MIOSO et al., 2015).Além disso, o *P.roqueforti* se destaca por possuir vários benefícios na biotecnologia por conta de seu conjunto de enzimas lipolíticas, proteolíticas, descarboxilase e deaminase, esse processo envolve produção de lipídios de alta qualidade partindo do resíduo de alimentos, preservação de carne, bebidas lácteas, formação de enzimas pela fermentação. Dessa forma são inúmeros os compostos químicos que são desenvolvidos no processo de fermentação com o *P.roqueforti*(MIOSO et al., 2015).

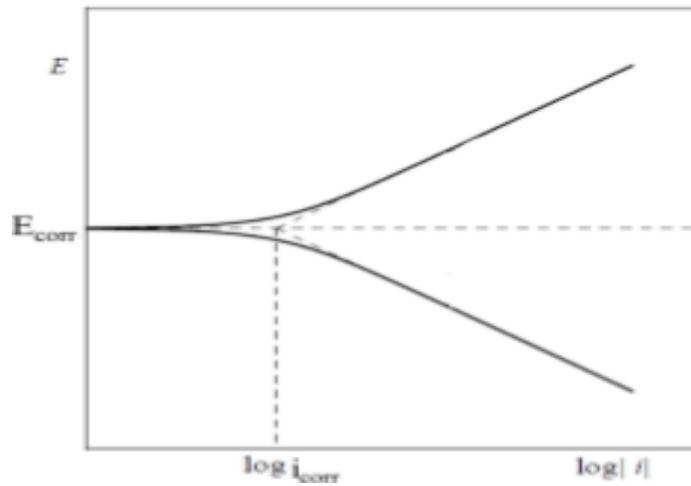
3.5 Técnicas de avaliação da eficiência de inibidores de corrosão

3.5.1 Curvas de polarização

A polarização é um procedimento onde se emprega o metal, como eletrodo de trabalho e o meio como eletrólito, cuja interação se espera observar. O eletrodo de referência e o contra-eletrodo são outros elementos para a realização dos ensaios. A partir disso estima os valores de corrente em função do potencial aplicado objetivando representar esses valores a partir de curvas de polarização a serem estudadas.(GENTIL, 2011).

A maior finalidade da curva de polarização é o registro das correntes anódica e catódica devido a fonte de tensão do potenciostato. Com isso é possível estudar de modo isolado como se comporta as reações anódicas e catódicas, devido ao deslocamento do potencial, como mostrado na figura 1.

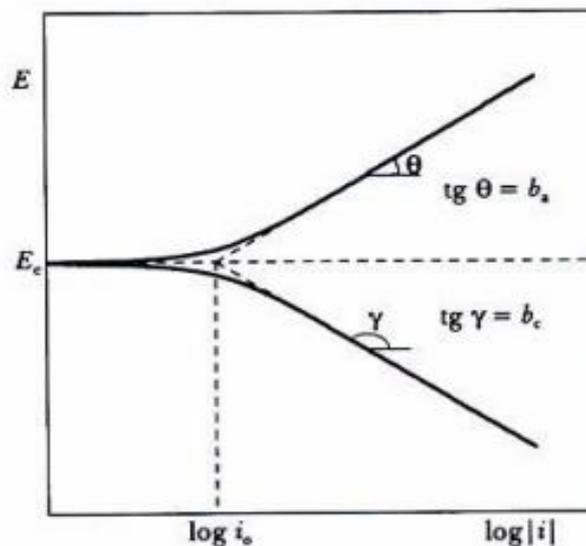
Figura 1: Curvas de polarização anódicas e catódicas exibidas em um diagrama de escala logarítmica.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Através das curvas de Tafel onde ocorre as polarizações anódicas e catódicas, são utilizados para medir as correntes características a cada potencial aplicado. A partir da extrapolação de Tafel permite a aquisição da corrente de corrosão anódica e catódica (MOURYA et al., 2014; MU et al., 2019; VERMA et al., 2016). A representação gráfica de Tafel é mostrada na Figura 2.

Figura 2: Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação das constantes de Tafel (β_a e β_c)



Fonte: WOLYNEC, 2003.

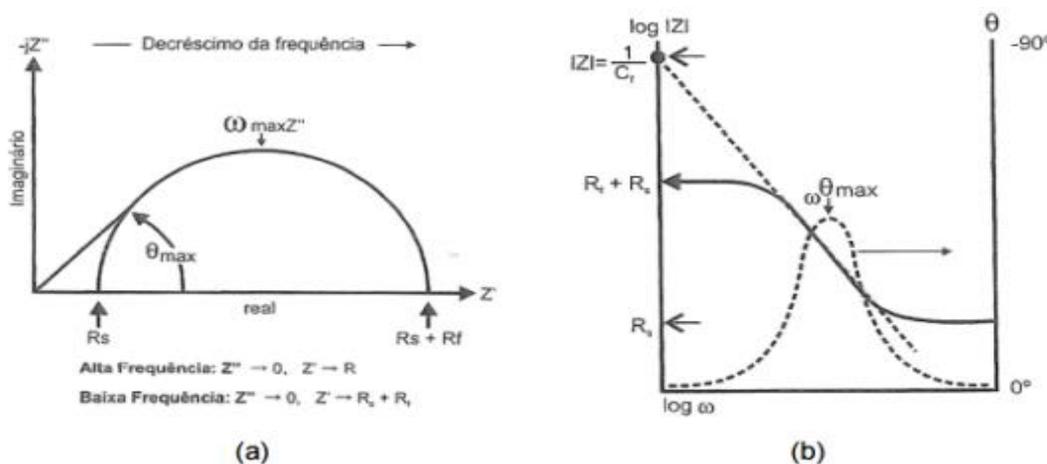
3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) representa um instrumento utilizado para analisar as interações eletroquímicas que ocorrem na interface metal/eletrólito, sendo possível investigar a eficiência do inibidor através de mecanismos como resistência a transferência de carga, difusão, adsorção entre outros, (BARRANCO et al., 2004)

A impedância tem como princípio evitar a passagem de corrente elétrica dentro de um circuito. Dessa forma a EIS consiste na emissão de sinais de corrente alternada em variadas frequências sobre o produto e como resposta analisa-se a corrente em relação ao sinal aplicado (DE BARROS et al., 2015; HARUNA et al., 2018).

A impedância de um material é representado por meio dos diagramas de Nyquist e Bode. As variáveis utilizadas para formação desses diagramas é o módulo $|Z|$, seu ângulo de fase Θ . Esses diagramas são complementares, o gráfico de Nyquist é composto por coordenadas cartesianas enquanto o gráfico de Bode é mais empregado para maiores variações de impedância, de acordo com a figura 3.

Figura 3: Representação de um sistema metal/solução (a) diagrama Nyquist e (b) digrama de Bode

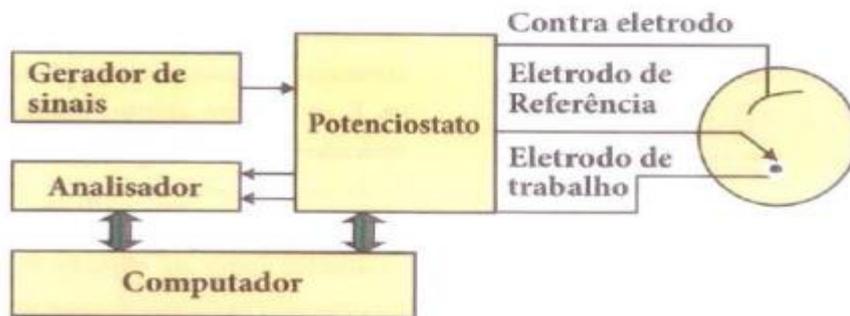


Fonte: WOLYNEC, 2003.

O diagrama de Nyquist propõe que a frequência tem o seu valor mais alto no início do semicírculo no eixo de impedância real (Z') onde representa o dimensionamento da resistência do eletrólito R_s . No entanto baixa frequência indicam que as partículas estão localizadas na interface metal/solução devido a sua resistência de transferência de carga. Quanto maior for a região de baixa frequência e maior o diâmetro do arco capacitivo maior poder de proteção por meio da formação de filme com maior resistência na interface metal/solução (MODESTO, 2008).

Os Valores de impedância são obtidos dos ensaios eletroquímicos realizados no potenciostato. A sua realização é por meio da célula eletroquímica no qual está inserida o eletródo de trabalho (material em estudo), eletródo de referência (de potencial conhecido, constante e reprodutível) e o contra eletródo no qual acontece reações opostas ao imposta pelo eletródo de trabalho. O potenciostato emitirá um potencial do eletródo de trabalho ao eletródo de referência sendo a resposta obtido entre o eletródo de trabalho e o de referência(MODESTO, 2008) segundo a figura 4.

Figura 4: Representação de um sistema metal/solução (a) diagrama de Nyquist e (b) digrama de Bode (aoki e de melo 2009)

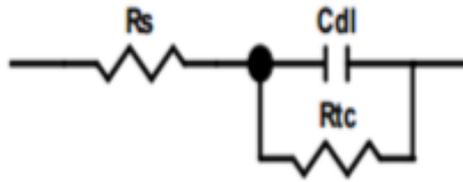


Fonte: AOKI e DE MELO, 2009.

Para uma interpretação mais lúcida do processo de EIE na corrosão de metais com utilização de inibidores, utiliza-se o mecanismo de circuitos elétricos equivalentes. Com isso o sistema é arranjado em série ou paralelo de acordo com o mecanismo em estudo, contendo variáveis como resistência, capacitores e indutores. Onde indicará a formação de filme na interface, reações de transferência de carga, processos de difusão, etc.(MU et al., 1996; ZUCCHI et al.,1996)

A figura 5 representa a formação do circuito elétrico equivalente em um sistema metal/eletrólito simplificado. Este sistema é composto por uma capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) em paralelo com a resistência de transferência de carga (R_{tc}) e a resistência do eletrólito (R_s).

Figura 5: Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito



Fonte: HIJAZI; ABDEL-GARBER; YOUNES, 2015.

3.5.3 Técnica Gravimétrica

A técnica gravimétrica estuda a variação de massa de um material em um determinado tempo. (HARVEY, 1999).

A partir deste princípio é possível estimar a taxa de corrosão de um determinado material. A Taxa de corrosão expressa a velocidade em que a deterioração na superfície metálica ocorre. (GENTIL, 2011).

O ensaio gravimétrico possui a vantagem de não necessitar de nenhum equipamento ou manuseio com alto grau de dificuldade. Para encontrar os valores necessários para os seus cálculos é preciso de um corpo de prova, um suporte, um meio e a remoção do produto de corrosão na superfície (ALSPI, 2017).

Como a perda de massa é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressa em taxa de corrosão (GENTIL, 2011).

Após a realização dos ensaios de perda de massa pode-se calcular a taxa de corrosão e a eficiência do inibidor em estudo. A taxa de corrosão (Cr), com unidade $g.cm^{-2}.s^{-1}$ é calculada de acordo a equação 5

$$Cr = \frac{Wa - Wb}{At} \quad (5)$$

Onde: Wa representa a massa inicial, Wb é a massa final, A é a área do objeto em estudo e t é o tempo.

Com os valores obtidos pode ser calculado a eficiência de inibição (η), sendo calculada de acordo com a equação 6

A partir da taxa de corrosão assim obtida, a eficiência de inibição (η), em porcentagem (%), pode ser calculada conforme equação 3

$$\eta(\%) = \frac{Cr_0 - Cr_i}{Cr_0} \quad (6)$$

Onde: Cr_0 e Cr_i indicam a taxa de corrosão na ausência e na presença de inibidor respectivamente

A densidade de corrente (i_{corr}) é calculada de acordo com a equação 7, no qual 96500 é a constante de Faraday e Eq_{metal} representa a grama equivalente do aço carbono, 27,93g.

$$I_{corr} = Cr \frac{96500}{Eq_{metal}} \quad (7)$$

4 REFERÊNCIAS

- AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A. Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 3033–3041, 2010.
- AL-SEHAIBANI, H. Evaluation of extracts of Henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 31, n. 12, p. 1060–1063, 2000.
- ALVAREZ, P. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 92–99, 2018.
- AMBROZIN, ALESSANDRA, R, P; KURI, SEBASTIÃO E; MONTEIRO, M. R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. V. 32 ed. [s.l.] Quim. Nova, 2009.
- BARRANCO, V.; FELIU, S.; FELIU, S. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: Directly exposed coatings. **Corrosion Science**, v. 46, n. 9, p. 2203–2220, 2004.
- BENARIOUA, M; MIHI, A; Bouzeghaia, N; NAOUN, M. Mild steel corrosion inhibition by Parsley (Petroselinum Sativum) extract in acidic media. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 28, n. 2, p. 155–159, 2019.
- CAMPOS, R.; NIETO K. H.; OOMAH, B. D. Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. **Trends in Food Science and Technology**, v. 81, p. 172–184, 2018.
- CARDOSO, S. P. et al. Artigo. v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 4ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1977.
- DE BARROS, I. B; Moscoso, H, Z; L.CUSTÓDIO, D, L;. VEIGA, V, F; IVAN, N, A. canelilla as corrosion inhibitor of carbon steel. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1743–1755, 2015.
- DE FARIA, N; ANTONIO, S; AMANDA, P, N;. RAIMUNDO, R, P; MARCELO, P; LEANDRO, A, S; RODRIGO, F, .B; EMERSON, C. Evaluation of Paullinia Cupana as a green corrosion inhibitor for carbon steel utilizing gravimetric and electrochemical noise techniques. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, 2019.
- DUTRA, ALDO CORDEIRO; NUNES, L. P. **Proteção Catódica: Técnica de combate à corrosão**. 5 ed ed. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2006.
- EBENSO, E.; ALEMU, H.; UMOREN, S.; OBOT Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Alizarin Yellow GG Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Alizarin Yellow GG Dye and Synergistic Iodide Additive **International Journal of Electrochemical Science** v.3, p. 1325-1339, 2008.
- EL-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 578–583, 2007.
- EM, F. Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Acta Botanica Brasilica**, v. 10, n. 2, p. 425–

435, 1996.

FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

CLAUDIA, F, H; JATZIRI, M, G; ILARIO F; HERNÁNDEZ, E, J; OSCAR GONZÁLEZ-RÍOS, LUCA COCOLIN, MIRNA L SUÁREZ-QUIROZ. The challenges and perspectives of the selection of starter cultures for fermented cocoa beans. **International Journal of Food Microbiology**, v. 301, n. January, p. 41–50, 2019.

FRAUCHES-SANTOS, C; ALBUQUERQUE, M. A; OLIVEIRA, M. C. C; ECHEVARRIA, A.. The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

GAIDIS, J. M. Chemistry of corrosion inhibitors. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 3, p. 181–189, 2004.

GARAI, S; JAISANKAR, P; SINGH, J; Elango, A. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. **Corrosion Science**, v. 60, p. 193–204, 2012. GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

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

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381–394, ago. 2007.

HARUNA, K; OBOT, I. B; ANKAH, N. K; SOROUR, A. A; SALEH, T A. GELATIN: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 515–525, 2018.

HIJAZI, K. M.; ABDEL-GARBER, A. M.; YOUNES, G. O. Electrochemical Corrosion Behavior of Mild Steel in HCl and H₂SO₄ Solutions in Presence of Loquat Leaf Extract. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 4366-4380, 2015.

ISSAADI, S. et al. Novel thiophene symmetrical schiff base comp

EVIM, H.; GÖZEN, B; BERRIN, D; DERYA, Ö; ŞAHIN, Y Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 2, p. 153–160, 2007.

6

GHULAMULLAH, K; KAZI, M, S, N; WAN, J, B; HAPIPAH, B, M, A; FADHIL, L, F; Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6120–6134, 2015.

LESSA, O, A; REIS, N, S; LEITE, S, G, F; GUTARRA, M, L, E; SOUZA, A, O; GUALBERTO, S, A; DE OLIVEIRA, J, R; AGUIAR, O, E; FRANCO, M; Effect of the solid state fermentation of cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity, and fatty acids. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, n. 1, p. 107–113, 2018.

LUKOVITS, I.; KÁLMÁN, E.; ZUCCHI, F. Corrosion inhibitors - Correlation between electronic structure and efficiency. **Corrosion**, v. 57, n. 1, p. 3–8, 2001.

MARZORATI, S.; VEROTTA, L.; TRASATTI, S. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 48, 23 dez. 2018.

MODESTO, M. G. AVALIAÇÃO DO MOLIBDATO DE SÓDIO, TUNGSTATO DE SÓDIO E UM COPOLÍMERO A BASE DE SILANO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO ABNT 1005 EM MEIO DE NaCl 3,5%. **Dissertação De Mestrado**, p. 0–91, 2008.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, n. 1, p. 352–363, ago. 2014.

Mu, G. N; Zhao, T. P; Liu, M; Gu, T. Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel. **Corrosion**, v. 52, n. 11, p. 853–856, 1996.

MU, G. N. et al. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment. **Corrosion Science**, v. 5, n. 1, p. 0, 2019.

NASCIMENTO, Yasmine Ísis Fernandes. 2014.

NUNES, L. DE P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2007.

OGUZIE, E. E. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by methylene blue dye. **Materials Letters**. v. 59, p. 1076–1079, 2005.

OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 103–112, 2017.

OSTOVARI, A; HOSEINIEH, S. M; PEIKARI, M; SHADIZADEH, S. R; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 1935–1949, 2009.

PAUL, S.; KOLEY, I. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Environment by Papaya Seed as Green Inhibitor. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 2, n. 2, p. 1–9, 2016.

PAULA, A. N. A.; MOREIRA, E. Gestão Tecnológica do Monitoramento da Corrosão Interna de Dutos. p. 95, 2012.

POPOOLA, L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): A critical review. **Corrosion Reviews**, v. 37, n. 2, p. 71–102, 2019.

PR, U. et al. ESTUDO DA FERMENTAÇÃO DO FARELO DE CACAU POR *Penicillium roqueforti* E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE OZANA ALMEIDA LESSA ITAPETINGA / BAHIA ESTUDO DA FERMENTAÇÃO DO FARELO DE CACAU POR *Penicillium roqueforti* E AVALIAÇÃO DA COMPOS. 2012a.

PR, U. et al. ESTUDO DA FERMENTAÇÃO DO FARELO DE CACAU POR *Penicillium roqueforti* E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE OZANA ALMEIDA LESSA ITAPETINGA / BAHIA ESTUDO DA

FERMENTAÇÃO DO FARELO DE CACAU POR *Penicillium roqueforti* E AVALIAÇÃO DA COMPOS. p. 0–68, 2012b.

PRABAKARAN, M; KIM, S; OH, Y; RAJ, V; CHUNG, M. Anticorrosion properties of momilactone A isolated from rice hulls. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 380–386, 2017.

RABIZADEH, T.; KHAMENEH ASL, S. Chitosan as a green inhibitor for mild steel corrosion: Thermodynamic and electrochemical evaluations. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 4, p. 738–748, 12 abr. 2019.

RAJA, P. B; ISMAIL, M; GHOREISHIAMIRI, S; MIRZA, J; ISMAIL, M; KAKOOEI, S; RAHIM, A. ABDUL Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 9, p. 1145–1156, 2016.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, jan. 2008.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. **Trends in Biotechnology**, v. 34, n. 1, p. 58–69, 2016.

MENDONÇA, S, A; ALMEIDA, T, F; COTTING, F; AOKI, I, V; MELO, H, G; CAPELOSSI, V, R; Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 492–505, 2017.

SOLMAZ, R. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution. **Corrosion Science**, v. 81, n. p. 75–84, 2014.

TANG, Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 100759, 2019.

TELES, S. **Tubulações Industriais: Materias, Projetos, Montagem**. 10 ed ed. [s.l.] LTC, 2001.

VÁSQUEZ, Z, S; CARVALHO, N, D, P; PEREIRA, G, V, M; VANDENBERGHE, L, P.S; OLIVEIRA, P, Z; TIBURCIO, P, B; ROGEZ, H, L, G; GÓES N, A; Soccol, C, R. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. **Waste Management**, v. 90, p. 72–83, 2019.

VERMA, C.; SINGH, P; QURAIISHI, M. A. A thermodynamical, electrochemical and surface investigation of Bis (indolyl) methanes as Green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 21, p. 24–30, 2016.

WOLYNEC, S., **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

WIBOWO, N; SETYADHI, L; WIBOWO, D; SETIAWAN, J; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, p. 237-242, 2007

ZUCCHI, F.; OMAR, I. H. PLANT EXTRACTS AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN HCl SOLUTIONS. **Surface Technology**, v. 24, p. 391–399, 1985.

ZUCCHI, F.; TRABANELLI, G.; FONSATI, M. Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 38, n. 11, p. 2019–2029, 1996.

CAPÍTULO 2

Aplicação do farelo de cacau fermentado com *Penicilium roqueforti* como anti-corrosivo ecológico verde do aço carbono em meio ácido.

Gabriel Pereira Monteiro (monteiro.eng@hotmail.com)¹, Aila Riany de Brito (aila.riany16@gmail.com)¹, Iasnaia Maria de Carvalho Tavares (iasnaiamct@gmail.com)¹, Mayara Cristina Fernandes de Carvalho (mayaracfc92@gmail.com)², Vera Rosa Capelossi (vera.rosa@gmail.com)², Marcelo Franco (mfranco@uesc.br)²

¹ Departamento de Tecnologia Rural e Animal, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga, Brasil

² Departamento de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), Ilhéus, Brasil

*Autor correspondente: telefone: +55 073 3231 4158; Fax = +55 073 3680 5355;

e-mail = mfranco@uesc.br

^aManuscrito a ser submetido ao periódico Journal of Industrial and Engineering Chemistry

RESUMO

A Biomassa fúngica do farelo de cacau (BFFC) fermentado com o *Penicillium Roqueforti* foi utilizado como inibidor natural de corrosão para o aço carbono em meio ácido de HCl 0,5 mol.L⁻¹. A avaliação do processo corrosivo foi realizada através das técnicas gravimétricas, eletroquímicas e análise de superfície. Os dados dos ensaios gravimétricos foram utilizados para os cálculos da taxa de corrosão, densidade de corrente e eficiência. As medições eletroquímicas proporcionaram a realização das curvas polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A análise de superfície foi realizada através do microscópio óptico. A BFFC apresentou eficiência máxima de 93% pelo ensaio gravimétrico na concentração de 1,77g.L⁻¹. Os resultados da EIS foram modelados através de um circuito equivalente com uma única constante de tempo, demonstrando que o processo de inibição de corrosão é decorrente do efeito do bloqueio geométrico da superfície por uma espécie inibidora adsorvida. A partir dos cálculos de extrapolação de Tafel obteve em seu maior desvio 69,9 mV constatando que a BFFC age como um inibidor parcialmente catódico. A Adsorção seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir. Foram obtidos resultados satisfatórios nas concentrações de 0,44 g.L⁻¹ a 1,77 g.L⁻¹, sendo sua eficiência máxima em 93%.

Palavras-chave: BFFC, EIS, polarização, corrosão, isoterma de adsorção.

ABSTRACT

The fungal biomass of cocoa bran (BFFC) fermented with *Penicillium Roqueforti* was used as a natural corrosion inhibitor for carbon steel in an acidic medium of 0.5 mol.L⁻¹ HCl. The evaluation of the corrosive process was performed using gravimetric, electrochemical and surface analysis techniques. The data from the gravimetric tests were used to calculate the corrosion rate, current density and efficiency. Electrochemical measurements provided the polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface analysis was performed using an optical microscope. The BFFC showed a maximum efficiency of 93% by the gravimetric test at a concentration of 1.77g.L⁻¹. The results of the EIS were modeled using an equivalent circuit with a single time constant, demonstrating that the corrosion inhibition process is due to the effect of the geometric blocking of the surface by an adsorbed inhibitory species. From Tafel's extrapolation calculations, he obtained in his largest deviation 69.9 mV, confirming that BFFC acts as a partially cathodic inhibitor. Adsorption followed the Langmuir adsorption isotherm. Satisfactory results were obtained at concentrations from 0.44 g.L⁻¹ to 1.77 g.L⁻¹, with a maximum efficiency of 93%.

Keywords: BFFC, EIS, polarization, corrosion, adsorption isotherm.

1. INTRODUÇÃO

O Aço carbono possui inúmeras aplicações em setores como o da construção civil, engenharia, automóveis e outros segmentos industriais, tendo grande demanda pelas excelentes propriedades mecânicas e o seu custo relativamente baixo[1]. No entanto, apresentam baixa resistência a corrosão, o que resulta em danos onerosos nas linhas de produção de empresas e num alto custo com reparos, além de substituições de máquinas e plantas, principalmente nos setores da construção civil ou industrial [2], visto que estes, como um fator agravante, utilizam soluções ácidas na limpeza industrial e descalcificação, o que acelera ainda mais o processo de corrosão do aço [3].

Como forma de reduzir esses custos decorrentes da deterioração dos equipamentos metálicos, são utilizados inibidores de corrosão[2]. Os Inibidores de corrosão são compostos que, em meio corrosivo, são capazes de minimizar ou reduzir o processo. Dentre os inibidores, utiliza-se o sintético, por conta dos compostos inorgânicos (fosfatos, cromatos, nitritos) ou moléculas orgânicas (cadeia longa, carboxilatos, imidazol e compostos derivados). O alto custo de produção desses compostos, aliado aos efeitos tóxico para os seres humanos e o meio ambiente, tem limitado quanto à sua utilização[4]. Como alternativa, os inibidores naturais possuem fácil acessibilidade ecológica, biodegradável e não tóxico. Dessa forma há um interesse na literatura em encontrar alternativas de inibidores naturais que sejam tão eficientes quanto os compostos sintéticos e os orgânicos, uma vez que tais compostos podem ser encontrados em forma de resíduo, como por exemplo o extrato de alho com 90,5% de eficiência de inibição a corrosão[5], casca do cacau com 90% [6], casca da mamona com 83% [7], extrato de *Rollinia Occidentalis* com 85% [8], ácido caféico com 92% [9].

A alta eficiência dos inibidores naturais estão supostamente relacionadas à presença de compostos como anéis aromáticos e grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre ou oxigênio em sua estrutura, que proporcionam um elevado grau de inibição por reagir com a área superficial do metal[10].

Os resíduos utilizados como inibidores, podem ter suas características potencializadas pela fermentação em estado sólido. Este processo possui como peculiaridade a transformação dos resíduos em metabólitos secundários de interesse, como por exemplo, composto com função antioxidante[11].

Um resíduo orgânico com excelentes propriedades antioxidantes é o farelo do cacau, que depois do processo de fermentação em estado sólido, se torna rico em compostos químicos naturais como alcaloides, flavonoides, heterosídeos, taninos, catequina, cafeína e saponinas[11].

Devido ao efeito potencial que a fermentação em estado sólido pode causar nos resíduos, através dos metabólitos secundários nos compostos químicos presentes, este é o primeiro trabalho na literatura que se propôs investigar a potencialidade de um composto orgânico após o processo de fermentação em estado sólido como inibidor de corrosão para o aço carbono SAE 1008 em meio ácido ($\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando técnicas eletroquímicas, gravimétricas e análise de superfície.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As amostras de aço carbono SAE 1008 foram cedidas pela empresa Usiminas (Usinas siderúrgicas de Minas Gerais S.A) da cidade de Ipatinga-MG, possuindo a seguinte composição química (%): C=0,03; Si= 0,01; Mn=0,20; P= 0,024; S= 0,013; Al= 0,031; Nb= 0,001; V= 0,001; Ti= 0,001; Cr= 0,01; Ni= 0,01; Sn= 0,001; N= 0,0028; B= 0,0027; Sb= 0,001 e o restante ferro.

2.2. Obtenção dos inibidores

2.2.1 Microorganismo e preparação dos esporos

O fungo filamentososo foi doado pela Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), com um número de lote: 079840075. Este foi periodicamente preservado com sílica em gel e glicerol e mantido a -80°C . O inóculo foi obtido pela propagação dos esporos de *P. roqueforti* em uma incubadora com controle de temperatura (TE-371, Tecnal, Piracicaba, Brazil) a 25°C por 7 dias em ágar-ágar e meio PDA. Os esporos foram raspados por agitação com auxílio de pérolas de vidro e suspensas em solução de Tween 80 a 0,01% sendo obtidos com a ajuda de uma câmara de Neubauer e um microscópio binocular (BIOVAL L1000, São Paulo, Brasil)

2.2.2 Fermentação em estado sólido

O farelo de cacau foi esterilizado em autoclave vertical (CS30 Primatec, Itu, Brasil) a 121°C por 15 min sendo após a esterilização inoculado a uma concentração de 10^7 esporos/g (*P. Roqueforti*), medindo a umidade inicial pelo analisador de umidade infravermelho (ID200, MARTE, São Paulo, Brasil) e ajustada até 50% sua umidade com água destilada. A fermentação em estado sólido (FES) foi conduzida a uma incubadora (TE-371, Tecnal, Piracicaba, Brazil) a 25°C por 7 dias. O produto fermentado foi autoclavado (CS30 Primatec, Itu, Brasil) a 121°C por 15 min e colocado na estufa de circulação de ar forçado (TE-371, Tecnal, Piracicaba, Brazil) a 30°C por 10 horas e em seguida peneirada até a granulometria de 170 mesh.

2.3. Preparo do eletrólito

Foram preparadas suspensões inibidora de $0,44\text{ g.L}^{-1}$, $0,77\text{ g.L}^{-1}$, $1,11\text{ g.L}^{-1}$, $1,44\text{ g.L}^{-1}$, $1,77\text{ g.L}^{-1}$ do BFFC em $\text{HCl } 0,5\text{ mol.L}^{-1}$.

2.4. Ensaios Gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram executados em triplicata. As amostras de aço carbono foram lixadas na granulometria progressiva de 120, 320, 400 e 600 mesh, lavadas com água, álcool, e, posteriormente, desengorduradas com acetona, secas com ar quente e pesadas antes

da imersão em béquer, contendo 90 mL (HCl 0,5 mol.L⁻¹). Após o período de 2h repetiu-se o mesmo processo de lavagem realizado antes da imersão, e novamente pesado. Com esse procedimento se determina a taxa de corrosão e eficiência inibidora.

A taxa de corrosão (C_R) em mg cm⁻² h⁻¹ foi calculada a partir da equação 1.

$$Cr = \frac{Wa - Wb}{At} \quad (1)$$

Wa e Wb representam a massa antes da imersão na solução e depois da imersão, respectivamente. “A” corresponde a área exposta do metal em cm² e “t”equivale ao tempo em horas de análise. [1].

A equação 2 estima a eficiência da inibição a corrosão onde Cr_0 e Cr_i representam a taxa de corrosão na ausência e na presença do inibidor respectivamente em solução de HCl .[1]

$$\eta(\%) = \frac{Cr_0 - Cr_i}{Cr_0} \times 100 \quad (2)$$

A densidade de corrente (i_{corr}) é calculada de acordo com a equação 3, no qual 96500 é a constante de Faraday e Eq_{metal} representa o equivalente grama do aço carbono que é de 27,93g.

$$i_{corr} = Cr \frac{96500}{Eq_{metal}} \quad (3)$$

2.5. Isoterma de adsorção e parâmetros termodinâmicos

A adsorção da BFFC na superfície do metal em HCl 0,5 mol.L⁻¹ foi analisado com as equações 4 a 8, que representam, respectivamente, as expressões dos diferentes modelos estudados:

$$\text{Langmuir: } C/\theta = 1/K + C \quad (4)$$

$$\text{Freundlich: } \theta = K_f \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\text{Temkin: } \theta = \left(\frac{2,303}{a}\right) \log K + \left(\frac{2,303}{a}\right) \log C \quad (6)$$

$$\text{Flory-Huggins: } \log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K + x \log(1 - \theta) \quad (7)$$

$$\text{Frumkim: } \log(\theta/(1 - \theta) \cdot C) = \log K + g\theta \quad (8)$$

Onde: K representa a constante de adsorção; K_f é a constante de Freundlich; n indica se o processo é ou não favorável; a e g caracterizam os parâmetros de interação lateral entre as

moléculas adsorvidas; x é o número de moléculas de água adsorvidas substituídas pelas moléculas do inibidor [2,3].

2.6. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando o potenciostato/galvanostato (PGSTAT302N, Metrohm autolab, Sp, Brasil) equipado com módulo de impedância e software NOVA 1.11. Os dados foram tratados no software Microcal® Origin® 8.0.

Esse procedimento foi realizado em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o aço carbono 1008 SAE (área exposta de 1 cm^2) o eletrodo de trabalho, Ag | AgCl | KCl sat eletrodo de referência e um fio de titânio revestido com ródio como eletrodo auxiliar.

O potencial de circuito aberto (OCP) foi estabilizado após 90 min de imersão do aço na solução eletrolítica. Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidos após a estabilização do OCP na faixa de frequência de 10 KHz a 10 mHz com 10 pontos/década, e 10 mV de perturbação. Para o ajuste de circuito físico dos dados do EIS foi utilizado o Zview software.

Foram adquiridas curvas de polarização de Tafel, após o ensaio de EIS, na faixa de $\pm 250 \text{ mV}$ vs OCP e com velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV.s}^{-1}$. Os segmentos lineares de Tafel das curvas catódicas e as linhas anódicas obtidas através de Tafel foram extrapoladas para obtenção dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}), densidade da corrente de corrosão (i_{corr}), inclinação anódica (β_a) e catódica (β_c) de Tafel[3].

2.7. Efeito do tempo sobre os ensaios eletroquímicos

Foi utilizado no ensaio a concentração de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ do BFFC em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A amostra foi submetida a análise idêntica aos ensaios eletroquímicos, utilizada nos tempos de 2, 6, 12, 24, 48 e 72 horas.

2.8. Microscopia

A morfologia das amostras foram observadas pela imersão na ausência e presença do BFFC por microscopia óptica (CZM6, Labomed, Estados Unidos). O software utilizado para aquisição das imagens do microscópio foi o Pixel Pro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios Gravimétricos

A partir dos resultados obtidos na Tabela 1, observa-se o comportamento da BFFC atuando como potencial inibidor de corrosão em HCl 0,5 mol.L⁻¹. Este fato é comprovado pela eficiência máxima (η_{WL}) de 93%, uma vez que a literatura propõe considerar como inibidor um valor de eficiência maior que 70% [14]. Estudo similar utilizando inibidor verde em meio ácido apresentou eficiência máxima de 83%, com o pó da casca da mamona [7]. Vale salientar que é raro na literatura a utilização de inibidores de corrosão em pó.

De acordo com Azzaoui [1], compostos que possuem em sua estrutura química muitos átomos de oxigênio, anéis aromáticos, pares solitários de elétrons e o elétron π do anel aromático, apresentam características que promovem a adsorção na interface do metal e, conseqüentemente, propicia a inibição da corrosão [17].

Gopal et al. [18] relataram, no estudo que utilizou o extrato da casca da musa em HCl 0,5 mol.L⁻¹, que o principal responsável pelo poder inibidor desse composto verde é a presença de moléculas contendo anéis de benzeno e átomos de elétrons não ligados, capaz de propiciar uma interação química com os elétrons d-orbitais na parte superficial do aço carbono. Mendonça et al. [14] propuseram que a ação inibidora do pó da casca da mamona foi resultante da presença de oxigênio, nitrogênio e heteroátomos nas suas moléculas, bloqueando os locais ativos provenientes da substituição de moléculas de água através da ligação de hidrogênio com grupos hidroxila do inibidor. Este efeito resultou numa película protegendo a superfície metálica do fluxo iônico.

Lessa et al. [11] demonstraram os compostos químicos presentes na BFFC como os alcaloides, flavonoides, heterosídeos, taninos, catequina, saponina.

O grau de cobertura da superfície (Θ) indica a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do metal, devido a formação de uma barreira de transferência de massa e carga, reduzindo a área da superfície disponível e protegendo contra o ataque dos ânions do ácido clorídrico [19,20]. Bhaskaran et al. [20] propôs que a formação da película ocorre através das moléculas adsorvidas, refletindo numa diminuição da taxa de corrosão (C_r), densidade de corrente (i_{corr}) e conseqüentemente o aumento da eficiência (η_{WL}) do composto como inibidor. Foi observado na tabela 1 que o aumento da concentração de BFFC ocasionou um maior grau de cobertura de superfície. Este comportamento pode ser explicado porque ocorre uma formação de película protetora, indicando que a adição de BFFC à solução, em todas as concentrações, dificulta a transferência de elétrons entre o aço e o meio corrosivo. Fazendo uma

análise geral, o inibidor bloqueia locais ativos na superfície do metal por adsorção, diminuindo a área superficial exposta e reduzindo a taxa de corrosão do material. Porém vale salientar ainda na Tabela 1, que da concentração de 0,77 g.L⁻¹ a 1,77 g.L⁻¹ houve uma menor variação no grau de cobertura da superfície, isso provavelmente se deve a uma concentração crítica alcançada, onde a adição de BFFC ocasionaria um efeito imperceptível.

Visto os fatores acima mencionados, pode-se afirmar que o BFFC age como inibidor natural de corrosão desde a concentração 0,44 g.L⁻¹ a de 1,77 g.L⁻¹, obtendo eficiência desejável, como evidenciado na Tabela 1.

Tabela 1 Taxa de corrosão, densidade de corrente de corrosão, eficiência e grau de cobertura (Θ) obtidos dos experimentos de perda de massa para o aço carbono AISI 1008 após o período de 2 horas de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença do BFFC.

Concentração (g.L ⁻¹)	Cr (g.h ⁻¹ .cm ⁻²)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	η_{WL}	Θ
Branco	4,52x10 ⁻³	5.32	-	-
0.44	1,54x10 ⁻³	1.95	82%	0,82
0.77	5,68x10 ⁻⁴	1.47	87%	0,87
1.11	4,27x10 ⁻⁴	1.18	90%	0,90
1.44	3,44x10 ⁻⁴	0.98	92%	0,92
1.77	2,86x10 ⁻⁴	0.51	93%	0,93

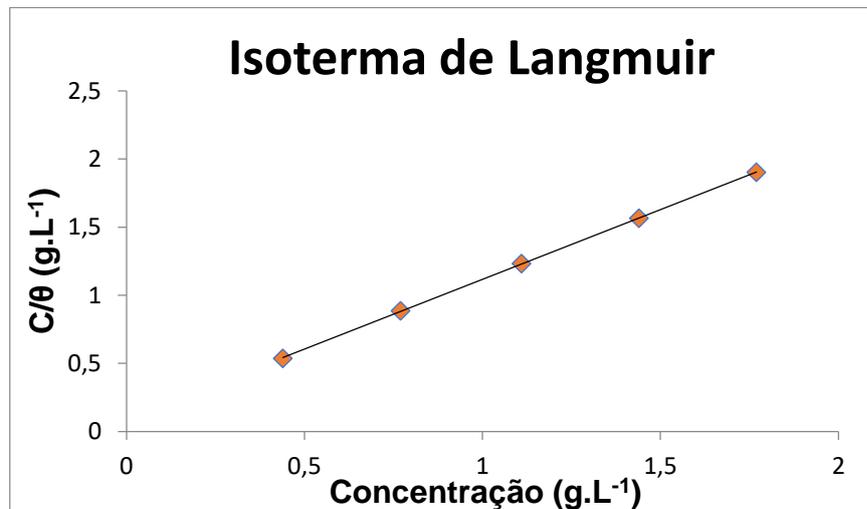
3.2. Isoterma de adsorção e parâmetros termodinâmicos

Na Tabela 2 foram obtidas os parâmetro de linearização para cada isoterma de adsorção com seus respectivos valores de coeficientes de determinação (R^2). Os ensaios são utilizados com a finalidade de explicar o mecanismo de inibição da corrosão, fornecendo informações da interação entre a interface e o inibidor. Em solução aquosa a superfície do metal é adsorvido por moléculas de água, que são deslocados e substituídos por moléculas inibidoras[14].

Tabela 2: Parâmetros das retas para os diferentes modelos de isotermas de adsorção testados

Isotermas de Adsorção	R ²	Coefficiente angular da reta	Coefficiente linear da reta
Langmuir (C/θ versus C)	0,9999	1,0251	0,0910
Freundlich ($\log \theta$ versus $\log C$)	0,9915	0,0919	- 0,0517
Temkin (θ versus $\log C$)	0,9941	0,1851	0,8887
Flory-Huggins ($\log(\theta / C)$ versus $\log (1 - \theta)$)	0,9958	1,3136	1,2344
Frumkin ($\log (\theta/(1-\theta).C)$ versus θ)	0,9714	- 1,1904	1,9853

Como descritos na Tabela 2, verifica-se que os dados obtidos se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, apresentando um valor de R² próximo a 1,00, o que indica uma ótima linearidade, além de também indicar que a isoterma de Langmuir é a mais adequada para descrever o processo de adsorção [22]. A BFFC segue a isoterma de Langmuir, conforme observado na figura 1 através da reta.

Figura 1: Reta de Langmuir para os dados em diferentes concentrações de inibidor

Dessa forma, as moléculas de BFFC adsorvidas no aço carbono obedecem ao mesmo modelo, assim como nos trabalhos de Mendonça et al.[14] para a casca da mamona em HCl 0,5 mol.L⁻¹, Raja et al.[3] para neolamarckia cadamba em HCl 1 mol.L⁻¹, e Azzaoui el al.[1] para a goma arábica HCl 1 mol.L⁻¹. Em todos os estudos foram observados os mesmos comportamentos das isotermas verificados nos inibidores naturais de corrosão no meio ácido em aço carbono. O coeficiente angular da reta está relacionado ao fato de que o modelo de isoterma de Langmuir considera a formação de uma monocamada na superfície metálica através da adsorção das moléculas do inibidor[7,23].

O coeficiente linear de 0,0910, representa o inverso da constante de equilíbrio de adsorção (K). Assim, o valor de K pode ser obtido e correlacionado com a energia livre de adsorção de Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$), determinada pela Equação 8:[12,22].

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = - RT \ln(C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K) \quad (8)$$

Onde: T é a temperatura (298 K), R é a constante universal dos gases ($8,3147 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $C_{\text{H}_2\text{O}}$ é a concentração da água, que corresponde $1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [12].

O valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ é $-23,055 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O sinal negativo indica que a adsorção das moléculas inibidoras na superfície do aço carbono ocorre espontaneamente e de estabilidade das moléculas adsorvidas na superfície. Quando o valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ é cerca de $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou menor, o tipo de adsorção é a quimissorção, e quando for em torno de $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, como ocorre nesse estudo, tem-se a ocorrência de fisissorção[15,24].

Dessa forma, o valor reportado do $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ $-23,055 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indica que o fenômeno de fisissorção foi devido a atração eletrostática entre a superfície do aço carregada positivamente e os íons da solução, formando, dessa forma, uma barreira protetora na superfície do metal[25]. Além disso, esse tipo de adsorção envolve forças relativamente fracas e possivelmente, por conta dessa interação, as moléculas inibidoras não conseguem aderir fortemente à superfície metálica depois de transcorridos longos períodos de imersão[7,22]. Tal comportamento também foi notado por Cao et al.[26] que estudou líquidos iônicos no aço carbono em HCl $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ $-9,8$ e $-18,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtendo mecanismo similar, porém com valores menores que a BFFC.

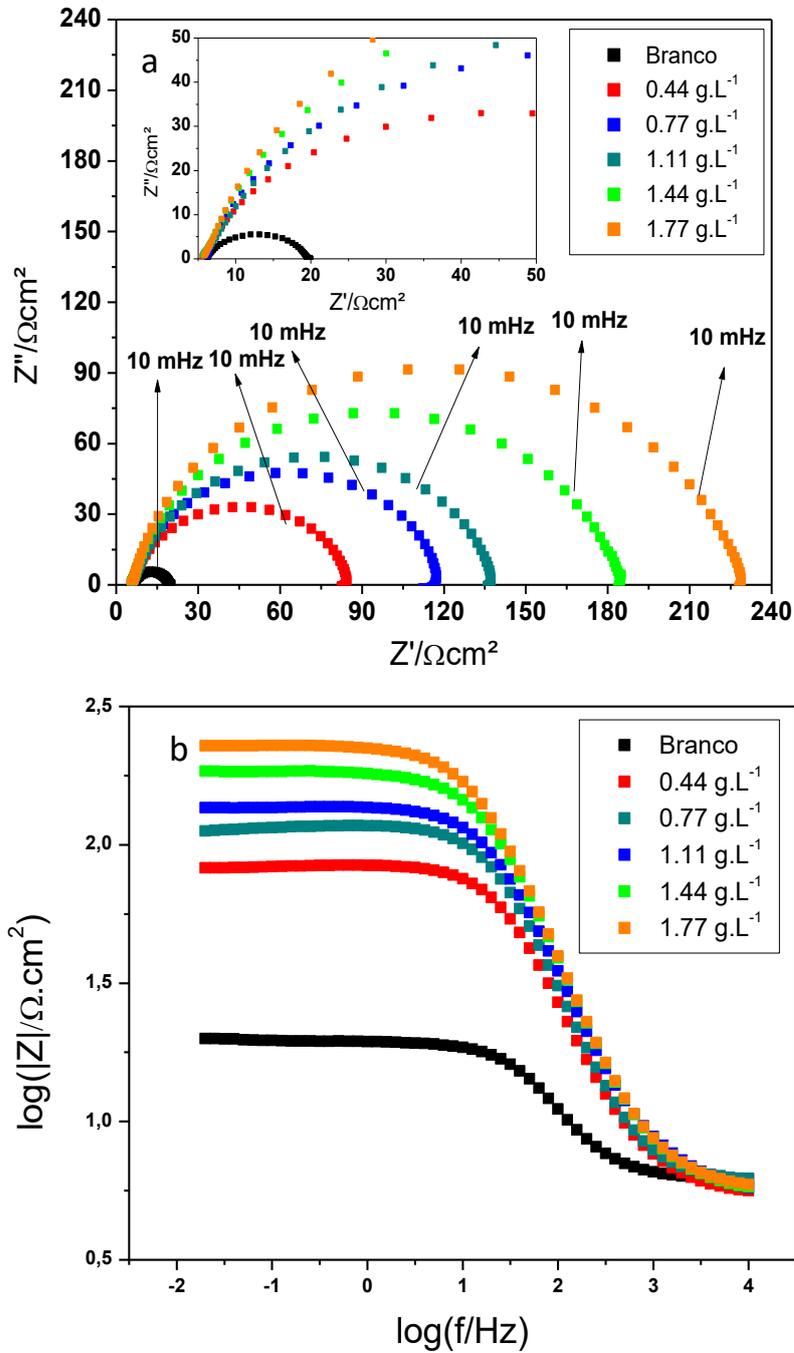
3.3. Ensaios eletroquímicos

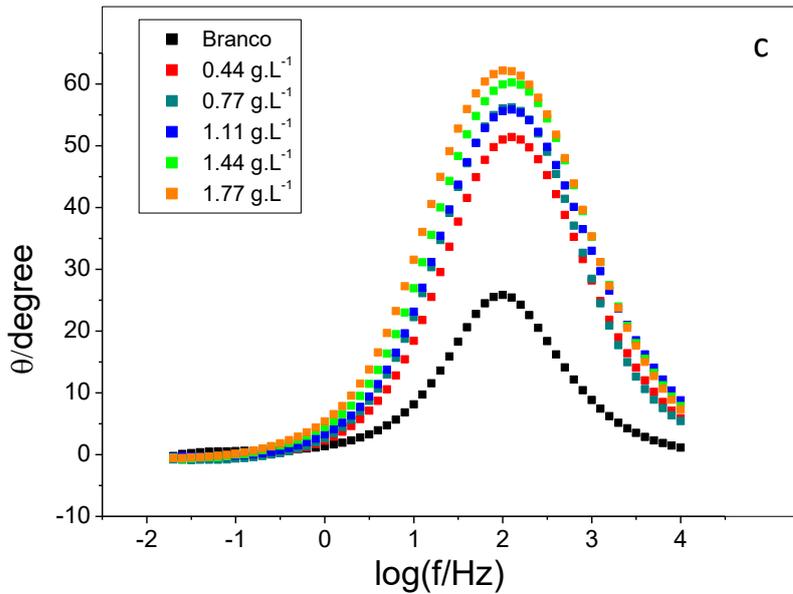
3.3.1. Espectroscopia impedância eletroquímica

A Figura 2a é de um arco semicircular capacitivo representada o diagrama de Nyquist. A forma semicircular em todas as curvas indicou que o mecanismo de corrosão permaneceu o mesmo, independentemente da concentração de BFFC, este formato gráfico com apenas um loop capacitivo indica que o processo de bloqueio é dado pela resistência à transferência de carga[25]. Foi observado também que, na medida que a solução se torna mais concentrada, ocorre um aumento do diâmetro dos arcos capacitivos, conseqüentemente, na impedância real (Z'), tornando a placa metálica mais resistente à corrosão, tais resultados são compatíveis com os obtidos nos ensaios gravimétricos. Tendência semelhante foi relatada por diversos autores como Mobin e Rizvi.[25], para goma xantana e aditivos surfactantes sinérgicos em HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Cordeiro et al.[23] para o extrato aquoso de casca de café em HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Cao et al.[26] para líquidos iônicos em HCl $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Raja et al.[3] para

alcalóides de neolamarckia cadamba; Prbakaran et al.[24] para *Tragia plukenetii* em HCl 1 mol.L⁻¹; Mendonça et al.[14] para o pó da casca da mamona em HCl 0,5 mol.L⁻¹. Este fato pode ser explicado pelo acréscimo de moléculas inibidoras na camada superficial do aço carbono.

Figura 2: Diagramas de Nyquist (A), Bode módulo de Z (B) e Bode ângulo de fase (C) do Aço Carbono em 0,5 mol L⁻¹ HCl na ausência e presença de diferentes concentrações de BFFC.

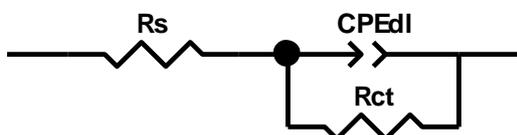




O diagrama de bode (Figura 2b) demonstra que o aumento da concentração da BFFC propicia uma elevação no valor do módulo de Z , indicando que para todas as concentrações houve um aumento na resistência a corrosão[27]. Já para o diagrama de Bode ângulo de fase (Figura 2c) observa-se também a formação de uma única constante de tempo[28] e um aumento do ângulo de fase para todas as concentrações de BFFC, revelando que as reações interfaciais eletrólito/substrato são retardadas devido à formação de uma camada/barreira originária da adsorção do inibidor [29,30].

Para definir os parâmetros de impedância junto aos resultados experimentais da tabela 2a, os dados foram ajustados ao circuito elétrico equivalente (Figura 3) através do software Z-View. Na combinação de um circuito em paralelo tem-se a R_s , que é a resistência ôhmica da solução, R_{ct} caracteriza a resistência à transferência de carga e CPE_{dl} , que representa a capacitância da dupla camada elétrica, considerando a introdução do elemento de constante de fase[31]. Este modelo de circuito equivalente é comumente utilizado em pesquisas sobre inibidores naturais como nos estudo de Mendonça et al. [14] com a casca da mamona; Azzaoui et al.[1] com a goma arábica; Benarioua et al.[22] com a Salsa.

Figura 3: Circuito elétrico equivalente utilizado para interpretar os dados de impedância eletroquímica



Para a análise dos dados da tabela 3, em vez de um capacitor puro da dupla camada elétrica, foi utilizado o elemento de constante de fase, compensando assim as dispersões de frequência devido à rugosidade e fenômenos na superfície do metal, sendo considerado desvios em relação ao comportamento ideal no sistema[17]. A impedância do CPE (Z_{CPE}) pode ser calculada usando a Equação 9[23,31].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (9)$$

Onde: Y_0 é a magnitude do CPE, ω é a frequência angular, j é um número imaginário (sendo j^2 igual a -1) e n é o fator de dispersão, o que representa um desvio do comportamento ideal, cujo valor situa-se entre 0 e 1. Quando o eletrodo é plano e possui superfície homogênea, o valor de n é igual a 1, sendo relacionado a um capacitor puro, cujo comportamento é de um eletrodo ideal[29,32].

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste dos dados experimentais da Figura 2 ao circuito elétrico equivalente do sistema

Concentração (g.L ⁻¹)	R _s (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	CPE _{dl} (μFcm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	χ ²	η _{wL} (%)
Branco	6,19	13,44	4,94 x 10 ⁻⁴	0,87	5,04 x 10 ⁻⁴	-
0,44	5,74	78,45	1,23 x 10 ⁻⁴	0,89	3,59 x 10 ⁻³	82,87
0,77	6,17	111,2	1,09 x 10 ⁻⁴	0,90	7,61 x 10 ⁻⁴	87,91
1,11	5,86	132,1	1,00 x 10 ⁻⁴	0,86	3,49 x 10 ⁻³	89,83
1,44	5,75	178,8	9,28 x 10 ⁻⁵	0,87	8,50 x 10 ⁻⁴	92,48
1,77	5,87	223,0	8,92 x 10 ⁻⁵	0,88	6,00 x 10 ⁻⁴	93,97

A partir do parâmetro de resistência à transferência de carga (R_{ct}) estimada no circuito equivalente, pode-se calcular a eficiência de inibição à corrosão (η_{wL}), conforme Equação 10 [31,33]:

$$\eta_{wL} = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100 \quad (10)$$

Onde: $R_{ct,0}$ representa a resistência à transferência de carga na ausência de inibidor (branco) e R_{ct} é a resistência à transferência de carga na presença do inibidor.

Pode-se observar que na tabela 3 consta a porcentagem de eficiência de inibição à corrosão (η_{wL}) e os valores de χ^2 (qui-quadrado), que expressam a qualidade do ajuste. A interface do software Z-View para o ajuste na presença de 1,77 g.L⁻¹ de inibidor está representada pela figura 4, evidenciando novamente a qualidade do ajuste de circuito. Verifica-

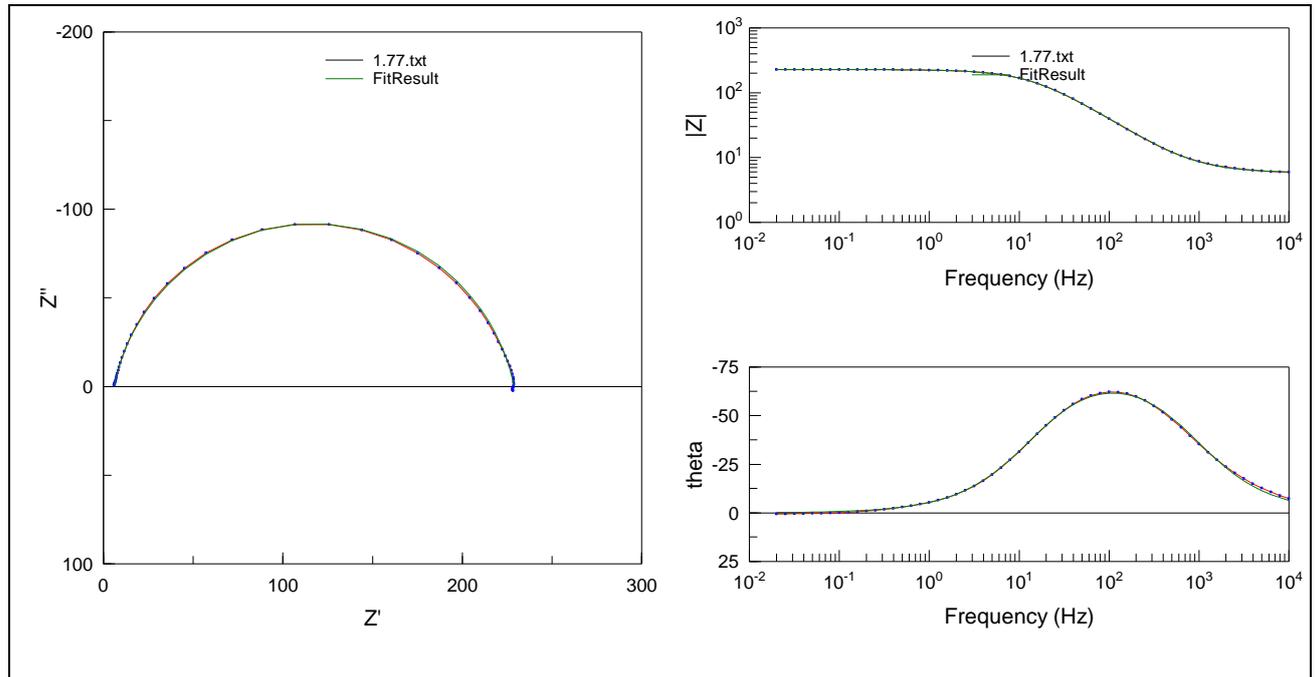
se que houve um excelente ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente proposto, visto que, os valores de χ^2 obtidos são muito baixos, inferiores a $1,00 \times 10^{-2}$ [27].

Os valores de n (fator de dispersão) são próximos a 0,9. Apesar de indicarem um comportamento capacitivo não ideal, nota-se uma boa proximidade à superfície homogênea de um capacitor puro ($n=1$) [7,32]. Mendonça et al. [14] ao estudar a ação inibidora do pó da casca da mamona em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ obtiveram resultados similares aos encontrados neste estudo.

Com a presença da BFFC, pode-se verificar que a R_{ct} aumenta significativamente com a concentração, enquanto que os valores de CPE_{dl} diminuem, como reportado na Tabela 3. Devido a isoterma de Langmuir como já reportado ocorre à formação de uma camada protetora na interface metal-solução, assim, há uma redução do número de sítios ativos necessários para a ocorrência das reações de corrosão. Esta diminuição da área ativa é decorrente da adsorção das moléculas presentes na biomassa sobre a superfície metálica.[22,32]

Os valores de porcentagem de eficiência de inibição à corrosão (η_{wL}) também demonstram a redução da área do aço carbono exposta ao meio corrosivo devido às moléculas inibidoras adsorvidas. Assim, com o aumento da concentração de inibidor, é verificada a elevação da eficiência de inibição[31]. Na concentração de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$ da BFFC, tem-se o maior valor de η_{wL} (93,97%). Em todas as concentrações avaliadas, a eficiência de inibição é superior a 70%, valor mínimo considerado pela literatura clássica para que um inibidor seja classificado como eficaz quanto à sua atuação contra o ataque corrosivo[7]. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa. Dessa forma, a BFFC obtida a partir do farelo de cacau pode representar um eficiente inibidor de corrosão para o aço carbono SAE 1008 em meio ácido.

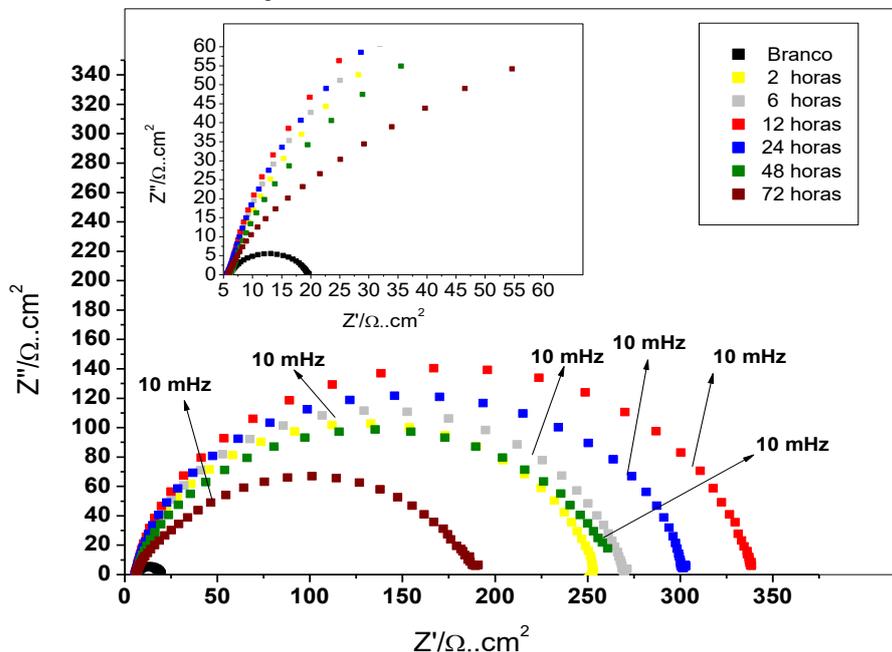
Figura 4: Ajuste no software Z-View dos dados experimentais para 1,77 g.L⁻¹ de inibidor



3.3.1.1 Espectroscopia impedância eletroquímica por tempo

Os resultados na figura 5 demonstram que a impedância aumenta até o tempo de 12h onde se obteve uma maior resistência à corrosão, devido à adsorção da espécie inibidora na superfície. A adsorção até o período de 12 horas propiciou uma melhor compactação das moléculas na superfície do metal, o que proporcionou a formação de um filme na monocamada da interface metal/solução, diminuindo assim a taxa de corrosão[34,35].

Figura 5: Gráficos de impedância por tempo do aço carbono em 0,5 mol de HCl de BFC em diferentes concentrações



Após o período de 12h ocorre a diminuição da impedância, o que propõe uma redução da compactação do inibidor na superfície metálica. A baixa inibição do BFFC pode se dar devido a degradação dos compostos presentes na interface, confirmado como indicado nos ensaios de adsorção a fraca interação molecular entre a superfície metálica e as moléculas inibidoras

Da mesma maneira que realizada para os dados de impedância eletroquímica na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor, os dados de impedância também foram analisados em diferentes tempos de imersão. Assim, através do mesmo modelo de circuito elétrico equivalente avaliado (Figura 3), também foram obtidos os demais parâmetros eletroquímicos como pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste dos dados experimentais da Figura 5 ao circuito elétrico equivalente do sistema

Tempos de imersão (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu Fcm^{-2}s^{(n-1)}$)	n	χ^2	η_{wL} (%)
Branco (2 h)	6,19	13,44	$4,94 \times 10^{-4}$	0,87	$5,04 \times 10^{-4}$	-
2	5,92	246,4	$6,69 \times 10^{-5}$	0,89	$1,00 \times 10^{-3}$	94,55
6	5,90	263,2	$1,49 \times 10^{-4}$	0,90	$2,34 \times 10^{-3}$	94,89
12	5,79	332,7	$1,39 \times 10^{-4}$	0,90	$5,21 \times 10^{-4}$	95,96
24	5,71	296,2	$1,36 \times 10^{-4}$	0,89	$8,38 \times 10^{-4}$	95,46
48	6,11	254,8	$1,66 \times 10^{-4}$	0,85	$7,50 \times 10^{-4}$	94,73
72	5,69	184,8	$2,91 \times 10^{-4}$	0,78	$1,55 \times 10^{-3}$	92,73

Através da Tabela 4, os valores de resistência à transferência de carga, como já foi mencionado a equação 10, realizou-se o cálculo da eficiência do inibidor BFFC perante à corrosão nos diferentes tempos de imersão (2, 6, 12, 24, 48 e 72 horas).

Observando a Tabela 4 nota-se que o tempo de imersão igual a 12 horas está associado ao maior valor de eficiência de inibição à corrosão, correspondente a 95,96%. Após o período de 12h foi identificado um decréscimo da eficiência inibidora do BFFC, porém vale salientar que mesmo nos tempos posteriores a 12 horas de imersão a ação inibidora do composto possui elevados valores de eficiência, isso se deve supostamente, por ainda possuir quantidade satisfatória de moléculas inibidoras adsorvidas na superfície da placa.

A redução da eficiência do inibidor possivelmente ocorre devido à alguma deterioração da camada protetora formada na superfície do aço, a qual pode estar relacionada à perda das

propriedades inibitórias das moléculas orgânicas adsorvidas. Dessa forma, a biomassa fermentada não pode ser aplicada em períodos muito longos de imersão no eletrólito[7,16].

3.3.2 Curvas de polarização

As curvas de Tafel foram realizada em várias concentrações de BFFC. Na tabela 5 são obtidos os parâmetros eletroquímicos a partir da curva de polarização. Os parâmetros relacionados obtidos a partir da extrapolação de Tafel é a inclinação anódica de Tafel (β_a), inclinação catódica de Tafel (β_c), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e eficiência respectivamente.

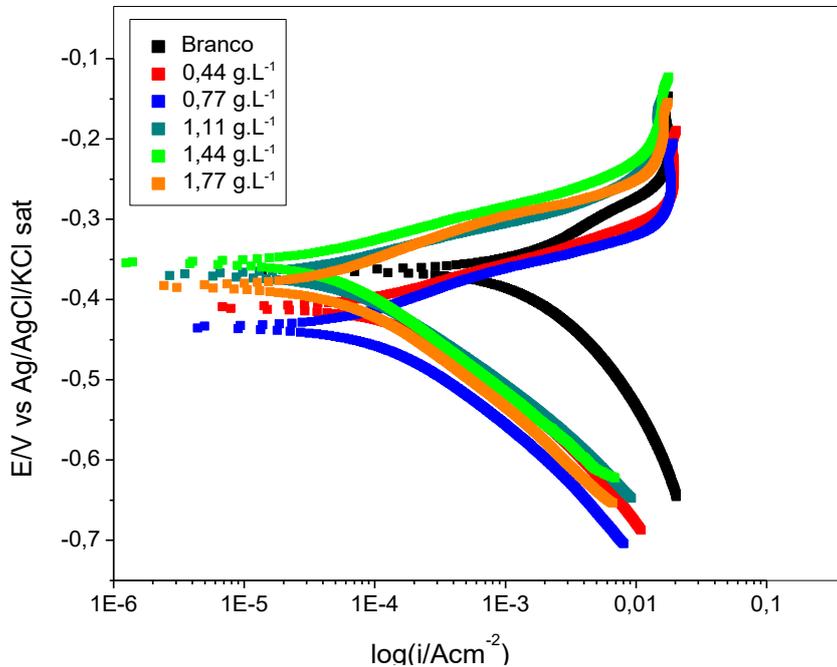
Tabela 5: Parâmetros de polarização potenciodinâmica para corrosão de aço carbono em 0,5 mol de BFFC na ausência e presença de BFFC.

Concentração de inibidor g.L ⁻¹	ba (mV dec ⁻¹)	bc (mV dec ⁻¹)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A cm ⁻²)	% de IE
Branco	2,97	-6,02	-364,4	1139,5	
0,44	4,25	-25,58	-410,3	167,9	85,2
0,77	6,09	-44,98	-434,3	71,2	93,7
1,11	6,93	-63,61	-370,7	68,3	94,0
1,44	8,18	-116	-353,9	60,0	94,7
1,77	12,35	-145,54	-384,6	38,4	96,6

Os dados na Tabela 5 indicam redução do i_{corr} a medida que aumentava a concentração de inibidor, possivelmente devido a formação de uma película protetora na interface da placa, reduzindo a passagem de corrente para a superfície da placa. Os valores de E_{corr} são deslocados levemente, sendo o maior desvio de 69,9 mV na concentração de 0,77g.L⁻¹, valores abaixo de 85 mV são insuficientes para classificar o inibidor como anódico ou catódico, sendo dessa forma um inibidor tipo misto[27]. Raja et al. [3] obtiveram comportamento similar ao estudar o efeito do Alcaloides de neolamarckia cadamba, obtendo um inibidor tipo misto em 1 mol de HCl.

No entanto, de acordo com o gráfico da Figura 6, as curvas foram visualmente deslocadas levemente para regiões de potencial de corrosão mais negativas em todas as concentrações de BFFC, supondo que age inibindo parcialmente as reações catódicas, sendo confirmado com os valores de inclinações anódicas e catódicas, como mostrado na tabela 4 [5,36].

Figura 6: Curvas de polarização de aço carbono em 0,5 mol de HCl na ausência e presença de diferentes concentrações de BFC



Os valores, a partir da tabela 4, indicam que a BFFC atua como um inibidor parcialmente catódico, onde é mais favorecido na evolução catódica do gás hidrogênio do que na dissolução anódica do aço carbono, com uma tendência maior de bloquear a área catódica da superfície disponível[37].

As curvas catódicas indicam que as reações são controladas por evolução de hidrogênio e redução de íons H^+ na região interfacial do aço carbono em especial através do mecanismo de transferência de carga.

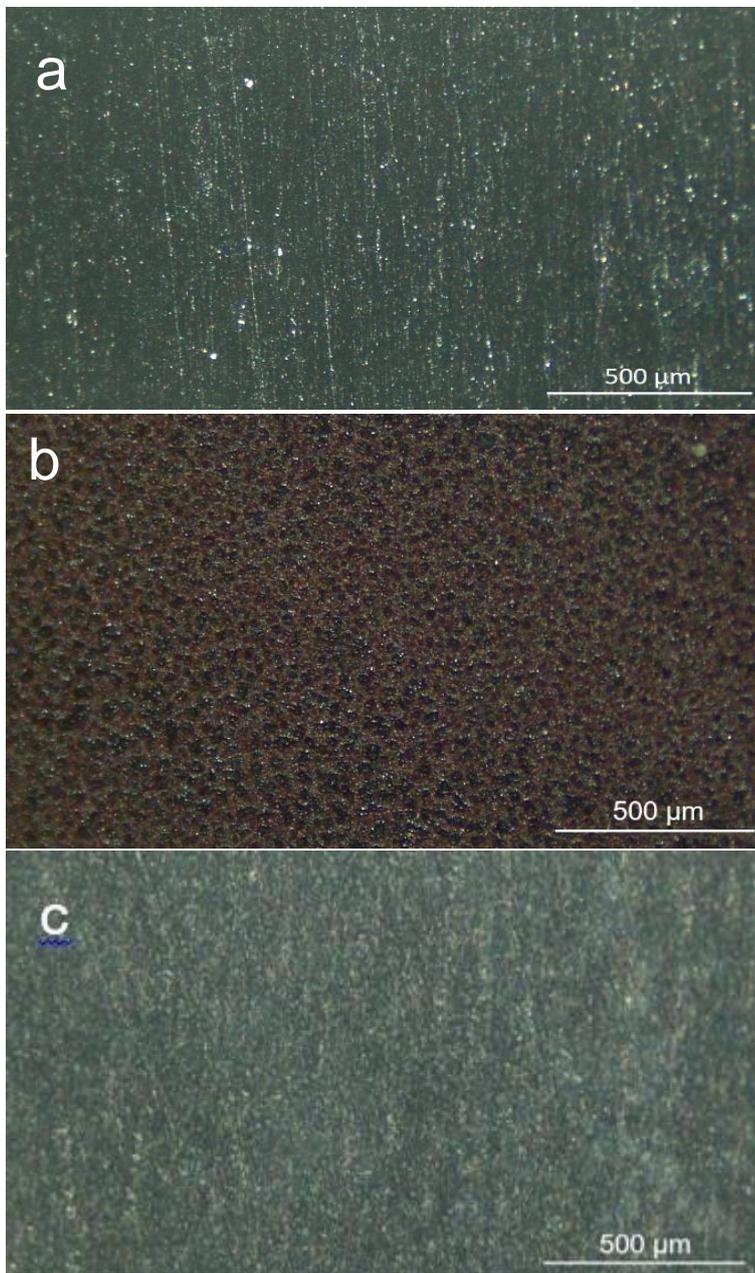
Na figura 6 pode-se analisar que as diferentes concentrações de inibidor não alterou de forma significativa esse mecanismo [21]. Dessa forma, por ser um inibidor predominantemente catódico e propiciar uma alta eficiência quanto a corrosão, este inibidor supostamente retardou seletivamente a região catódica, impedindo um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo [37].

3.4. Microscopia óptica

É representado na figura 7 a superfície do aço carbono após ser lixada e antes da imersão em HCl 0,5 mol.L⁻¹. De acordo com a imagem, o aço apresenta uma superfície polida com pequenas ranhuras, provocadas pelo preparo do metal, sendo evidenciadas pelo desgaste provocado pela lixa d'água.

A imagem da superfície do aço carbono SAE 1008, imersa por 2 horas em solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, sem inibidor, está apresentada na Figura 7b e é possível observar que ocorreu uma corrosão generalizada e uniforme por toda a superfície. Já na imagem com a presença do BFC em solução ácida (Figura 7c) não se observa uma superfície atacada, corroída, indicando que as moléculas inibidoras atuantes foram adsorvidas na superfície do aço carbono, onde se formou uma camada inibidora, comprovando a eficiência do inibidor como analisado nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos[38]. Nessa imagem, observa-se que de fato aproximadamente 93% da superfície do aço está livre de produtos de corrosão.

Figura 7: Imagem do aço carbono SAE 1008 após duas horas de imersão em HCl 0,5 mol.L⁻¹ sem ataque em meio ácido(a), sem inibidor e com ataque em meio ácido(b) e com ataque em meio ácido e com inibidor(c)



4. CONCLUSÃO

Pela primeira vez na literatura é conduzido um experimento nesses moldes, testando a fermentação em estado sólido como forma de inibir a corrosão metálica. Foram obtidos valores de eficiência satisfatórios nas concentrações $0,44 \text{ g.L}^{-1}$ a de $1,77 \text{ g.L}^{-1}$, sendo sua eficiência máxima em 93% . O estudo revela que a BFFC age como um inibidor de tipo misto parcialmente catódico agindo mais nas regiões catódicas por adsorção física seguindo o modelo de adsorção de Langmuir. Através da análise de superfície comprovou-se que de fato aproximadamente 93% da placa de aço é protegida com a utilização da BFFC.

5. REFERÊNCIA

- [1] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, A. Errich, R. Salghi, H. Lgaz. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 129 (2017) 70-81. 10.1016/j.corsci.2017.09.027.
- [2] S. Marzorati, L. Verotta, S. Trasatti. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules* 24 (2018) 24-48. 10.3390/molecules24010048.
- [3] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media. *Corros. Sci.* 69 (2013) 292-301 10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [4] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim. Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View. *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 1145-1156 10.1080/00986445.2016.1172485.
- [5] L.S. Barreto, M.S. Tokumoto, I.C. Guedes, H.G. De Melo, F.D.R. Amado, V.R. Capelossi. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. *Rev. Mater.* 22 (2017) e11852 10.1590/S1517-707620170003.0186.
- [6] L.S. Barreto, M.S. Tokumoto, I.C. Guedes, H.G. de Melo, F. Amado, V.R. Capelossi. Study and Assessment of the Efficiency of the Cocoa Bark Extracted from the Theobroma Cacao as an Inhibitor of the Corrosion of Carbon Steel in Substitution of Benzotriazole. *Mater. Res.* 21(2018) e20160309 10.1590/1980-5373-mr-2016-0309.
- [7] A. Mendonça Santos, T.F. De Almeida, F. Cotting, I.V. Aoki, H.G. De Melo, V.R. Capelossi. Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. *Mater. Res.* 20 (2017) 492-505. 10.1590/1980-5373-MR-2016-0963.
- [8] P.E. Alvarez, M.V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S.A. Brandán, C.A. Gervasi. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution *J. Ind. Eng. Chem.* 58 (2018) 92-99 10.1016/j.jiec.2017.09.012.
- [9] F.S. de Souza, A. Spinelli. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corros. Sci.* 51 (2009) 642-649 10.1016/j.corsci.2008.12.013.

- [10] N. M'hiri, D. Veys-Renaux, E. Rocca, I. Ioannou, N.M. Boudhrioua, M. Ghoul. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds *Corros. Sci.* 102 (2016) 55-62 10.1016/j.corsci.2015.09.017.
- [11] O.A. Lessa, N. dos S. Reis, S.G.F. Leite, M.L.E. Gutarra, A.O. Souza, S.A. Gualberto, J.R. de Oliveira, E. Aguiar-Oliveira, M. Franco. Effect of the solid state fermentation of cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity, and fatty acids. *Food Sci. Biotechnol.* 27 (2018) 107-113. 10.1007/s10068-017-0196-x.
- [12] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, Arab. Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors. *J. Chem.* (2017) 18-201. 10.1016/j.arabjc.2017.05.021.
- [13] C.M. Fernandes, L.X. Alvarez, N.E. dos Santos, A.C. Maldonado Barrios, E.A. Ponzio. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. *Corros. Sci.* 149 (2019) 185-194. 10.1016/j.corsci.2019.01.019.
- [14] A. de M. Santos, T.F. de Almeida, F. Cotting, I.V. Aoki, H.G. de Melo, V.R. Capelossi. Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media *Mater. Res.* 20 (2017) 492-505. 10.1590/1980-5373-mr-2016-0963.
- [15] M.H. Hussin, A.A. Rahim, M.N. Mohamad Ibrahim, N. Brosse, Meas. The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution. *J. Int. Meas. Confed.* 78 (2016) 90-103. 10.1016/j.measurement.2015.10.007.
- [16] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de Sá, T.L. Fernandez, C.A. da S. Riehl, A.G. Torres, E. D'Elia. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution *Corros. Sci.* 53 (2011) 2385-2392. 10.1016/j.corsci.2011.03.021.
- [17] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, A. Errich, R. Salghi, H. Lgaz, Eco Friendly Green Inhibitor Gum Arabic (GA) for the Corrosion Control of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium *Corros. Sci.* 129 (2017) 70-81. 10.1016/j.corsci.2017.09.027.
- [18] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash. *Musa paradisica* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corros. Sci.* 90 (2015) 107-117. 10.1016/j.corsci.2014.10.002.

- [19] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, W. Ahmoda. Quantum chemical studies on corrosion inhibition for series of thio compounds on mild steel in hydrochloric acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 551-555. 10.1016/j.jiec.2011.11.131.
- [20] Bhaskaran, P.D. Pancharatna, S. Lata, G. Singh. Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels. *J. Mol. Liq.* 278(2018) 467-476. 10.1016/j.molliq.2019.01.068.
- [21] S.A. Umoren, I.B. Obot, A.U. Israel, P.O. Asuquo, M.M. Solomon, U.M. Eduok, A.P. Udoh. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3612-3622. 10.1016/j.jiec.2013.12.056.
- [22] M. Benarioua, A. Mihi, N. Bouzeghaia, M. Naoun. Mild steel corrosion inhibition by Parsley (*Petroselinum Sativum*) extract in acidic media. *Egypt. J. Pet.* 28 (2019) 155-159. 10.1016/j.ejpe.2019.01.001.
- [23] R.F.B. Cordeiro, A.J.S. Belati, D. Perrone, E. D'Elia. Coffee Husk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Media. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13(12) (2018) 121–207. 10.20964/2018.12.29.
- [24] M. Prabakaran, S.H. Kim, V. Hemapriya, I.M. Chung. *Tragia plukenetii* extract as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl 1 M acidic medium. *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 3703-3719. 10.1007/s11164-015-2240-x.
- [25] M. Mobin, M. Rizvi. Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl. *Mohammad Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 384-393. 10.1016/j.carbpol.2015.09.027.
- [26] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, J. Gui. Task-specific ionic liquids as corrosion inhibitors on carbon steel in 0.5 M HCl solution: An experimental and theoretical study. *Corros. Sci.* 153 (2019) 301-313. 10.1016/j.corsci.2019.03.035.
- [27] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corros. Sci.* 85 (2014) 352-363. 10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [28] M. Motamedi, A.R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian. Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution. *Corros. Sci.* 70 (2013) 46-54. 10.1016/j.corsci.2013.01.007.

- [29] K.K. Anupama, K. Ramya, A. Joseph, Meas. Electrochemical measurements and theoretical calculations on the inhibitive interaction of *Plectranthus amboinicus* leaf extract with mild steel in hydrochloric acid. *J. Int. Meas. Confed.* 95 (2017) 297-305. 10.1016/j.measurement.2016.10.030.
- [30] Y. Liu, Z. Song, W. Wang, L. Jiang, Y. Zhang, M. Guo, F. Song, N. Xu. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *J. Clean. Prod.* 214 (2019) 298-307. 10.1016/j.jclepro.2018.12.299.
- [31] Q. Wang, B. Tan, H. Bao, Y. Xie, Y. Mou, P. Li, D. Chen, Y. Shi, X. Li, W. Yang. Evaluation of *Ficus tikoua* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media. *Bioelectrochemistry* 128 (2019) 49-55. 10.1016/j.bioelechem.2019.03.001.
- [32] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M. Alfakeer, H. Ahmed, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018)
- [33] D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao. Functionalization of citric acid-based carbon dots by imidazole toward novel green corrosion inhibitor for carbon steel. *J. Clean. Prod.* 229 (2019) 180-192 10.1016/j.jclepro.2019.05.030.
- [34] M. Motamedi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian. Corrosion inhibition properties of a green hybrid pigment based on *Pr-Urtica Dioica* plant extract. *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 116-157 10.1016/j.jiec.2018.05.021.
- [35] M.A. Chidiebere, E.E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, F. Wang. Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic 3 environments *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 182-192 10.1016/j.jiec.2014.11.029.
- [36] L. Afia, O. Benali, R. Salghi, E.E. Ebenso, S. Jodeh, M. Zougagh, B. Hammouti. Steel corrosion inhibition by acid garlic essential oil as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 392
- [37] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl *Mater. Lett.* 60(23) (2006) 2840-2843. 10.1016/j.matlet.2006.01.103.
- [38] P. Singh, D.S. Chauhan, K. Srivastava, V. Srivastava,, M.A. Quraishi. Expired atorvastatin drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 363-372. 10.1007/s40090-017-0120-5.

