

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

KLÍCIA CARLA DE SANTANA DE LIMA

ESTUDO DO FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO

Rio de Janeiro

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

KLÍCIA CARLA DE SANTANA DE LIMA

**ESTUDO DO FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientadores:

Prof.^a Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

Prof.^o Dr Daniel Perrone Moreira (DBQ/IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2021

CIP - Catalogação na Publicação

LL732e Lima, Klícia Carla de Santana de
Estudo do farelo de soja como inibidor de
corrosão / Klícia Carla de Santana de Lima. -- Rio
de Janeiro, 2021.
138 f.

Orientador: Eliane D'Elia.
Coorientador: Daniel Perrone Moreira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2021.

1. Farelo de soja. 2. Inibidor de corrosão. 3.
Aço carbono 1020. 4. Inibidor verde. 5. Corrosão
ácida. I. D'Elia, Eliane, orient. II. Moreira,
Daniel Perrone, coorient. III. Título.

ESTUDO DO FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Klícia Carla de Santana de Lima

Orientadores:

Prof.^a. Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

ProfºDr Daniel Perrone Moreira (DBQ/IQ/UFRJ)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

Aprovada por:



Presidente, Prof.^a. Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

Prof.^a Dr^a: Anita Ferreira do Valle

Prof.^o Dr^a: Débora França de Andrade

Prof.^o Dr.: Luiz Fernando Brum Malta

Prof.^a Dr^a: Simone Louise Delarue Cesar Brasil

Dedico este trabalho à Ciência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus Pai, todo poderoso! Que me ama incondicionalmente.

Deus é amor, luz e vida! Salve nosso Senhor Jesus Cristo!

À minha mãe amada Maria Margarida que foi minha fortaleza, minha inspiração, o meu orgulho. Você nunca será esquecida! Amor de uma vida! Gratidão eterna!

À minha família por todo apoio, paciência e dedicação nos momentos bons e ruins. Por vocês me tornei mais forte. Gratidão!

À prof. ^a Dr ^a. Eliane D'Elia pela paciência, compreensão, contribuição, disponibilidade de tempo e dedicação, além da oportunidade, confiança e incentivo. Você acreditou em meu potencial e sempre me fez enfrentar novos desafios e a crescer academicamente. Gratidão por sua amizade!

Ao prof. ^º Dr. Daniel Perrone pelo amparo, confiança, importantes contribuições e bons conselhos. Gratidão por sua amizade!

Ao meu amigo Antonio Carlos Ramos Troyman que me amparou durante esta jornada.

Aos laços de amizade construídos ao longo desta etapa de minha vida. Os bons momentos me deram vitalidade e excelentes lembranças. Só tenho a dizer que “*nada é por acaso*”.

Ao *Centro de Tecnologia Mineral* (CETEM) pelas análises de MEV.

Ao *Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons* pelas análise de XPS.

A prof^a Cristiane Dinis Ano Bom pelas disponibilidade e acesso ao seu laboratório que possibilitaram a realização das análises de SDS-PAGE.

Ao *Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Líquidos* (LABRMN-2) pelas análises de RMN.

A parceria com o *Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos* – LBNA em colaboração com profº Daniel Perrone.

A UFRJ e ao PGQu que me possibilitaram um ensino gratuito e de excelência.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente na construção deste material e de minhas realizações profissionais e pessoais.

“A persistência é o caminho do êxito.” – Charles Chaplin

RESUMO

ESTUDO DO FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Klícia Carla de Santana de Lima

Orientadores:

Prof.^a. Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

ProfºDr Daniel Perrone Moreira (DBQ/IQ/UFRJ)

Resumo da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

A ação inibitória de extratos do farelo de soja (*Glycine Max*), o extrato aquoso (EA), sua fração de alto peso molecular (FAPM), sua fração de baixo peso molecular (FBPM), e o extrato aquoso da proteína de soja isolada (EAPI), foi investigada frente à corrosão do aço carbono 1020 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. Medidas de perda de massa, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica foram utilizadas para a determinação da taxa de corrosão e eficiência inibitória dos extratos. Adicionalmente, as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) foram utilizadas, respectivamente, para caracterizar morfológica e quimicamente a superfície do metal antes e após os ensaios de perda de massa. O teor total de proteínas nos diferentes extratos foi determinado pelo método do Biureto e o teor de carboidratos totais pelo método de Dubois. A investigação qualitativa de alguns extratos foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹H) e por eletroforese em gel de poliacrilamida dodecilsulfato de sódio (SDS-PAGE). Os extratos FBPM, EA, FAPM e EAPI atuaram como bons inibidores de corrosão, atingindo eficiências de inibição de 72,4%, 85,2%, 88,7% e 94,8% para 800 mg L⁻¹, respectivamente, a partir dos dados de j_{corr} , determinados pelo método de extração das retas de Tafel. A amostra FBPM apresentou a menor $EI\%$ sendo a amostra que também apresentou o menor teor de proteínas dentre os inibidores investigados. As curvas de polarização mostraram que esses extratos atuam como inibidores do tipo misto com característica predominantemente catódica. A adsorção dos componentes de EA, sua FAPM, sua FBPM e EAPI na superfície do aço carbono 1020 foi analisada através das isotermas de Langmuir, El-Awady, Temkin, Flory-Huggins sendo a de Langmuir a mais adequada, mesmo apresentando um pequeno desvio de idealidade. Os resultados obtidos por MEV indicaram que a superfície foi coberta por um filme protetor nas

amostras investigadas e as análises de XPS confirmaram interações químicas entre os componentes dos extratos analisados e a superfície do aço carbono 1020. Outros ensaios eletroquímicos foram realizados com todos os extratos padronizando a concentração dos extratos em função do teor de proteínas para confirmar a influência das proteínas no efeito inibitório. Os resultados obtidos na investigação sugerem fortemente que as proteínas são provavelmente as responsáveis pela ação inibitória do farelo de soja nas condições estudadas.

Palavras chaves: farelo de soja, inibidor de corrosão, aço carbono 1020, inibidor verde, corrosão ácida.

ABSTRACT

STUDY OF SOYBEAN MEAL AS A CORROSION INHIBITOR

Klícia Carla de Santana de Lima

Orientadores:

Prof.^a. Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)
ProfºDr Daniel Perrone Moreira (DBQ/IQ/UFRJ)

Abstract of the Doctoral Thesis submitted to the Graduate Program in Chemistry (PGQu), Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro - UFRJ, as part of the requirements for obtaining the title of Doctor of Science (Chemistry).

The inhibitory action of soybean meal extracts (*Glycine Max*), the aqueous extract (AE), its high molecular weight fraction (HMWF), its low molecular weight fraction (LMWF), and the aqueous extract by infusion of a commercially isolated soy protein (CIP), were investigated towards the mild steel corrosion in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ medium. Weight loss measurements, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves were used to determine the corrosion rate and inhibitory efficiency of the extracts. Additionally, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques were used, respectively, in order to characterize the metal surface morphological and chemically before and after the weight loss measurements. The total protein content in the different extracts was determined by the Biuret method and the total carbohydrate content by the Dubois method. The qualitative investigation of some extracts was carried out by Nuclear Magnetic Resonance (NMR 1 H) and the analysis of sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE). The extracts LMWF, AE, HMWF and CIP acted as good corrosion inhibitors, reaching inhibition efficiencies of 72.4%, 85.2%, 88.7% and 94.8% for 800 mg L⁻¹, respectively, from j_{corr} data determined by the Tafel method. The LMWF sample presented the lowest EI%, being the sample that also showed the lowest protein content among the investigated inhibitors. The polarization curves showed that these extracts act as mixed type inhibitors with predominantly cathodic characteristics. The adsorption of AE components, its HMWF, its LMWF and CIP on the surface of mild steel were analyzed using the Langmir, El-Awady, Temkin, Flory-Huggins isotherms, with

Langmuir being the most adequate, even with a small deviation of ideality. The SEM results indicated that the surface was covered by a protective film in the investigated samples and the XPS analyzes confirmed chemical interactions between the components of the studied extracts and the surface of mild steel. Other electrochemical tests were carried out with all extracts standardizing the concentration of extracts as a function of protein content to confirm the influence of proteins on the inhibitory effect. The results obtained in the investigation strongly suggest that the proteins are probably responsible for the inhibitory action of soybean meal under the conditions studied.

Keywords: soybean meal, corrosion inhibitor, mild steel, green inhibitor, acid corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema das duas grandes classes de substâncias [18].	25
Figura 2: Esquema da classificação dos inibidores modificadores da superfície metálica [18]....	26
Figura 3: Curva de polarização na presença de inibidor catódico. Adaptado [18].....	26
Figura 4: Representação esquemática da dupla camada elétrica. Adaptado [18]	27
Figura 5: Relação entre número de publicações versus ano de publicação de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido.....	29
Figura 6: A relação entre número de publicações versus ano de publicação de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para aço carbono em meio ácido.	30
Figura 7: A relação entre número de publicações de 2000-2021 (até o momento) versus países ou territórios baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para o aço carbono em meio ácido.	31
Figura 8: Relação entre número de publicações versus ano de publicação observado através do sítio eletrônico: www.sciencedirect.com , usando a palavra-chave: “ <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ” nos campos título, resumo e palavra-chave das publicações nos últimos 20 anos. Adaptado de Ribeiro (2020) [37].....	37
Figura 9: Típico diagrama de Nyquist para uma superfície metálica sofrendo corrosão em solução ácida. A inserção mostra o circuito Randles modificado contendo CPE no lugar de C_{de} [3].....	39
Figura 10: Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (B) Impedância no digrama de Bode, na forma $ Z $ vs. log (f/Hz); e (C) Impedância no digrama de Bode na forma φ vs. log (f/Hz). $R1(R2C1)$, onde $R1 = 100 \Omega \text{ cm}^2$; $R2 = 14000 \Omega \text{ cm}^2$ e $C1 = 1 \times 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$. Adaptado Ribeiro (2020) [38].....	40
Figura 11: Gráfico de Tafel para ramos catódicos e anódicos da curva corrente-potencial. Adaptado [41].....	42
Figura 12: Representação esquemática do processo de XPS. O feixe incidente consiste em raios X monoenergéticos. O feixe emitido é composto de elétrons. Adaptado [43].....	45
Figura 13: Porcentagem da produção total por produto [52], [53].....	49
Figura 14: Mapa da Produção 2020/2021 levantamento [55].	50
Figura 15: Plantação de soja e do grão de soja. Fonte: Embrapa 2021 (Banco de Imagens).	50
Figura 16: Fluxograma simplificado da produção de óleo de soja, Adaptado [53].....	51
Figura 17: Estruturas das formas das isoflavonas da soja [58].....	52
Figura 18: Estrutura química das isoflavonas na soja. Adaptado [61].	53
Figura 19: Estrutura química e grupos de classificação das saponinas de soja (grupos A, B e E). Adaptado [65].....	54
Figura 20: Estruturas das saponinas da soja do grupo A [62].	55
Figura 21: Estrutura molecular dos carboidratos solúveis da soja [62].....	56
Figura 22: O diagrama de fita da β -conglicinina nativa. A vista em A é representada como um eixo de simetria tripla perpendicular ao papel e a vista representada em B está relacionada à vista em A por rotação de 90 °. Ilustração adaptada [81].	57
Figura 23: Ilustração esquemática da molécula de glicinina na forma 11S nativa que consiste em seis polipeptídeos ácidos (A) e básicos (B), com cada subunidade AB ligada por uma ligação dissulfeto [76].....	58

Figura 24: Perfil de solubilidade em função do pH do isolado de proteína de soja em água [71].	59
Figura 25: Estágios do processamento químico industrial de extração do óleo de soja [79].	60
Figura 26: Estimativas da Abiove para a produção do grão, farelo, óleo e processamento da soja e derivados [1].	61
Figura 27 : Corpo de prova imerso no meio corrosivo. Fonte: Produção do próprio autor.	68
Figura 28: Célula eletroquímica em vidro Pyrex acoplada a três eletrodos. Fonte: produção do próprio autor.	71
Figura 29: Potencióstato/galvanostato (A), acoplado a um computador (B) e uma gaiola de Faraday (C). Fonte: produção do próprio autor.	71
Figura 30: Gráfico em barras da influência da temperatura na eficiência de inibição de extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.	77
Figura 31: Gráfico de Arrhenius para as medidas de perda de massa variando a temperatura na presença e ausência dos inibidores EA e sua FAPM na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Fonte: produção do próprio autor.	79
Figura 32: Gráfico de log (W_{corr}/T) x 1000/T a partir da equação de estado de transição para o aço carbono 1020 na presença de H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extratos do farelo de soja EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.	80
Figura 33: Gráfico em barras da eficiência de inibição em função da temperatura de 25 a 75 °C dos extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.	83
Figura 34: Potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono 1020 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de EA (a), FAPM (b), EAPI (c) e FBPM (d). Fonte: produção do próprio autor.	84
Figura 35: Diagramas de impedância eletroquímica na representação de Nyquist para o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência: Nyquist completo (a), Nyquist com a região do arco indutivo ampliada (b), e na presença: EA (c), FAPM (d), EAPI (e) e FBPM (f) em várias concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L ⁻¹ . Fonte: produção do próprio autor.	85
Figura 36: Diagramas de Bode para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência (a) e presença de diferentes concentrações dos extratos: EA (b), FAPM (c), EAPI (d) e FBPM (e). Fonte: produção do próprio autor.	87
Figura 37: Circuito equivalente usado para ajustar os dados experimentais obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 na ausência e presença dos inibidores. Fonte: produção do próprio autor.	87
Figura 38: Isoterma de adsorção de Langmuir dos extratos: EA, FAPM, FBPM e EAPI sobre o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ . Fonte: Produção do próprio autor.	94
Figura 39: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para aço carbono 1020 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de 100 mg L ⁻¹ em proteínas dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM. Fonte: produção do próprio autor.	96
Figura 40: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (a) e o diagrama de Bode (b) para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L ⁻¹ em proteínas. Fonte: produção do próprio autor.	97
Figura 41: Curvas de polarização para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de EA (a), sua FAPM (b), EAPI (c) e FBPM (d) em várias concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L ⁻¹ . Fonte: produção do próprio autor.	99

Figura 42: Curvas de polarização para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L ⁻¹ em proteínas. Fonte: produção do próprio autor.....	104
Figura 43: Espectros de RMN de ¹ H (500 MHz, D ₂ O) dos extratos estudados, destacando sinais de hidrogênio relevantes: EA (A); FAPM (B); EAPI (C); Para todos os três espectros, as expansões verticais entre 3,2 ppm - 4,4 ppm e 5,34 ppm - 5,46 ppm também foram plotadas para melhor visualização. Fonte: produção do próprio autor.....	107
Figura 44: Eletroforese em gel de poliacrilamida dos extratos. Padrão de proteína (1), EAPI (2), FAPM (3) e EA (4). Fonte: produção do próprio autor.....	108
Figura 45: Micrografias do aço carbono 1020 antes da imersão (a), após imersão em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência dos extratos (b) e na presença de 400 mg L ⁻¹ de EA (c) sua FAPM (d) e EAPI (e). Ampliação de 2000x. Fonte: produção do próprio autor.....	110
Figura 46: Espectros de varredura de XPS para o aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ e FAPM. Fonte: Produção do próprio autor.....	111
Figura 47: Espectros de XPS em alta resolução típicos para C1s e N1s para o aço carbono 1020 com a FAPM. Fonte: produção do próprio autor.....	112
Figura 48: Espectros típicos de alta resolução para Fe2p e as regiões de interesse. Fonte: produção do próprio autor.....	113
Figura 49: Curva analítica de caseína.....	131
Figura 50: Curva analítica de glicose.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: As seis formas de corrosão, incluindo alguns tipos ou categorias de todas as formas segundo Craig e Pohlman; e Covino e Cramer. Fonte: Adaptado de Satri (2007) [18].	24
Tabela 2: Alguns artigos sobre inibidores de corrosão a partir de extratos vegetais ou resíduos em meio de H_2SO_4 nos últimos anos.....	32
Tabela 3: Dados de perda de massa do aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de extratos de farelo de soja.	75
Tabela 4: Dados de perda de massa de aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e presença de extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM após 2 h de tempo de imersão a 25 a 55 °C.	77
Tabela 5: Valores de eficiência de inibição dos ensaios de perda de massa dos extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM após 2 h de imersão na faixa de temperatura de 25 a 55 °C.	78
Tabela 6: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de perda de massa dos extratos de farelo de soja: EA e FAPM.	78
Tabela 7: Equações das retas de Arrhenius e seus respectivos coeficiente de determinação dos ensaios na temperatura de 25 a 55 °C nos ensaios na ausência e na presença dos extratos EA e FAPM.	79
Tabela 8: Equações das retas obtidas a partir equação do estado de transição na ausência e na presença dos extratos EA e sua FAPM e seus respectivos coeficiente de determinação dos ensaios variando a temperatura de 25 a 55 °C para obtenção de ΔH_a e ΔS_a	81
Tabela 9: Parâmetros de ativação (E_a , ΔH_a e ΔS_a) para a corrosão do aço carbono 1020 na ausência e presença de 200 mg L^{-1} dos diferentes extratos para a faixa de temperatura de 25 a 55 °C.	81
Tabela 10: Dados de perda de massa de aço carbono 1020 em meio ácido na ausência e presença de extratos de soja após 2 h de tempo de imersão a 75 °C.....	82
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} ... 89	89
Tabela 12: Valores de eficiência de inibição do ensaio de impedância eletroquímica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1}	90
Tabela 13: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de impedância eletroquímica dos extratos EA, EAPI e FBPM.	91
Tabela 14: Dados das equações das retas obtidos por ajuste linear para as isotermas Langmuir, Temkin, Flory-Huggins e El-Awady.....	93
Tabela 15: Parâmetros de adsorção obtidos por meio das equações da reta ajustadas: K_{ads} , a , x , y das isotermas estudadas.....	94
Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.....	98
Tabela 17: Valores de eficiência de inibição do ensaio de impedância eletroquímica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.....	98
Tabela 18: Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reta de Tafel para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas seguintes concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1}	100

Tabela 19: Valores de eficiência de inibição do ensaio de polarização potenciodinâmica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L ⁻¹	102
Tabela 20: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de polarização potenciodinâmica dos extratos EA, EAPI e FBPM.	103
Tabela 21: Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reta de Tafel para o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI nas seguintes concentrações: 100 mg L ⁻¹ em teor de proteínas.	104
Tabela 22: Valores de eficiência de inibição do ensaio de polarização potenciodinâmica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L ⁻¹ em teor de proteínas.....	105
Tabela 23: Composição da superfície de todas as amostras em porcentagem atômica.....	111
Tabela 24: Atribuições de pico e porcentagens atômicas para todas as amostras com inibidores.	112
Tabela 25: Regiões e porcentagens relativas para cada região do espectro de Fe2p para todas as amostras.....	113
Tabela 26: Valores de leitura das absorvâncias da solução padrão de caseína.	131
Tabela 27: Valores de leitura das absorvâncias da solução padrão de glicose.....	132
Tabela 28: Valores críticos para o teste de Grubbs	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abiove - Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais
AISI - American Iron and Steel Institute
ANOVA – Análise de variância
ASTM – American for Testing and Materials
C_{DCE} – Capacitância da dupla camada elétrica
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
CRRE - Extrato de *Cuscutare flex arox*b
DDMP - 2,3-dehidro-2,5-dihidroxi-6- metil-4(H)-pirano-4-ona
DP - Desvio padrão amostral
DSS - 2,2-Dimetil-2-silapentano-5-sulfonato
EA - extrato aquoso
EAPI – extrato aquoso da proteína isolada
ECS - eletrodo de calomelano saturado
EE -extrato etanólico
EI – Eficiência de inibição
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ET – extrato ternário: água, etanol e acetato de etila na proporção 40:40:20 do farelo de soja
FAPM – fração de alto peso molecular a partir do farelo de soja
FBPM – fração de baixo peso molecular a partir do farelo de soja
GMLE - Extrato de folhas de *Glycine Max*
IQ - Instituto de Química
kDa – 10³ Dalton
LABEE - Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica
MET – Método da extrapolação de Tafel
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
P.M. – Peso Molecular
PVP – polivinilpirrolidona
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
SDS-PAGE - eletroforese em gel de poliacrilamida

SGAE - Extrato de *Spirogyra*

SNA - Sociedade Nacional de Agricultura

SP - polímero de soja

SS - ligação dissulfeto

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

UHV - Ultra-Alto Vácuo

W_{corr} – Taxa de corrosão

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVO	22
2.1 Objetivo geral.....	22
2.2 Objetivos específicos.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Corrosão	23
3.2 Inibidores de corrosão.....	25
3.3 Métodos experimentais de avaliação de inibidor	34
3.3.1 Método Gravimétrico	34
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	35
3.3.3 Métodos eletroquímicos	36
3.3.3.1 Potencial de circuito aberto versus tempo	36
3.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	36
3.3.3.3 Polarização Potenciodinâmica.....	40
3.3.4 Técnicas analíticas de superfície	43
3.3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.3.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	44
3.4 Aço carbono.....	46
3.4.1 Classificação do aço carbono	46
3.4.2 Corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido.....	47
3.5 Soja.....	48
3.5.1 Isoflavonas de soja.....	52
3.5.2 Saponinas de soja.....	54
3.5.3 Carboidratos de soja	55
3.5.4 Proteínas de soja	56
3.5.5 Processamento dos grãos de soja.....	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1 Material Vegetal	62
4.1.1 Preparação de amostras para o ensaio de inibição de corrosão	62
4.1.2 Determinação Colorimétrica.....	63
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de 1H)	64
4.1.4 Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)	65
4.2 Preparação do corpo de prova	65
4.3 Preparação do meio corrosivo	65
4.4 Análise estatística.....	66
4.4.1 Desvio padrão amostral (DP)	66
4.4.2 Teste de Grubbs	67
4.4.3 Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey	67
4.5 Medidas de perda de massa	68

4.6 Procedimento eletroquímico	70
4.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	72
4.6.2 Polarização Potenciodinâmica	72
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.8 Espectroscopia de fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS).....	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 Medidas de perda de massa	75
5.2 Medidas eletroquímicas	83
5.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA}).....	83
5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	84
5.2.3 Testes de polarização potenciodinâmica	99
5.3 Caracterização Química dos Inibidores	105
5.3.1 Determinação Colorimétrica.....	105
5.3.2 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN).....	106
5.3.3 Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)	108
5.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	109
5.5 Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	111
6 CONCLUSÕES.....	115
7 Perspectivas Futuras	117
8 Referência Bibliográfica	118
<i>Apêndice A</i>	<i>131</i>
<i>Apêndice B</i>	<i>132</i>
<i>Anexo A</i>	<i>133</i>
<i>Anexo B</i>	<i>134</i>
<i>Anexo C</i>	<i>135</i>

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de inibidores de corrosão “verdes” ou “ecológicos” como uma alternativa aos inibidores de corrosão sintéticos para minimizar os prejuízos econômicos e ambientais causados pela corrosão é incentivado mundialmente. O prejuízo anual estimado está em US\$2,2 trilhões. Isso constitui 3% do PIB (Produto Interno Bruto) mundial, segundo dados da Organização Mundial da Corrosão (World Corrosion Organization - WCO) [1]–[3].

Nas últimas décadas, diversos estudos realizados no Brasil sobre os custos decorrentes de processos corrosivos revelaram que estes serão da ordem dos 3% - 4% do Produto Interno Bruto (PIB). Estima-se que a aplicação de medidas de proteção contra a corrosão permita poupar cerca de 15% a 35% desses custos [1].

Apesar do aço carbono 1020 ser um material amplamente utilizado em plantas petroquímicas e refinarias de petróleo devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo custo em comparação com outros materiais metálicos [4], [5] uma desvantagem ao seu uso é a sua baixa resistência à corrosão em ambiente ácido[6]–[8]. No entanto, as soluções ácidas são frequentemente utilizadas na indústria [9] para processos como limpeza de caldeiras, decapagem ácida de metais, descalcificação ácida, acidificação de poços de petróleo e limpeza química.

Dentre os métodos de prevenção da corrosão, o desenvolvimento de inibidores extraídos de plantas ou resíduos agroindustriais, também chamados de inibidores verdes ou ecológicos, têm se destacado com bons resultados na mitigação da corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido [5], [6], [9], [10], por ser uma alternativa barata, de fácil disponibilidade e biodegradável. Embora muitos compostos sintéticos, como azóis, derivados de pirimidina e derivados de benzimidazol [5], mostrem excelente atividade anticorrosiva, recentemente seus usos foram limitados, devido à sua toxicidade para humanos e efeitos ambientais [7], [8], [11].

A aplicação do farelo de soja como matéria-prima para produção de novas tecnologias é motivada por ser um produto derivado da soja (*Glycine Max.*) e de baixo valor econômico em razão de ser um subproduto da produção de óleo de soja [12]. Neste contexto a aplicação como inibidor de corrosão torna-se promissora. O cultivo de soja é muito abundante no país, visto que o Brasil é o maior produtor mundial do grão de soja, segundo dados da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) divulgados para a safra 2020/21 [13].

O farelo de soja possui em sua composição: proteínas, carboidratos [14] e componentes fitoquímicos como isoflavonas (compostos fenólicos), saponinas e outros minoritários [15] . Sua investigação torna a pesquisa promissora para o desenvolvimento de tecnologias limpas. No

presente trabalho, a fração de alto peso molecular (FAPM) e a fração de baixo peso molecular (FBPM) foram obtidas do infuso aquoso do farelo de soja e seus desempenhos anticorrosivos foram comparados com o desempenho do extrato aquoso do farelo de soja (EA) e do extrato aquoso da proteína de soja isolada (EAPI) para investigar a ação das proteínas em relação à corrosão ácida do aço carbono 1020.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem por objetivo avaliar o potencial de diferentes extratos do farelo de soja como inibidor de corrosão do aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter inibidores ecológicos a partir do farelo de soja (co-produto da indústria do óleo de soja).
- Avaliar o potencial dos extratos do farelo de soja como inibidor de corrosão através de ensaios de perda de massa e testes eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica.
- Avaliar a variação da eficiência de inibição por meio de ensaios gravimétricos, alterando variáveis como concentração dos inibidores, tempo de imersão e temperatura;
- Caracterizar a interface metal/solução através da técnica de EIE.
- Analisar a ação dos inibidores nos processos anódicos e catódicos através das curvas de polarização potenciodinâmica.
- Estudar o comportamento adsorptivo das moléculas presentes nos diferentes extratos sobre a superfície do aço carbono 1020 durante o processo de corrosão por meio de isotermas de adsorção como as de Langmuir, Temkin, Flory-Huggins e Al-awady.
- Investigar os princípios ativos responsáveis pela inibição da corrosão através de métodos analíticos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de 1H), eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE) entre outras técnicas de caracterização química.
- Caracterizar morfológica e quimicamente a superfície dos corpos de prova antes e após os ensaios de corrosão por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Fotoelétrons de Raio -X (XPS), respectivamente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

A corrosão é um processo espontâneo, geralmente referido como a deterioração de materiais metálicos pelo seu entorno. Em geral, a corrosão pode ser definida como uma reação química ou eletroquímica entre um metal e seu ambiente, que resulta em sua deterioração. As graves consequências da corrosão tornam-se um problema com implicações globais [3]. As perdas incorridas como resultado da corrosão são estimadas em bilhões de dólares a cada ano [16].

O termo “corrosão” tem origem no latim. A palavra latina *rodere* significa "roer" e *corrodere* significa "roer em pedaços" e se manifesta de muitas formas na vida diária[17], [18]. A corrosão pode ser definida em termos gerais e de aplicabilidade universal ou em termos específicos, dependendo da perspectiva a partir da qual é definida [17]. Por exemplo, a corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, em que o metal está em contato com um eletrólito, ocorrendo reações anódicas e catódicas [19] .

A corrosão tem um elevado impacto econômico, ambiental e de segurança na sociedade, que pode ser quantificado através da análise dos seus custos diretos e indiretos. Dentre os custos diretos pode-se citar: seleção de materiais mais resistentes e aumento de espessura dos materiais; utilização de revestimentos, inibidores de corrosão e de proteção catódica; inspeção, manutenção e reparação; controle das condições ambientais; perdas de produtividade. E aos custos indiretos pode-se citar: o impacto no ambiente, na qualidade da água e do ar; preservação de monumentos; a segurança das pessoas e bens; a saúde pública; a sustentabilidade dos recursos naturais [2].

Dentre as formas de corrosão, Sastri [18] aborda as seis formas de corrosão conforme definição de Craige Pohlman e Covino e Crame:

1. Corrosão generalizada;
2. Corrosão localizada;
3. Corrosão influenciada metalurgicamente;
4. Corrosão microbiológica;
5. Corrosão mecanicamente assistida;
6. Rachaduras induzidas pelo ambiente;

Dentre estas seis formas de corrosão pode-se incluir alguns tipos ou categorias de cada forma, Tabela 1:

Tabela 1: As seis formas de corrosão, incluindo alguns tipos ou categorias de todas as formas segundo Craig e Pohlman; e Covino e Cramer. Fonte: Adaptado de Satri (2007) [18].

1. Corrosão generalizada	Corrosão uniforme, quase uniforme e não uniforme; Corrosão galvânica;
2. Corrosão localizada	Corrosão por pites; por frestas; corrosão intersticial; corrosão filiforme;
3. Corrosão influenciada metalurgicamente	Corrosão intergranular; transgranular; sensibilização; esfoliação; corrosão preferencial
4. Corrosão microbiológica	
5. Corrosão mecanicamente assistida	Corrosão por atrito; corrosão associada à erosão; corrosão sob fadiga, etc.
6. Corrosão induzida pelo ambiente	Fragilização por hidrogênio; empolamento pelo hidrogênio; corrosão sob tensão; corrosão a quente.

Corrosão uniforme, corrosão localizada, corrosão influenciada metalurgicamente e corrosão microbiológica se enquadram na classificação de corrosão que não é influenciada por fatores externos, enquanto a degradação mecanicamente assistida e a corrosão induzida pelo ambiente envolvem corrosão que é influenciada por outro processo [18]. Esta abordagem é baseada no mecanismo de ataque envolvido e não nas oito formas de corrosão propostas por Fontana, segundo Sastri [18].

A corrosão uniforme se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura e é considerada o tipo mais comum de corrosão [20]. É caracterizada por uma reação química ou eletroquímica que ocorre na superfície exposta.

A proteção contra corrosão refere-se a uma situação em que todos os fatores inerentes à prevenção da corrosão foram otimizados e a intervenção externa é considerada necessária para minimizar a corrosão que está além do escopo dos fatores preventivos de corrosão, como análise metalúrgica, de projeto e de previsão de vida [18]. A seleção e aplicação de métodos adequados de prevenção de corrosão são, portanto, altamente essenciais para a proteção e uso eficiente de estruturas metálicas. A maioria das indústrias, incluindo petróleo e gás, dessalinização de água e indústrias químicas, sofre de vários problemas de corrosão, resultando em enormes perdas econômicas [18].

3.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

A corrosão pode ser evitada ou reduzida pela escolha adequada dos materiais, métodos de tratamento de superfície ou pelo uso de inibidores de corrosão [17]. Um inibidor de corrosão é uma substância pura ou uma mistura de substâncias que, quando presente em condições adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina o processo de corrosão [20]. Sendo assim, a inibição do processo corrosivo pode ser alcançada pela adição de uma substância química. O inibidor de corrosão adicionado ao sistema pode estar na forma de vapor ou em solução ou ambos [17].

Um inibidor de corrosão pode funcionar de duas maneiras: alterando o ambiente corrosivo ou interagindo com a superfície do metal. Em algumas situações os inibidores adicionados podem alterar o ambiente corrosivo para um ambiente não corrosivo ou menos corrosivo através de sua interação com as espécies corrosivas. Em outros casos, o inibidor de corrosão interage com a superfície do metal e, como consequência, inibe a corrosão do metal. Assim, com base no modo de interação, existem duas grandes classes de inibidores, Figura 1 [18].

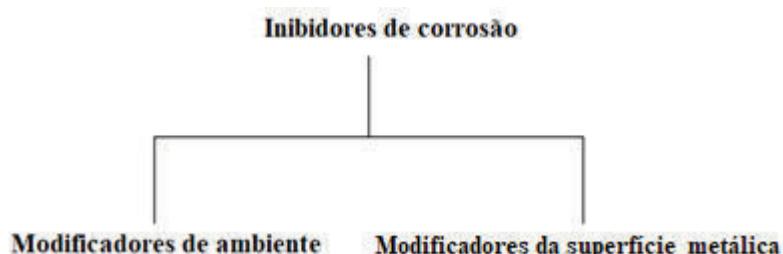


Figura 1: Esquema das duas grandes classes de substâncias [18].

No caso dos modificadores de ambiente a ação e mecanismo de inibição é uma simples interação com as espécies agressivas no ambiente, e assim reduzem o ataque do metal pelas espécies agressivas. Isso é exemplificado por sequestrantes de oxigênio, como hidrazina ou sulfito de sódio, juntamente com nitrato de cobalto e biocidas usados na inibição da corrosão microbiológica [18].

Em caso de inibidores modificadores da superfície metálica, Figura 2, a sua eficácia dependerá de sua capacidade de reagir com a superfície de um metal para formar uma película protetora; reduzindo ou fornecendo proteção contra corrosão [20]. Esses inibidores formam filmes sobre a superfície do metal e inibem a corrosão em duas etapas, a saber [18]:

- (i) transporte do inibidor para a superfície do metal; e
- (ii) interações metal – inibidor.

Dependendo se a reação catódica ou anódica é suprimida pelo inibidor adicionado, os inibidores podem ser classificados da seguinte forma [18]:

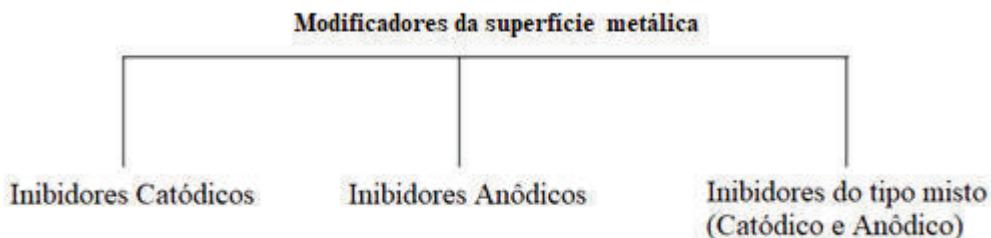


Figura 2: Esquema da classificação dos inibidores modificadores da superfície metálica [18].

Os inibidores catódicos inibem a evolução de hidrogênio em soluções ácidas ou a redução de oxigênio em soluções neutras ou alcalinas. Observa-se também que a curva de polarização catódica é afetada quando um inibidor catódico é adicionado a um sistema, conforme mostrado na Figura 3 [18].

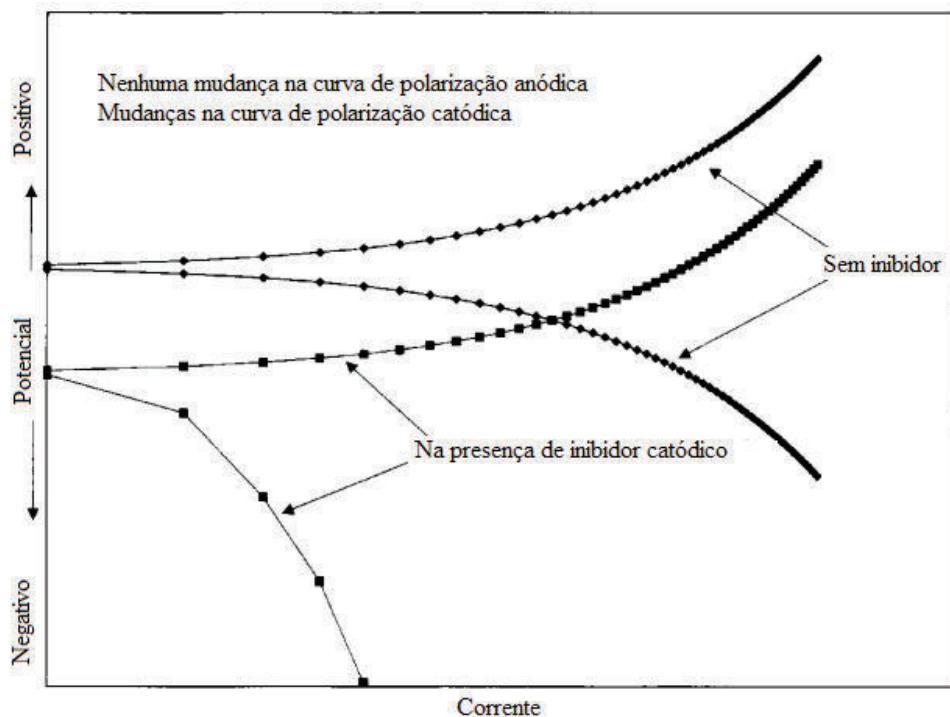


Figura 3: Curva de polarização na presença de inibidor catódico. Adaptado [18].

Os inibidores anódicos são geralmente eficazes na faixa de pH de 6,5 a 10,5 (quase neutro a básico). Basicamente, oxiâniões como cromatos, molibdato, tungstato e também nitrito de sódio são inibidores anódicos muito eficazes [18].

Os tipos mistos de inibidores são geralmente representados por compostos orgânicos que se adsorvem sobre a superfície metálica devido à presença de grupos funcionais polares,

heteroátomos, anéis aromáticos e / ou ligações múltiplas. Independentemente do tipo de inibidor, o processo de inibição envolve o transporte do inibidor para o sítio metálico seguido pela interação do inibidor com a superfície do metal, resultando em proteção [18].

Recordamos agora a dupla camada elétrica que consiste em planos de Helmholtz interno e externo e a distribuição de ânions (A^-), cátions e dipolos de água. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 4. Quando um inibidor é adicionado ao meio corrosivo, a estrutura da dupla camada é afetada com o inibidor deslocando as moléculas de água adsorvidas na superfície do metal e tomando seu lugar na superfície do metal, Eq. 1 [18].

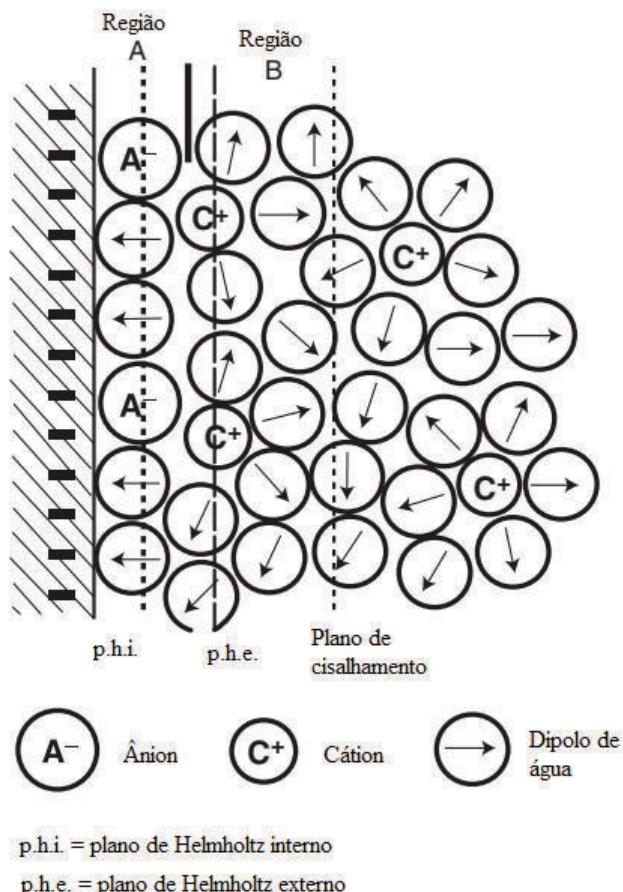
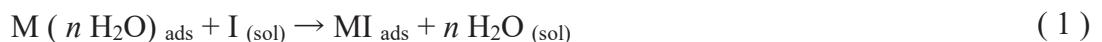


Figura 4: Representação esquemática da dupla camada elétrica. Adaptado [18].

Para adsorção efetiva de um inibidor em uma superfície metálica, as forças de interação do metal com o inibidor devem ser maiores do que as forças de interação dos átomos do metal com as moléculas de água. A adsorção de um inibidor afeta a constante dielétrica, uma vez que a estrutura da dupla camada é afetada [18].

A adsorção de inibidores pode ser devido à fisissorção ou quimissorção. Os inibidores envolvidos na fisissorção podem ser dessorvidos com facilidade, enquanto os inibidores envolvidos na quimissorção são difíceis de dessorver [18].

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais praticados no controle e prevenção da corrosão, especialmente em soluções ácidas [21]. Os compostos químicos usados para este propósito podem ser orgânicos ou inorgânicos. No entanto, existem alguns requisitos que o composto deve cumprir. Em relação à estrutura química e ao comportamento químico, um composto inorgânico deve ser, por exemplo, capaz de oxidar o metal, formando uma camada passiva em sua superfície. Já as moléculas de um composto orgânico devem ter algumas características como: ter uma grande estrutura, ligações múltiplas, um centro ou grupo ativo, entre outras que dão à molécula a capacidade de cobrir uma grande área de uma superfície de metal com um filme em superfície. Além dos aspectos estruturais, as considerações econômicas e ambientais são relevantes [22].

A maioria dos inibidores usados nas indústrias são compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre [21]. Os inibidores comerciais sintéticos atuais apresentam altas eficiências de inibição, porém também apresentam efeitos indesejáveis como toxicidade e custos elevados; portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais ou métodos não tóxicos, ecologicamente corretos e baratos para reduzir a corrosão [16], [21], [22].

Os extratos vegetais tornaram-se importantes como uma fonte ambientalmente aceitável, prontamente disponível, renovável, pouco dispendiosa e que pode ser obtida através de processos simples de extração para uma ampla gama de inibidores. Eles são fontes ricas de substâncias que têm uma eficiência de inibição muito alta[21], [23] .

A Figura 5 fornece a relação entre o número de publicações de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com utilizando as palavras-chave em combinação com os operadores booleanos da seguinte maneira: "acid" AND ("mild steel" OR "carbon steel") AND "corrosion inhibitor" nos campos: título, resumo e palavra-chave, em publicações do tipo: artigo, artigo de conferência, revisão, artigo de dados e revistas. O resultado de 3424 publicações foram encontradas no total.

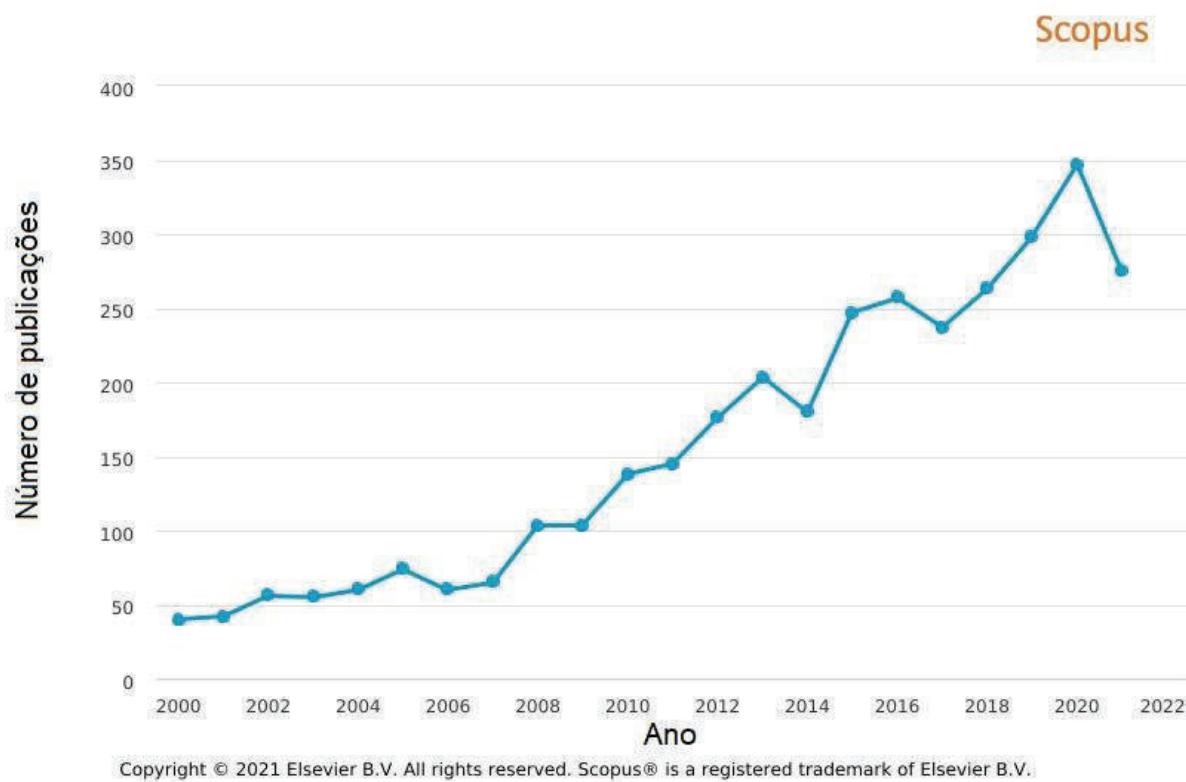


Figura 5: Relação entre número de publicações versus ano de publicação de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido.

Como é possível ver na Figura 5, ocorreu um aumento de 2000 a 2021 das publicações sobre inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido, passando de 40 publicações em 2000 para 275 publicações em 2021 indicando um aumento de aproximadamente 7 vezes do número de publicações. Vale destacar que em 2020 houve 347 publicações, maior quantitativo de publicações até o momento. De 2007 a 2020 houve um crescimento progressivo de publicações nesta área com um declínio pontual nos anos de 2014 e 2017.

A Figura 6 fornece a relação do número de publicações de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com utilizando as palavras-chave em combinação com os operadores booleanos da seguinte maneira: "acid" AND ("mild steel" OR "carbon steel") AND "corrosion inhibitor" AND ("extract" OR "green inhibitor" OR "biomass" OR "eco-friendly") nos campos: título, resumo e palavra-chave, em publicações do tipo: artigo, artigo de conferência, revisão, artigo de dados e revistas. Um total de 735 publicações foram encontradas.

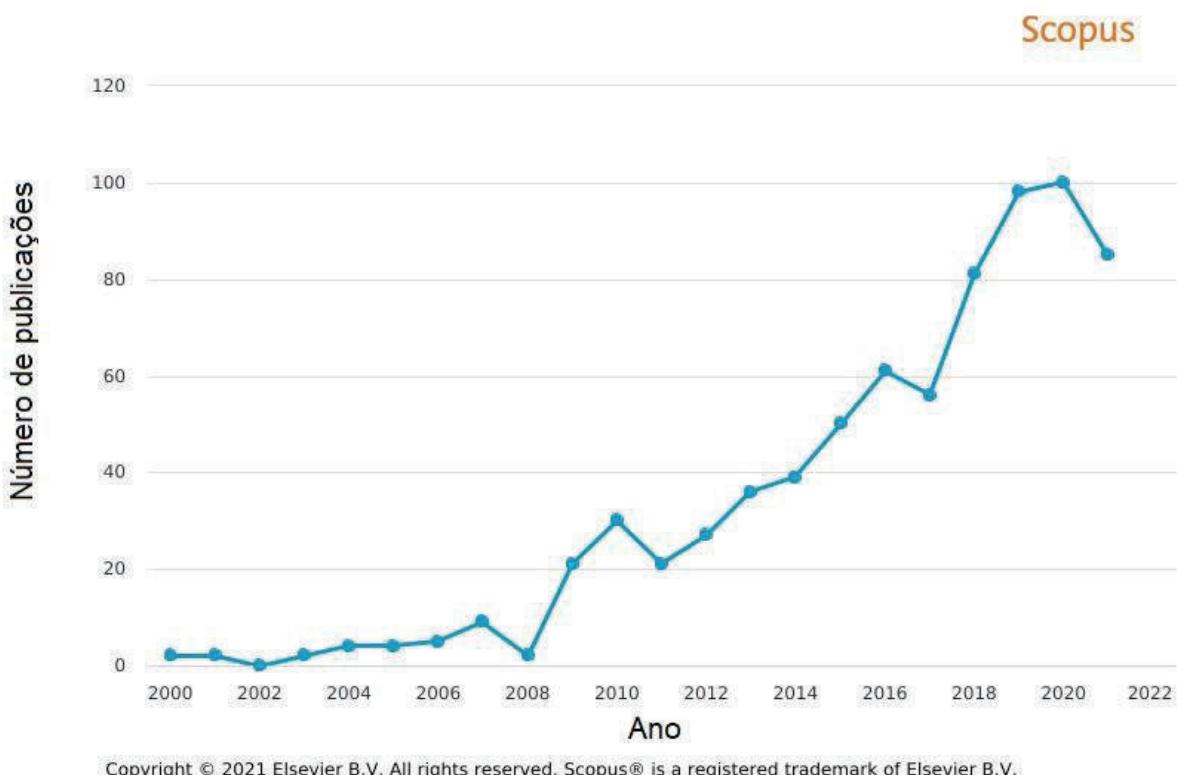


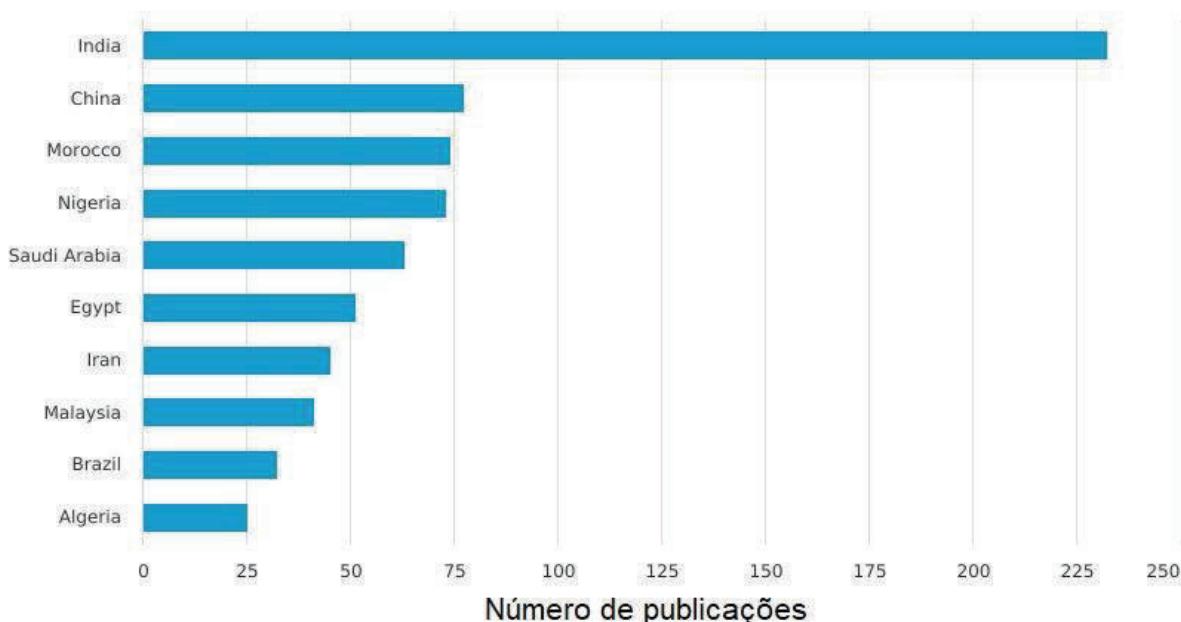
Figura 6: A relação entre número de publicações versus ano de publicação de 2000-2021 (até o momento) baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para aço carbono em meio ácido.

Como é possível observar na Figura 6, ocorreu um aumento expressivo, nos últimos 20 anos, das publicações referentes a inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para aço carbono em meio ácido, passando de 2 publicações em 2000 para 100 publicações em 2020. A partir de 2008 foi observado um aumento relevante e progressivo das publicações com declínios pontuais em 2011 e 2017 relativos com relação aos anos anteriores.

A Figura 7 fornece a classificação dos países ou territórios que mais publicaram de 2000-2021 (até o momento) sobre inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para aço carbono em meio ácido baseado no sítio www.scopus.com utilizando as palavras-chave em combinação com os operadores booleanos da seguinte maneira: "acid" AND ("mild steel" OR "carbon steel") AND "corrosion inhibitor" AND ("extract" OR "green inhibitor" OR "biomass" OR "eco-friendly") nos campos: título, resumo e palavra-chave, em publicações do tipo: artigo, artigo de conferência, revisão, artigo de dados e revistas.

Scopus

Publicações por países ou territórios



Copyright © 2021 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.

Figura 7: A relação entre número de publicações de 2000-2021 (até o momento) versus países ou territórios baseado no sítio www.scopus.com para pesquisa de inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para o aço carbono em meio ácido.

Na Figura 7 é possível observar que a Índia é o país que mais publica sobre a área de inibidores de corrosão verdes ou ecológicos para aço carbono em meio ácido, possuindo um total de 232 publicações. O Brasil está entre os 10 países que mais publicam nesta área, possuindo um total de 32 publicações de 2000 a 2021.

No Brasil, o Grupo LABEE (Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica) da UFRJ destaca-se na pesquisa e desenvolvimento de inibidores “verdes” ou “ecológicos”. Em trabalhos anteriores do Grupo LABEE, o uso de resíduos agroindustriais como bagaço de uva, casca de alho, borra de café, cascas de frutas (manga, laranja, maracujá e caju) foram investigados como inibidores de corrosão [4], [8], [24], observando-se uma eficiência de inibição de até 98%, dependendo da concentração e do material de partida do inibidor adicionado.

Na Tabela 2 estão listados alguns artigos sobre extratos vegetais ou resíduos em meio de H_2SO_4 nos últimos anos. Bons resultados de eficiência de inibição são observados nas pesquisas sobre inibidores de corrosão ecológicos em meio de ácido sulfúrico. Observa-se uma variação de 64,84 a 98,19 % de eficiência de inibição.

Tabela 2: Alguns artigos sobre inibidores de corrosão a partir de extratos vegetais ou resíduos em meio de H_2SO_4 nos últimos anos.

Inibidor	[Inibidor]	Metal	Meio	$EI^{(1)} (\%)$ em H_2SO_4	Ref.
Caule e folhas de <i>Calotropis Gigantiea</i>	50 mg L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	97	[5]
Casca de melância	2 g L ⁻¹	Aço carbono	HCl e H_2SO_4	79,90	[6]
Folhas de <i>purpurea L.</i>	500 mg L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	80	[9]
Resíduos Agro -industriais de Cevada	5 g L ⁻¹	Aço inoxidável AISI 304	H_2SO_4	97,1	[10]
Semente de soja	5 g L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	80,93	[25]
Folhas de <i>Chromolaena odorata L.</i>	5 % v/v	Aço carbono	H_2SO_4	95	[26]
Folhas de feno-grego	10 % v/v	Aço carbono	HCl e H_2SO_4	88,3 (70°C)	[27]
Brotos de bambu – frações diferentes solventes	0,4 g L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	64,84 a 93,03	[28]
Folhas de <i>Tinospora cordifolia</i>	5 % v/v	Aço carbono	HCl e H_2SO_4	82,53	[29]
Tagetes erecta (flor de calêndula)	1 g L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	98,19	[30]
Caule de <i>Aniba canelilla</i> “Casca preciosa”	300 mg L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	76	[31]
Folhas de <i>Hibisco-Colibri</i>	500 mg L ⁻¹	Aço carbono	H_2SO_4	97,5	[32]

⁽¹⁾ EI=eficiência de inibição.

Fonte: produção do próprio autor.

Poucos trabalhos sobre o uso de extratos produzidos a partir da soja como inibidores de corrosão em diferentes meios ácidos foram publicados em periódicos. Extratos das folhas da soja obtidas por decocção aquosa e o extrato etanólico do farelo de soja foram investigadas em ácido clorídrico, enquanto o grão de soja passou por uma metodologia específica e foi investigado em ácido sulfúrico [7], [11], [25], [33].

O extrato aquoso por decocção das folhas de *Glycine max* foi investigado como anticorrosivo para aço carbono em meio HCl 0,5 mol L⁻¹ a 308 K, obtendo-se eficiências de inibição de 91,07% para 2 g L⁻¹ de extrato. Os pesquisadores concluíram que a adsorção das moléculas do inibidor na superfície do aço carbono seguiu o isoterma de adsorção de Langmuir com fissão de moléculas de inibidor na superfície do aço carbono [7].

Outro estudo relata que eficiências de inibição de 73,60; 81,90 e 94,05% foram obtidas para algas *Spirogyra* (SGAE), *Cuscutare flex aroxib* (CRRE) e folhas de *Glycine max* (GMLE), respectivamente, para concentrações de extratos de 2 g L⁻¹ na investigação da corrosão do aço carbono em meio ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente. Os resultados de eficiência de inibição foram obtidos a partir das densidades de corrente de corrosão através do método de extração das retas de Tafel [11].

Na base de dados da Scopus foi encontrada outra pesquisa que relata a investigação da corrosão através de métodos gravimétricos, eletroquímicos e de análise de superfície para avaliar o efeito anticorrosivo do extrato etanólico do farelo de soja na corrosão do aço carbono Q235 em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Esta pesquisa concluiu que a eficiência de inibição aumentou e depois diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de 25 a 90 °C. Com uma concentração de 0,8 g L⁻¹ do extrato, a eficiência de inibição foi de 92% a 40 °C, além disso a ação inibidora do extrato foi de um inibidor tipo misto. A adsorção desse extrato sobre a superfície do aço carbono Q235 seguiu a isoterma de Langmuir, tendo os autores interpretado como adsorção química e física [33].

O grão de soja foi investigado por Nwanonenyi et al [25] para corrosão de aço carbono em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol L⁻¹ usando medições de quantidade de hidrogênio produzido. Eficiências de inibição de 89,5 e 84,4% foram obtidas com polímero de soja (SP) obtido a partir de um extrato do grão de *Glycine Mac-L* e polivinilpirrolidona (PVP), respectivamente. Na pesquisa de Nwanonenyi et al, embora os autores tenham denominado o seu inibidor de “polímero de soja” e postulado que ele é basicamente composto por proteínas, a caracterização química do polímero de soja não foi feita. O estudo teórico foi realizado com a estrutura eletrônica molecular de uma unidade de proteína, embora nenhuma proteína tenha sido isolada para considerá-la como a espécie responsável pela inibição da corrosão. Outro ponto a ser questionado é que, mesmo tendo demonstrado que a adsorção é de natureza física, onde a eficiência de inibição diminui com a temperatura, os autores discutem a interação das unidades poliméricas com a superfície metálica utilizando parâmetros de interação química como gap de energia.

O objetivo deste trabalho foi investigar a ação inibitória do extrato aquoso do farelo de soja, um subproduto do refino do óleo de soja [34], que apresenta em sua composição proteínas, carboidratos [14] e componentes fitoquímicos, tais como isoflavonas (compostos fenólicos) e saponinas (triterpenos) [15]. Não há relato na literatura que aplique extratos aquosos de farelo de soja como inibidor natural de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de ácido sulfúrico. Além disso, em trabalhos anteriores do Grupo LABEE, é mostrado que a fração de alto peso molecular (FAPM) obtida de diferentes matérias-primas apresenta maior eficiência de inibição do que seus extratos brutos. Isso sugere que as macromoléculas como proteínas e/ou polissacarídeos podem desempenhar um papel importante na ação inibitória desses extratos frente à corrosão ácida do aço carbono 1020 [35], [36]. No presente trabalho, a fração de alto peso molecular (FAPM) e a fração de baixo peso molecular (FBPM) foram obtidas do extrato aquoso do farelo de soja e seus desempenhos foram comparados com o extrato aquoso da proteína de soja isolada (EAPI).

3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE AVALIAÇÃO DE INIBIDOR

Testes específicos são necessários para compreensão adequada da adsorção e da eficiência de inibição da corrosão observada a partir da adição do inibidor na solução corrosiva sobre a superfície do metal de estudo. É possível realizar testes para avaliação da eficiência do inibidor, testes de elucidação do mecanismo, testes de adsorção, testes de caracterização de superfície entre outros. As normas ASTM são uma referência primária para os procedimentos dos testes a serem realizados [3].

Pode-se avaliar a eficiência dos inibidores através de testes de imersão para obter informações sobre a concentração do inibidor necessária para um ótimo desempenho, pois apesar dos inúmeros avanços na tecnologia e equipamentos de teste, o método de perda de massa continua sendo o método mais simples e confiável de avaliação de inibidores [3]. A avaliação da eficiência do inibidor também pode ser realizada por meio de investigação eletroquímica da amostra do metal, que é realizada usando técnicas eletroanalíticas de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e etc.

A caracterização da superfície pode ser realizada usando técnicas de imagem microscópica, espectroscopia, e etc que fornecem informações da estrutura química e composição elementar da superfície do metal na adsorção do inibidor. Essas técnicas também ajudam a elucidar o mecanismo de adsorção do inibidor na superfície do metal e a interação do inibidor com o metal [3].

3.3.1 Método Gravimétrico

O teste de perda de massa é um método simples e econômico para avaliar o comportamento de um inibidor em termos de eficiência de inibição de corrosão. O procedimento baseia-se cortar a amostra de metal sob investigação em corpos de prova de tamanho pequeno com dimensões conhecidas. Em seguida lixar, limpar e desengordurar os corpos de prova. Subsequentemente, os corpos de prova são imersos no meio corrosivo por um período conhecido e depois removidos, lavados e secos seguindo os protocolos padrão ASTM. A diferença entre a massa antes e depois da imersão, bem como a área dos corpos de prova são medidas e utilizadas para determinar a taxa de corrosão do processo corrosivo. A taxa de corrosão pode ser definida como a velocidade com que a deterioração ocorre em um ambiente específico [3].

Efeito da concentração: pode ser investigado através de ensaios de perda de massa onde são adicionados ao meio corrosivo concentrações variadas de um inibidor de corrosão em ordem crescente. Os experimentos de perda de massa realizados em tempos de imersão mais longos são realizados para avaliar a durabilidade do filme inibidor formado, bem como a estabilidade química do inibidor. Desta maneira se a eficiência de inibição permanecer quase constante ou apresentar apenas um leve declínio com o aumento do tempo de imersão, a molécula estudada pode ser entendida como um inibidor de corrosão eficaz [3].

Efeito da temperatura e parâmetros de ativação: A temperatura é um fator cinético importante pois pode afetar o comportamento do processo corrosivo dos metais e causar uma variação na força de adsorção dos inibidores. A adsorção dos inibidores pode ser classificada como fisíssorção ou quimissorção. A fisíssorção são fracas interações físicas (atração eletrostática) responsáveis pela adsorção do inibidor que tendem a desaparecer com a elevação da temperatura, pois o aumento da temperatura eleva a energia cinética das moléculas e dificulta a adsorção física, resultando no deslocamento do equilíbrio de adsorção em direção ao processo de dessorção, diminuindo assim a cobertura superficial e causando à redução da eficiência de inibição. No entanto, se a eficiência não mudar ou aumentar ligeiramente com o aumento da temperatura, isso sugere que o inibidor sofra adsorção química (quimissorção) formando fortes ligações químicas com a superfície do metal. Por meio do estudo do efeito da temperatura também é possível analisar a dependência da taxa de corrosão com a temperatura calculando a partir das equações de Arrhenius e do estado de transição os parâmetros de ativação como: energia de ativação (E_a), entalpia de ativação (ΔH_a) e entropia de ativação (ΔS_a) [3].

3.3.2 Isotermas de adsorção

Diferentes modelos de isotermas de adsorção podem ser empregados para a compreensão da natureza da interação que ocorre entre uma superfície metálica e as moléculas inibidoras de corrosão. A escolha de uma isoterma de adsorção adequada tem um papel fundamental no entendimento do processo de adsorção. A partir deste conhecimento é possível determinar a natureza do filme inibidor na interface metal/solução e a interação das moléculas do inibidor com os átomos da superfície das amostras de metal. Algumas das isotermas de adsorção comumente usadas para corrosão de aço são [3]:

Isotermas de Langmuir: Este modelo assume que o filme inibidor adsorvido tem a espessura de uma monocamada, e que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na

superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma única molécula.

Isoterma Temkin: Este modelo assume que há interação entre as espécies adsorventes e a superfície do metal.

Isoterma de Flory-Huggins: Este modelo fornece o número de moléculas água adsorvidas que foram substituídas por moléculas inibidoras.

Isoterma de El-Awady: fornece o número de moléculas inibidoras adsorvidas sobre um dado sítio ativo.

3.3.3 Métodos eletroquímicos

3.3.3.1 Potencial de circuito aberto versus tempo

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) representa o potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência na ausência de um potencial ou corrente externa. Antes de realizar as medições eletroquímicas, é necessário obter um E_{ca} estacionário. A formação de um filme protetor pode ser indicada pelo deslocamento do E_{ca} após adição dos inibidores [3].

3.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta bastante poderosa nos estudos de diversas áreas do conhecimento (Química, Física, Biologia, e etc) e em estudos de vários sistemas eletroquímicos e eletrônicos [37].

Ribeiro (2020), publicou a relação do número de publicações utilizando a técnica de EIE entre os anos de 2000-2020 (jan., fev., mar., abril), Figura 8, baseado no site www.sciencedirect.com utilizando a palavra-chave: “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*” nos campos: título, resumo e palavra-chave, dos artigos publicados e descreveu ocorreu um aumento, nos últimos 20 anos, das publicações com referência a técnica de EIE, passando de pouco mais de 81 publicações em 2000 para mais 1800 publicações em 2019. Destacando que em 2020, somente nos primeiros 4 meses, já haviam sido observadas mais de 1028 publicações [37].

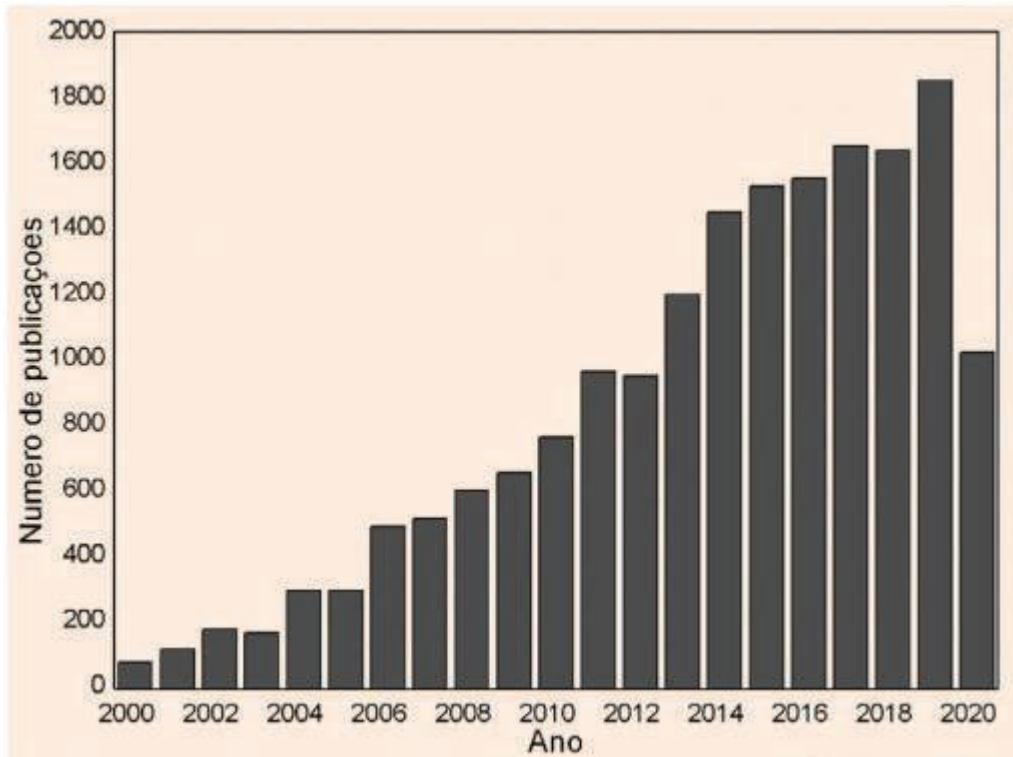


Figura 8: Relação entre número de publicações versus ano de publicação observado através do site eletrônico: www.sciencedirect.com, usando a palavra-chave: “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*” nos campos título, resumo e palavra-chave das publicações nos últimos 20 anos. Adaptado de Ribeiro (2020) [37].

Impedância significa a oposição ao fluxo de corrente alternada (CA) em um sistema complexo. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma medida não destrutiva que revela a resposta em frequência de um sistema eletroquímico [3]. O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes [38]:

- (i) utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- (ii) possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- (iii) a resistência de polarização e a capacidade da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Muitos trabalhos na literatura empregam um sinal senoidal de corrente alternada de pequena amplitude (≈ 10 mV) e faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz [3], [28]. Os dados eletroquímicos obtidos são ajustados usando o método de ajuste de mínimos quadrados não linear a um circuito equivalente adequado para explicar a resposta complexa [3].

A técnica de EIE consiste na aplicação de um potencial senoidal de corrente alternada de pequena amplitude, a um eletrodo inserido em um eletrólito. Compara-se então, a “perturbação”

aplicada com a resposta obtida, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão e pela medida de suas amplitudes [39], [40].

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão, Eq. 2 [38], [40]:

$$E(t) = A \operatorname{sen} \omega t \quad (2)$$

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

A resposta da corrente $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão, Eq. 3 [38]:

$$I(t) = B \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \quad (3)$$

Onde B é a amplitude do sinal de corrente e ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como ângulo de fase [38], [40].

A relação entre o potencial $E(t)$ e a corrente $I(t)$ pode ser expressa por uma expressão, Eq.4, semelhante à da lei de Ohm [38], ou seja:

$$E(t) = Z I(t) \quad (4)$$

Onde Z é a impedância do eletrodo.

A impedância (Z), por ser um vetor, possui um módulo $|Z|$ e um ângulo de fase ϕ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real (Z_r) e de sua componente imaginária (Z_i), Eq. 5 [38], [40]:

$$Z = Z_r + j Z_i \quad (5)$$

Onde: $j^2 = -1$.

Os resultados experimentais de EIE podem ser exibidos através de representações gráficas como Diagrama de Nyquist ($-Z_{im}$ vs. Z_{real}), Bode ($|Z|$ vs. $\log f$) e Bode ($-\phi$ vs. $\log f$). O Z_{real} simboliza a parte real da impedância, Z_{im} denota a impedância complexa, f é a frequência, $|Z|$ é o módulo de impedância e ϕ é o ângulo de fase [3].

Os dados de EIE podem ser caracterizados através de um circuito equivalente, que podem ser compostos de elementos passivos (resistores, capacitores e indutores), onde cada um desses elementos representa diferentes fenômenos eletroquímicos [40].

A literatura mostra que o circuito de Randles modificado permite a simulação de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo-solução, conforme descrito em Figura 9.

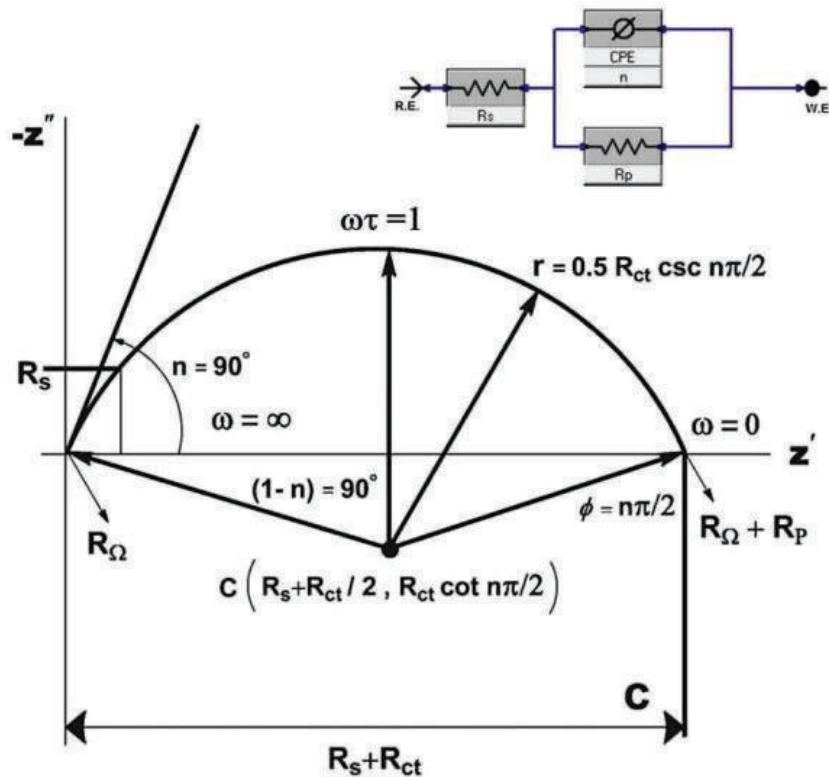


Figura 9: Típico diagrama de Nyquist para uma superfície metálica sofrendo corrosão em solução ácida. A inserção mostra o circuito Randles modificado contendo CPE no lugar de \$C_{DE}\$ [3].

Através da simulação dos dados experimentais por meio do circuito de Randles modificado é possível calcular os componentes do circuito. No circuito dado, \$R_\Omega\$ ou \$R_s\$ representa a resistência do eletrólito causada no fluxo de carga elétrica. A resistência paralela \$R_{ct}\$, que determina a taxa de corrosão, é conhecida como resistência à transferência de carga. A capacidade que ocorre na interface metal/eletrolito é geralmente representada pela capacidade de dupla camada, \$C_{DE}\$ [3].

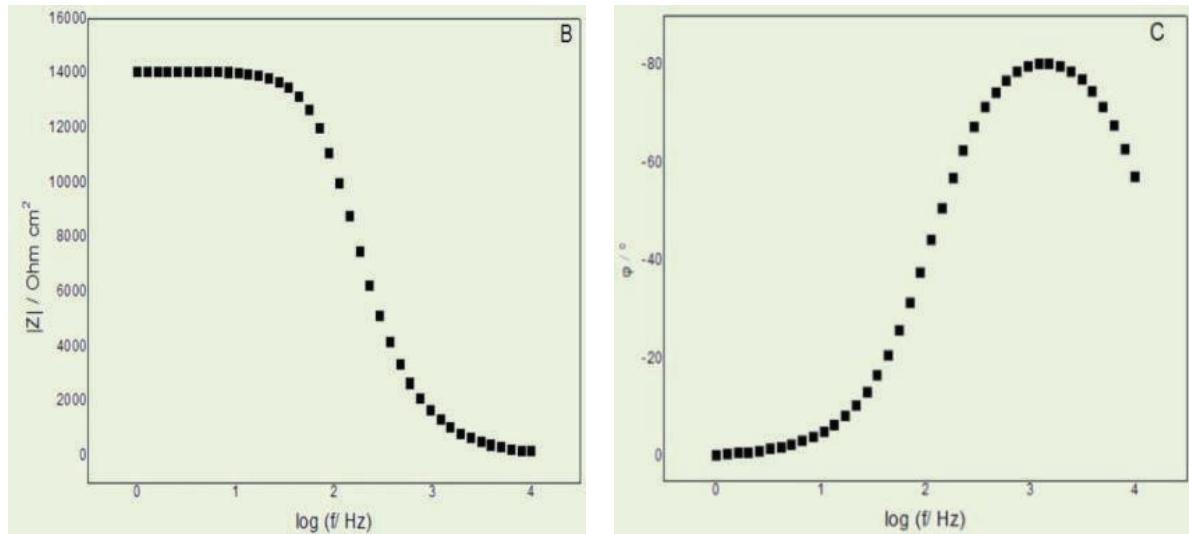


Figura 10: Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (B) Impedância no diagrama de Bode, na forma $|Z|$ vs. $\log (f/\text{Hz})$; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma φ vs. $\log (f/\text{Hz})$. $R1(R2C1)$, onde $R1 = 100 \Omega \text{ cm}^2$; $R2 = 14000 \Omega \text{ cm}^2$ e $C1 = 1 \times 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$. Adaptado Ribeiro (2020) [38].

Através do diagrama de Bode $|Z|$ vs. $\log (f/\text{Hz})$ (Figura 10) é possível obter rapidamente os valores de resistência da solução (R_s) na região de domínio de altas frequências, e no outro extremo, na região de domínio de baixas frequências, a impedância total do sistema [37].

No entanto, quando se plota o diagrama de Bode ângulo de fase φ vs. $\log (f/\text{Hz})$ é possível observar com clareza se o sistema apresenta diferentes constantes de tempo ($\tau = RC$), e como essas constantes de tempo estão relacionadas com a frequência em estudo. A partir desse diagrama também é possível propor um circuito equivalente mais apropriado para o sistema em investigação [37].

3.3.3.3 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é realizada por último nos experimentos eletroquímicos pois é uma técnica destrutiva que altera a superfície do eletrodo [3].

A polarização mede os valores de corrente em função do potencial aplicado ($I=f(E)$) ou do potencial em função dos valores de corrente ($E=f(I)$), podendo ser representados graficamente e se obter as curvas de polarização do sistema em estudo [20], [40].

No método potenciodinâmico, as curvas de polarização são obtidas variando-se o potencial de eletrodo E , por meio da aplicação de sobretenções(η) em relação ao E_{CA} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico [38], [40].

As curvas de polarização são analisadas geralmente através do método da extração de Tafel que fornece parâmetros como: coeficientes catódicos (β_c), coeficientes anódicos (β_a), bem como, o potencial de corrosão (E_{corr}) e as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) [20], [40].

O termo potencial de corrosão (E_{corr}) é geralmente reservado para definir o potencial no qual não há fluxo de corrente, conforme determinado pelo ajuste dos dados de corrente versus potencial. Os valores de E_{CA} e E_{corr} serão idênticos, em um caso ideal [3].

Um processo eletroquímico sob a condição de controle cinético obedece à equação de Tafel, Eq. 6:

$$i = i^0 e^{(2.303(E-E^0)/\beta)} \quad (6)$$

onde i é a corrente resultante da reação, i^0 é chamada de corrente de troca, que é uma constante dependente da reação, E é o potencial do eletrodo, E^0 é o potencial de equilíbrio, que é constante para uma dada reação, e β é a inclinação de Tafel, que também é constante para uma dada reação e tem unidades de V/década [3].

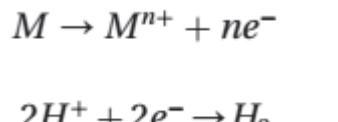
As equações de Tafel para as reações anódicas e catódicas podem ser combinadas para obter a equação de Butler-Volmer, Eq. 7:

$$i = i^0 e^{(2.303(E-E_{corr})/\beta_a)} - e^{(2.303(E-E_{corr})/\beta_c)} \quad (7)$$

onde i é a corrente da célula, i_{corr} é a corrente de corrosão, E_{corr} é o potencial de corrosão, β_a e β_c são as inclinações de Tafel anódica e catódica, respectivamente, em V/década.

De acordo com a Equação 7, em E_{corr} , cada termo exponencial é igual a um. A corrente líquida da célula é, portanto, zero. Perto de E_{corr} , a contribuição de ambos os termos exponenciais fornece a corrente geral. À medida que o potencial é varrido para longe de E_{corr} , um termo exponencial predomina e o outro se torna desprezível. Nesta condição, um gráfico de logaritmo de corrente versus potencial fornece uma linha reta [3].

A técnica de extração de Tafel é utilizada para descobrir a taxa de corrosão, quando a dissolução do metal está sob controle de ativação. Para um metal imerso em uma solução ácida desaerada, as reações anódicas e catódicas podem ser dadas como, Eq.8 [3]:



Na condição desaerada, a evolução do hidrogênio sozinha ocorre como reação catódica ao invés da redução catódica do oxigênio e a reação anódica representa apenas a dissolução da superfície do metal puro [3].

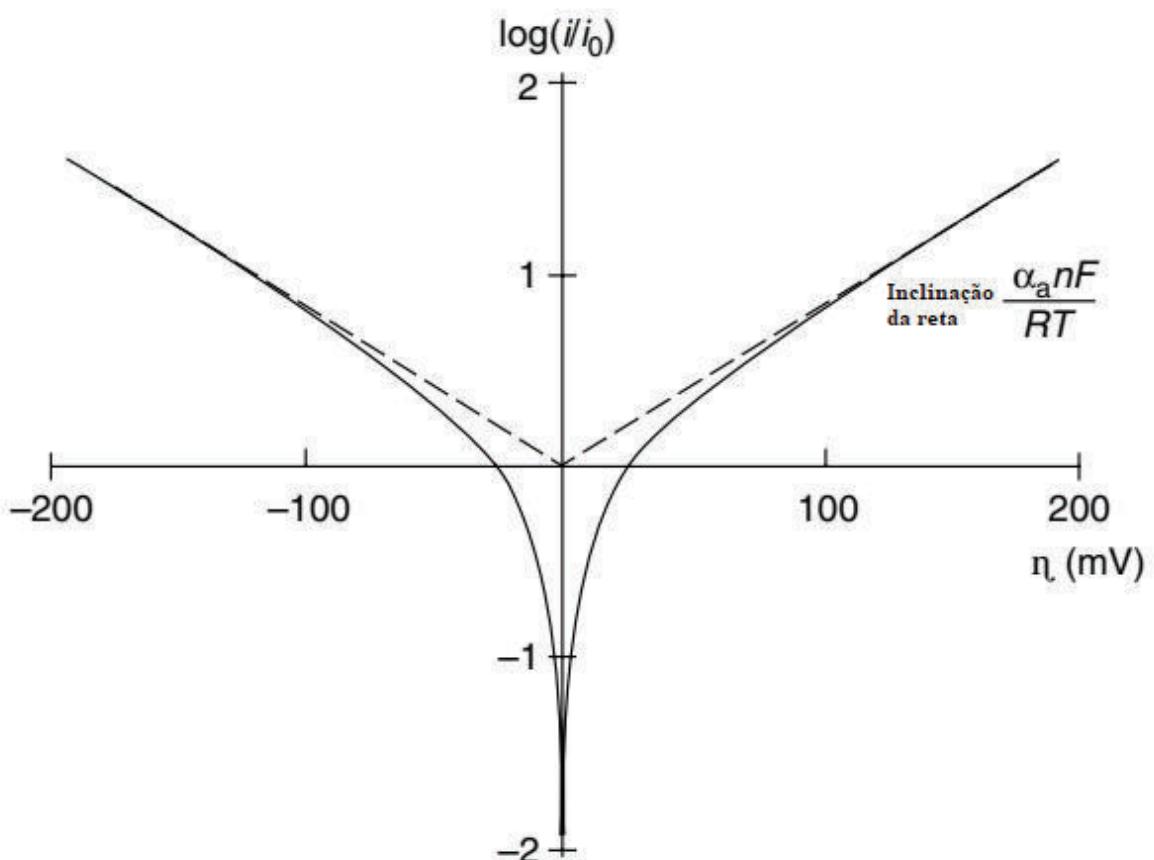


Figura 11: Gráfico de Tafel para ramos catódicos e anódicos da curva corrente-potencial. Adaptado [41].

Esta dependência logarítmica corrente-potencial foi derivada por Tafel e é conhecida como a *Equação de Tafel*. Traçando $\log i$ contra o sobrepotencial obtém-se os gráficos de Tafel para os ramos catódicos e anódicos da curva de corrente-sobretensão (Fig. 11) [41]. O gráfico de Tafel é obtido diretamente da equação de Butler-Volmer [3].

Tais gráficos são lineares apenas em valores de sobrepotencial altos; desvios severos da linearidade são observados quando o sobrepotencial se aproxima de zero. A extrapolação das porções lineares desses gráficos para a sobretensão zero fornece uma interceptação, que corresponde a $\log i_0$; [41].

Segundo a literatura o método de extração Tafel possui algumas limitações[3], [42], sendo válido se as seguintes condições se aplicarem:

- (i) Pelo menos um dos ramos das curvas de polarização está sob controle de ativação. (É preferível que ambos os ramos obedeçam ao comportamento de Tafel.)[42].
- (ii) Existirem regiões de Tafel anódicas ou catódicas bem definidas (ao longo de pelo menos uma década de corrente)[42]. No entanto, a taxa de corrosão pode ser avaliada extrapolando qualquer uma das regiões de Tafel [3], [42].
- (iii) As reações anódicas e catódicas que ocorrem no potencial de corrosão são as únicas reações que ocorrem durante a determinação das curvas de polarização. Ou seja, mudanças no potencial do eletrodo não devem promover outros processos eletroquímicos na direção anódica ou catódica [3], [42].
- (iv) A corrosão ser de forma generalizada (ou seja, uniforme) e a corrosão localizada não ocorrer [42].
- (v) As curvas de polarização são para o estado estacionário. Não se espera que as curvas potenciodinâmicas obtidas usando varreduras rápidas forneçam regiões de Tafel ou que seja possível obter taxas de corrosão representativas do sistema na condição de estado estacionário [42].

3.3.4 Técnicas analíticas de superfície

A caracterização da superfície é frequentemente usada nos estudos de inibição de corrosão para entender o mecanismo de inibição de corrosão/corrosão e a interação entre a superfície do metal e os inibidores de corrosão [3].

3.3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No campo da eletroquímica, a MEV é uma técnica que tem sido muito utilizada para a análise da superfície de metais que foram submersos em soluções corrosivas na ausência e presença de inibidores de corrosão com o objetivo de verificar por comparação se houve proteção da área superficial do corpo de prova, devido à adsorção das moléculas responsáveis pela formação de um filme protetor na superfície do metal [40].

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra uma imagem altamente ampliada de uma superfície com resolução próxima de alguns nanômetros (nm) e ampliações de 10x e 1.000.000x. No equipamento de MEV, os elétrons são focados em uma sonda fina que realiza uma varredura sobre a superfície da amostra [3].

Durante os ensaios de perda de massa a superfície metálica é imersa em um eletrólito corrosivo e sua superfície fica significativamente danificada devido à corrosão. Na presença de um inibidor a superfície metálica fica com aspecto menos rugoso devido à formação de um filme que serve como uma barreira protetora contra a corrosão. Portanto, a análise de MEV é comumente realizada após ensaios de imersão das amostras na solução corrosiva em diferentes condições para analisar a morfologia da superfície das amostras metálicas em nível microscópico [3].

3.3.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é o tipo mais comum de espectroscopia eletrônica para o estudo de superfícies, e se baseia na irradiação da superfície da amostra com radiação X monocromática [43]. Os raios X têm energia suficiente para remover elétrons dos orbitais do núcleo de todos os átomos. A partir de uma dispersão dos elétrons liberados de acordo com as energias de ligação, um espectro pode ser obtido [3].

O XPS fornece informações não apenas sobre a composição atômica de uma amostra, mas também sobre a estrutura e o estado de oxidação dos compostos que estão sendo examinados, sendo também chamada de técnica de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) por Siegbahn [43].

Os filmes formados pelos inibidores de corrosão nas superfícies metálicas normalmente têm espessura da ordem de poucos nm e podem ser facilmente sondados, pois durante a análise de XPS os raios X penetram profundamente no material investigado; no entanto, os fotoelétrons resultantes só podem ser removidos dos primeiros 4 nm aproximadamente [3].

A Figura 12 é uma representação esquemática do processo físico envolvido no XPS. As três linhas inferiores rotuladas E_b , E'_b e E''_b representam as energias dos elétrons K e L da camada interna de um átomo. As três linhas superiores representam alguns dos níveis de energia da camada externa, ou valência, elétrons. Como mostrado na ilustração, um dos fôtons de um feixe de raios X monocromático de energia conhecida $h\nu$ desloca um elétron e^- de um orbital K de energia E_b . O processo pode ser representado pela Eq. 9 [43]:



onde A pode ser um átomo, uma molécula ou um íon e A^{+*} é um íon eletronicamente excitado com carga positiva um maior que o de A.

A energia cinética do elétron (E_k) emitido é medida em um espectrômetro de elétrons. A energia de ligação do elétron E_b pode ser calculado por meio da Eq. 10 [43]:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (10)$$

Nesta equação, w é a função trabalho do espectrômetro, um fator que corrige o ambiente eletrostático em que o elétron é formado e medido. A energia de ligação de um elétron é característico do átomo e do orbital que emite o elétron [43].

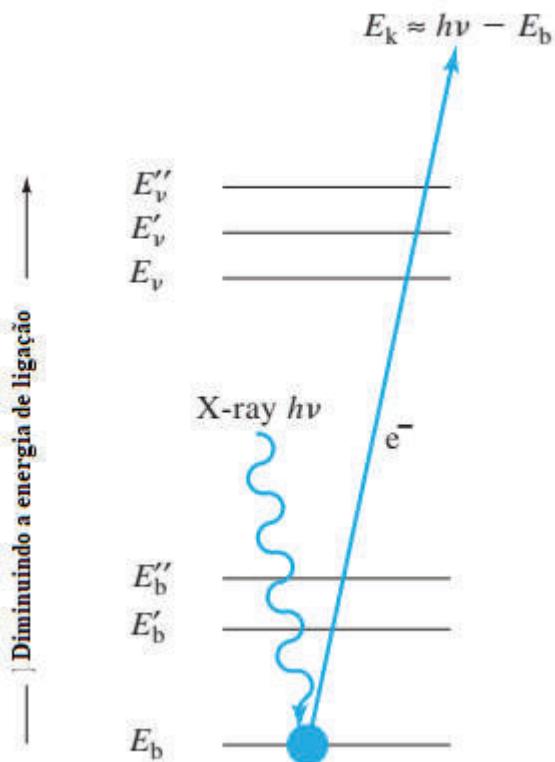


Figura 12: Representação esquemática do processo de XPS. O feixe incidente consiste em raios X monoenergéticos. O feixe emitido é composto de elétrons. Adaptado [43].

A análise XPS é comumente realizada no branco e nas amostras inibidas após imersão no eletrólito corrosivo. Os resultados são exibidos, geralmente, na forma de espectro de varredura e espectro de varredura de alta resolução [3].

3.4 AÇO CARBONO

Este grupo de aços é amplamente utilizado na indústria. A versatilidade e o baixo custo são atrativos. Ao contrário do ferro puro, a liga de ferro com pequenas quantidades de carbono resulta em maior resistência e dureza sem perda de ductilidade [18]. Aços carbono são ligas de ferro com carbono também conhecidas como “liga ferro-carbono” [44].

Os aços carbono são designados por um número de quatro dígitos AISI ou SAE idêntico, em que os dois últimos números indicam o meio aproximado da faixa de carbono. O AISI 1010, por exemplo, tem um teor de carbono de 0,08 a 0,13%. Os dois dígitos iniciais dos números AISI/SAE também são significativos. O número 10 indica grades não resulfurizadas. Da mesma forma, os números de notas começando com 11 denotam notas resulfurizadas. Os graus resulfurizados e refosforizados são indicados pelo número 12, e os não resulfurizados com teor máximo de manganês superior a 1,00%, pelo número 15. Um L entre o segundo e o terceiro dígito indica um aço com chumbo, enquanto B denota um aço boro. O sufixo H após os quatro dígitos indica um aço produzido dentro dos limites de temperabilidade prescritos [45].

3.4.1 Classificação do aço carbono

As classificações numéricas de aços de baixo, médio e alto carbono podem variar, mas geralmente se enquadram nas seguintes faixas aproximadas [46].

Os aços de baixo carbono (AISI 1005 a 1026) possuem teor de carbono mais baixo por definição. Como a facilidade de conformabilidade está diretamente relacionada à dureza (conteúdo de carbono) da chapa ou barra, esses aços mais macios são mais dúcteis – melhores para operações que envolvem algum grau de conformação a frio, trefilação, dobra, puncionamento ou estampagem. Os aços com baixo teor de carbono são usados para cabeamento a frio, um processo importante para a produção de fixadores e estampagem profunda. Eles também são comumente encontrados em componentes usinados e soldados. Por serem relativamente baratos, os aços de baixo carbono são uma escolha popular quando não é necessária grande resistência. As resistências à tração variam de 300 a 440 MPa (43 a 64 ksi). Embora dúcteis, os aços de baixo carbono não são muito resistentes ao desgaste. No entanto, a resistência ao desgaste pode ser obtida em classes de baixo carbono, aumentando o teor de carbono da superfície (carburação). Isso é feito aquecendo a temperatura elevada em uma atmosfera controlada e rica em carbono. Aços de baixo carbono que são comumente cementados incluem AISI 1015, 1018, 1020 e 1117 [45].

O 1020 está na classe dos com baixo teor de carbono. O AISI 1020 possui em sua composição: 0,18% C; 0,04% P; 0,05% S m/m [21] podendo conter outros elementos residuais do processo. Possui relevante importância tanto para fatores econômicos, quanto para seu estudo e produção devido a sua versatilidade e flexibilidade de aplicação. Este tipo de aço pode ser aplicado no setor industrial, civil e automobilístico [47].

Aços de médio carbono (AISI 1029 a 1053) são frequentemente selecionados onde é necessária maior resistência. Estes podem ser tratados termicamente para uma resistência ainda maior [45].

Aços de alto carbono (AISI 1055 a 1095) são especificados quando a maior resistência disponível é necessária na faixa de carbono. Devido à dureza superficial superior, eles proporcionam melhor resistência ao desgaste do que os aços carbono simples. Quando corretamente tratadas termicamente, essas classes são altamente resistentes ao desgaste [45].

3.4.2 Corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido

O mecanismo geral descrito para a corrosão do aço carbono em meio ácido ocorre em algumas etapas de acordo com as reações (11) a (14). Em meio ácido, o ferro metálico do aço carbono reage com o ácido, gerando o íon Fe^{2+} e gás hidrogênio [19], [48]:



Quando o ferro é atacado por soluções ácidas, há o desprendimento de gás hidrogênio. A corrosão do aço carbono 1020 neste meio é do tipo uniforme, perdendo-se então massa em toda a sua extensão [20].

3.5 SOJA

A soja (*Glycine max*) cultivada atualmente é distinta dos seus ancestrais. Há registros de agricultores da China que domesticaram a soja por meio de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem [49]. Evidências linguísticas, geográficas e históricas sugerem que a soja surgiu como uma espécie domesticada durante a Dinastia Zhou (1125 a 256 a. C.) na metade oriental do norte da China [50].

No Brasil foi introduzida por Gustavo D'Utra, na Bahia em 1882, sem sucesso. Em 1892 foi cultivada no Instituto Agronômico de Campinas - São Paulo. Melhores resultados foram obtidos por imigrantes japoneses, a partir de 1908 e, em 1923, para variedades norte-americanas da cultura. Nas décadas seguintes foi estudada em algumas instituições oficiais nacionais. À medida que se constatavam as excelentes possibilidades para a cultura no sul do País intensificaram-se as pesquisas. A produção foi impulsionada nos anos 1960/70 com o início do cultivo sucessivo trigo/soja [51]. Na década de 1980, o Instituto Federal de Pesquisa Agropecuária [Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)] havia avançado ainda mais a linha de pesquisa. A EMBRAPA adaptou com sucesso a soja para crescer nos trópicos em latitudes ainda mais baixas [50].

Ao longo das últimas décadas, a produção brasileira de soja apresentou um grande avanço, impulsionada não somente pelo aumento de área semeada, mas também pela aplicação de técnicas de manejo avançadas que permitiram o incremento na produtividade [51].

A soja no Brasil foi o grão mais cultivado na safra de 2015/2016 e no mundo foi o segundo grão mais cultivado [52]. A Figura 13, apresenta a relação percentual da produção dos principais grãos brasileiros, onde a soja representa aproximadamente 49% da produção total do país, região de coloração vermelho Terracota no gráfico. Outras culturas produzidas no Brasil são o milho, arroz, trigo, feijão, algodão em caroço e demais produtos.

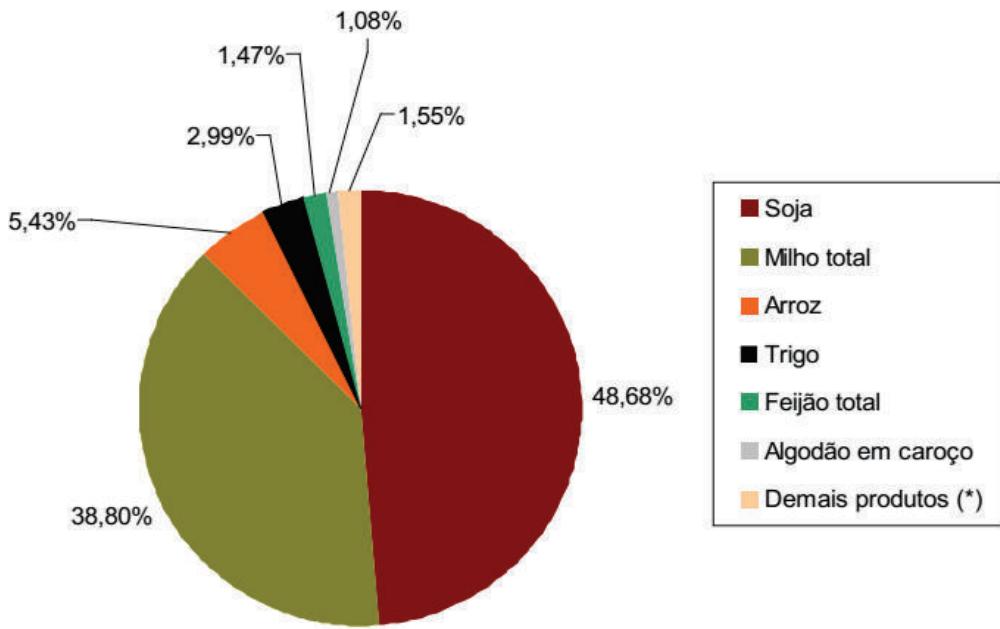


Figura 13: Porcentagem da produção total por produto [52], [53].

Atualmente, o Brasil está como o maior produtor mundial de soja segundo dados da safra 2020/2021 atingindo uma produção de aproximadamente 136 milhões de toneladas, sendo o estado do Mato Grosso o maior produtor brasileiro, segundo levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB, maio/2021 [13]. Observa-se um aumento para 144 milhões de toneladas na produção de soja, safra 2021/22, no Brasil como resultado de uma maior área cultivada. A produção de soja atualmente é impulsionada pelos preços internacionais com maior alta desde 2014 [54].

Na Figura 14 pode ser observado o mapa da produção agrícola de soja da safra 2020/21 no Brasil. Ao observar e analisar o mapa é possível correlacionar a estimativa da produção brasileira em toneladas com tons de marrom. Os estados do Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul são os maiores produtores do grão de soja, a produção está entre 17938,00 – 35875,00 mil toneladas. Os estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, Bahia e Tocantins apresentam produção entre 3281,00 – 17938,00 mil toneladas. A estimativa de produção foi de 135,861 mil toneladas com um aumento de 8,82%. A estimativa de área cultivada teve um aumento de 4,22% atingindo 38507 mil hectares e a estimativa de produtividade teve um aumento de 4,42% da relação quilograma (kg) por hectares.

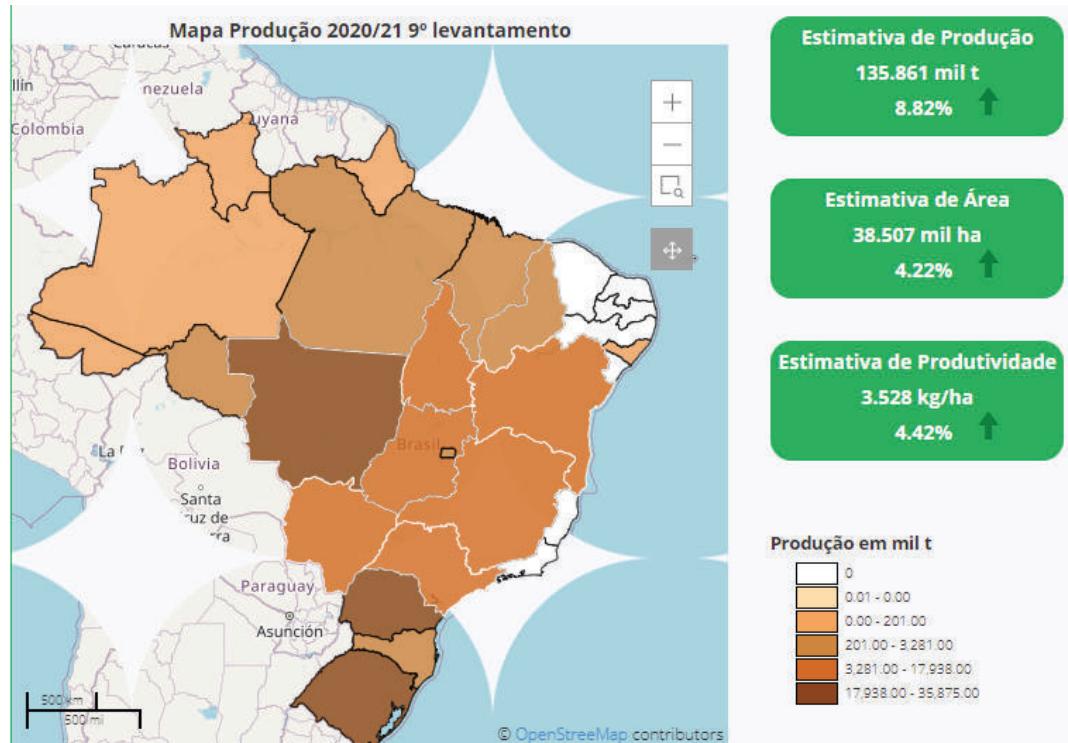


Figura 14: Mapa da Produção 2020/2021 levantamento [55].

A soja é a cultura agrícola mais importante do Brasil em valor de produção, abastecendo o mercado interno com grãos, óleo comestível, biodiesel e farelo. O último é utilizado na produção de suínos e aves [56]. Também é considerada uma das mais importantes fontes de proteína e óleo em todo o mundo [57].

A palavra *soy* vem da palavra japonesa *shoyu* e apareceu pela primeira vez em um dicionário japonês publicado em 1597 [50]. Os grãos de soja crescem em vagens e possuem formato esférico. A cor predominante da semente é a amarela, no entanto existem variantes com coloração verde, marrom escuro, preta-arroxeadas ou preta [53], [58].

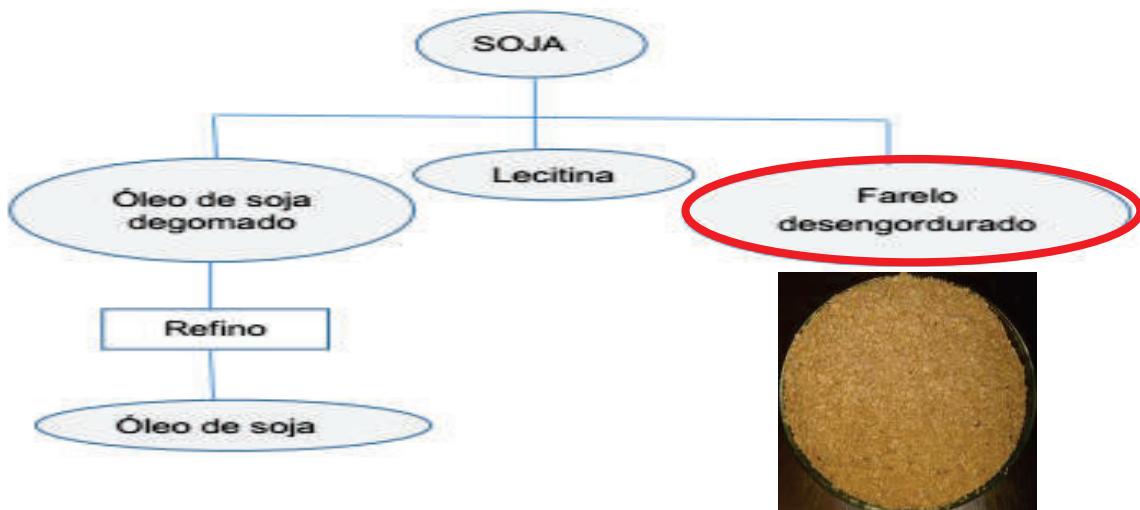
Na Figura 15, podemos observar uma plantação de soja, à esquerda. E grãos de soja de coloração amarelada, à direita.



Figura 15: Plantação de soja e do grão de soja. Fonte: Embrapa 2021 (Banco de Imagens).

Embora a soja seja processada em vários produtos, como leite de soja, tofu, molho de soja, pasta de soja, tempê e missô, ela é usada principalmente para obter óleo de soja [57].

Para a extração do óleo, os grãos de soja são prensados mecanicamente ou tratados com solventes orgânicos (geralmente hexano)[34], [59] gerando um subproduto sólido ao final do processo, denominado farelo de soja, representado no esquema a seguir, Figura 16.



Farelo de soja (*Glycine max*)

Figura 16: Fluxograma simplificado da produção de óleo de soja, Adaptado [53].

O farelo de soja não é descartado, passa por um tratamento térmico seguido de torragem para eliminar fatores antinutricionais, especialmente inibidores de tripsina e lectinas, e tradicionalmente é usado como ração animal [34], [60].

Segundo a literatura, os componentes majoritários presentes na soja e no farelo de soja são as proteínas, os carboidratos e os lipídios. A composição centesimal aproximada (g/100g) do grão de soja e do farelo de soja (co-produto obtido após a extração do óleo) é de aproximadamente 24,55% e 1,67% de lipídios, 40,4% e 46,7% de proteínas, 17,26% e 33,10% de carboidratos e 2,88% e 5,20% de cinzas em base seca, respectivamente [14].

De acordo com a literatura, os fitoquímicos são componentes minoritários. Sua composição e teor no grão de soja variam drasticamente, dependendo da variedade e do ambiente de cultivo. Em geral, os principais fitoquímicos de soja são: saponinas, isoflavonas, podendo conter ácido fítico, esteróis e lignanos [61].

3.5.1 Isoflavonas de soja

Sabe-se que as isoflavonas existem nas plantas há mais de 100 anos e que a soja, incluindo os alimentos derivados dessa leguminosa, é considerada a mais rica fonte alimentar de isoflavonas [62]. As isoflavonas são compostos químicos fenólicos que pertencem à classe dos fitoestrógenos devido a sua estrutura química ser bastante semelhante ao estrógeno humano [63]. Elas representam o grupo mais comum de fitoestrógenos, sendo compostos fenólicos da classe dos flavonoides. A estrutura básica das isoflavonas consiste de dois anéis benzênicos (A e B), ligados por um anel heterocíclico de pirona (C), Figura 17. Podem ser divididas segundo sua estrutura nas formas agliconas, β -glicosiladas, acetilglicosiladas e malonilglicosiladas, Figura 17, (a), (b), (c) e (d) respectivamente [58].

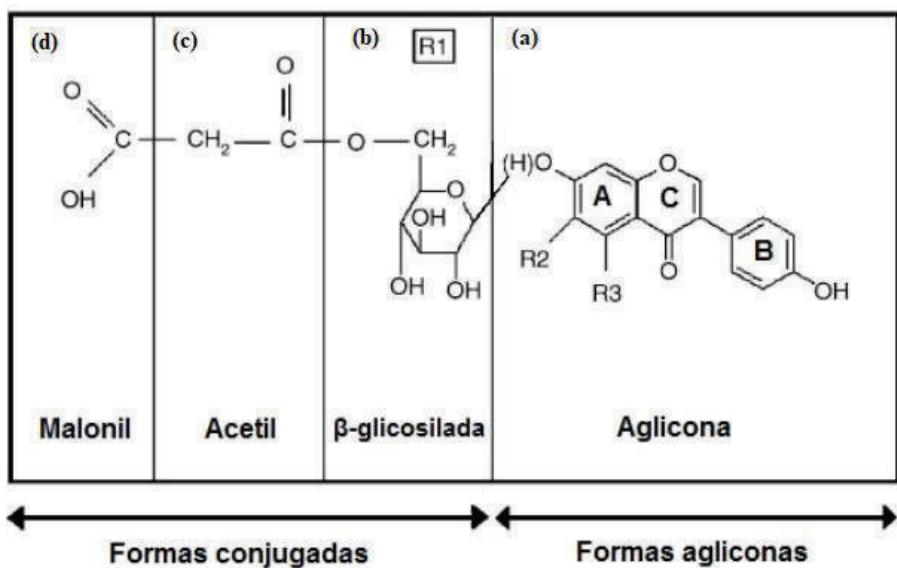


Figura 17: Estruturas das formas das isoflavonas da soja [58].

A soja contém principalmente três isoflavonas, nomeadamente daidzeína (7,4'-dihidroxiisoflavona) (1.), genisteína (5,7,4'-trihidroxiisoflavona) (2.) e gliciteína (6-metoxi-7,4'-dihidroxiisoflavona) (3.) (Figura 18) [62], [63]. A genisteína, daidzeína e gliciteína são as estruturas na forma agliconas. Os glicosídeos de genisteína e daidzeína representam cerca de 90% do total de isoflavonas de soja [62], [64].

As estruturas na forma β -glicosiladas são representadas por genistina, daidzina e glicitina, na forma de malonilglicosiladas por malonilgenistina, malonildaizina e malonilglicitina e na forma de acetilglicosiladas (acetilgenistina, acetildaizina e acetilglicitina) [58].

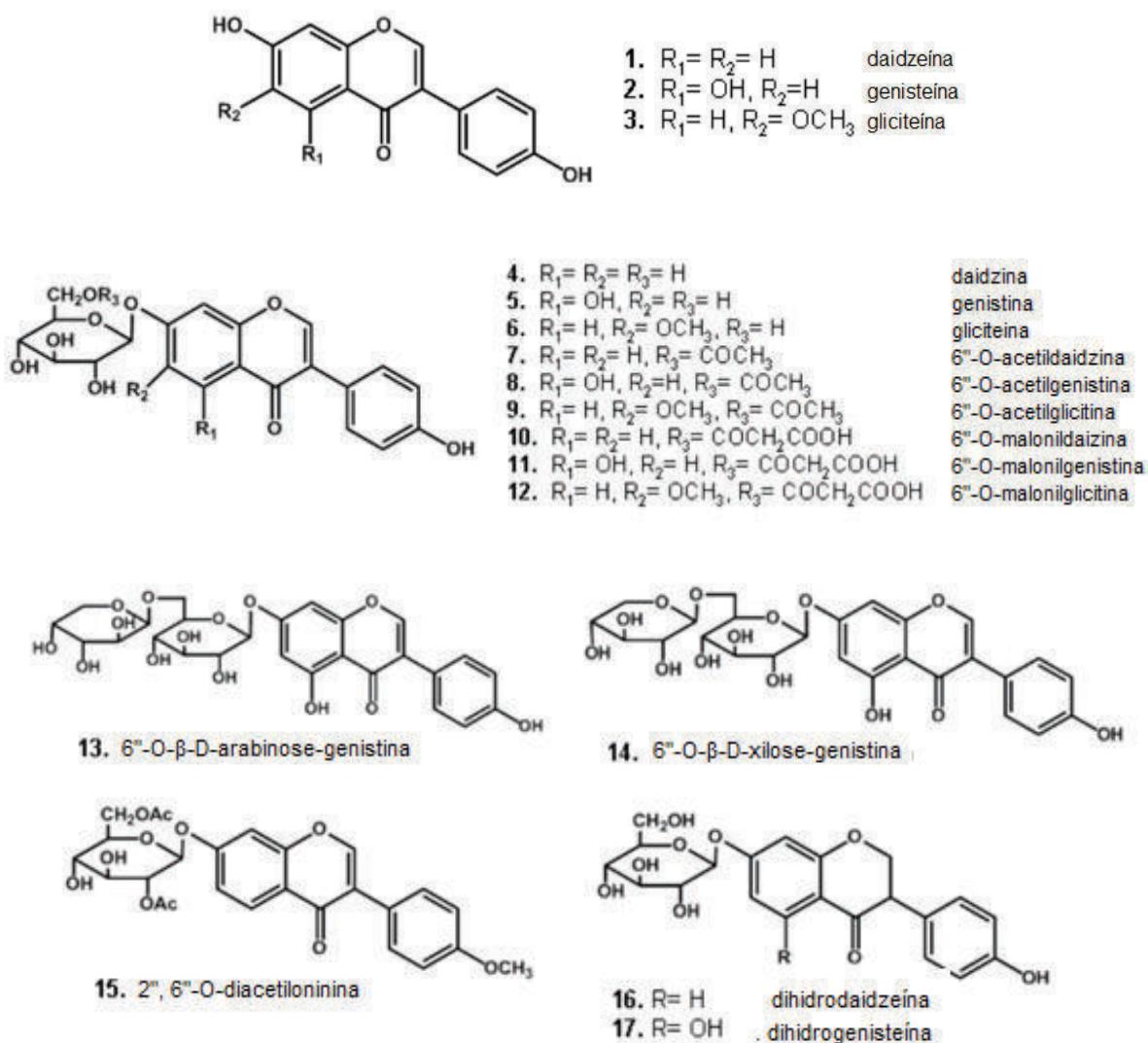


Figura 18: Estrutura química das isoflavonas na soja. Adaptado [61].

Em alimentos de soja e soja não fermentada, eles geralmente estão presentes como um dos seguintes três conjugados de β -glicosídeo: (4.), (5.), (6.), ou como acetil glicósideos correspondentes: (7.), (8.), (9.), ou como malonil glicósideos (10.), (11.), (12.). Além disso, há conjugados de β -glicosídeo, isoflavonas conjugadas em outras frações de açúcar, incluindo (13.), (14.), (15.), (16.) e (17.) como mostrado na Figura 18 [62].

3.5.2 Saponinas de soja

As saponinas de soja são compostos glicosídeos apresentando-se na forma de alcaloides glicosilados de esteroides ou triterpenos [58]. Eles estão em baixas concentrações na soja, 0,1–0,3%. São estruturas com caráter anfifílico, uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra parte lipofílica (solúvel em lipídios). A região hidrofílica possui grupos de açúcares (galactose, arabinose, ramnose, glicose, ácido glicurônico e frutose) e na região lipofílica observamos a presença de triterpeno, ou seja, grupos de agliconas hidrofóbicas, conhecidas como sapogenina. Esta classe de compostos apresenta propriedades surfactante e detergente, atuando como agentes emulsificantes [58], [62], [63].

Na Figura 19 é apresentada a estrutura química das saponinas de soja e grupos de classificação das saponinas de soja (grupos A, B e E), segundo a estrutura química do anel pentacíclico (aglicona) [58].

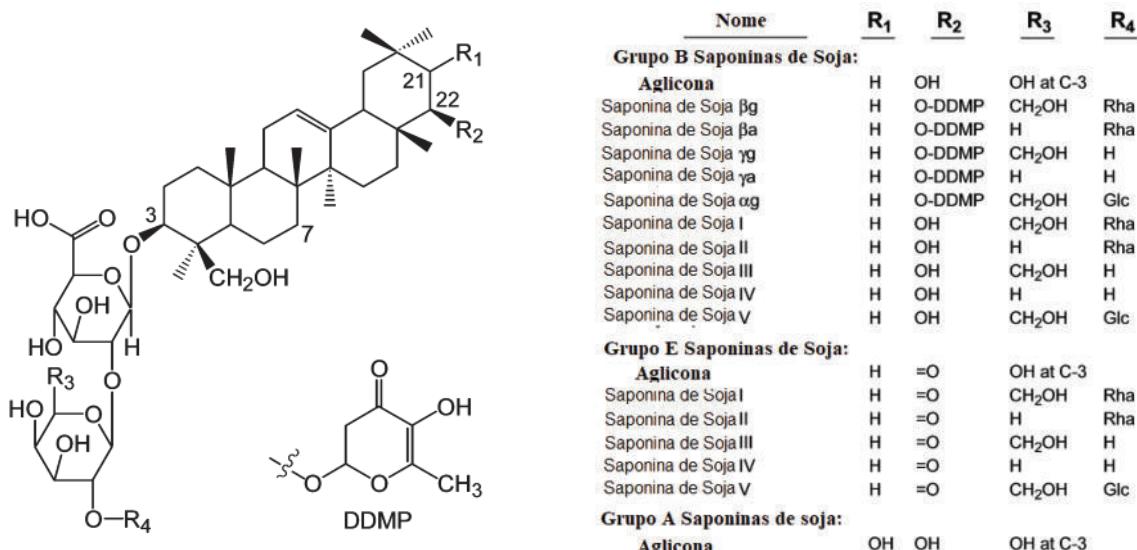


Figura 19: Estrutura química e grupos de classificação das saponinas de soja (grupos A, B e E). Adaptado [65].

As saponinas do grupo B e E têm sapogenol de soja B e E como agliconas [62]. As saponinas do grupo B, o principal grupo das saponinas de soja apresenta dentre seus componentes o sapogenol B e as saponinas de soja I, II, III, IV e V. Pode-se afirmar que as saponinas deste grupo representam cerca de 70% das saponinas presentes na soja [62], [64].

“As saponinas do grupo B conjugadas ao radical DDMP (2,3-dehidro-2,5-dihidroxi-6-metil-4(H)-pirano-4-ona) são denominadas saponinas βa , βg , αg , γg e γa , podendo ser convertidas às saponinas I, II, III, IV, e V, respectivamente, quando perdem o grupamento DDMP” [64].

“As saponinas de soja do grupo E são formadas após a hidrólise ácida. Grande parte dos grupos de saponinas de soja descritos são formados devido à alteração das estruturas químicas após os processos de extração e análise” [64].

As saponinas do grupo A possuem sapogenol A como aglicona com possibilidade de possuir duas cadeias de açúcar ligadas no carbono 3 e 22, como ilustrado na Figura 20 [62], [64]. Podem ser classificadas de acordo com sua ordem de eluição na cromatografia líquida [64].

	R ₁	R ₂	R ₃
Saponina de soja Aa (A4)	CH ₂ OH	β-D-Glc	H
Saponina de soja Ab (A1)	CH ₂ OH	β-D-Glc	CH ₂ Oac
Saponina de soja Ac	CH ₂ OH	α-L-Rha	CH ₂ Oac
Saponina de soja Ad	H	β-D-Glc	CH ₂ Oac
Saponina de soja Ae (A5)	CH ₂ OH	H	H
Saponina de soja Af (A2)	CH ₂ OH	H	CH ₂ Oac
Saponina de soja Ag (A6)	H	H	H
Saponina de soja Ah (A3)	H	H	CH ₂ Oac

Figura 20: Estruturas das saponinas da soja do grupo A [62].

3.5.3 Carboidratos de soja

Segundo Fonseca (2012), a soja contém cerca de 30% de carboidratos totais por massa de matéria seca dos quais 20% são carboidratos insolúveis (a pectina, a celulose e a hemicelulose) e 10% são de carboidratos solúveis (sacarose, rafinose e estaquiose). A rafinose e a estaquiose são oligossacarídeos galactosilados derivados da sacarose [58].

A sacarose está presente em uma quantidade de cerca de 5,5% nas sementes de soja. Os oligossacarídeos, isto é, rafinose e estaquiose, estão presentes em cerca de 0,9 e 3,5% na semente, respectivamente. Eles são açúcares solúveis com uma ou duas unidades de galactose ligadas por uma ligação glicosídica 1-6 à sacarose (Figura 21) [62].

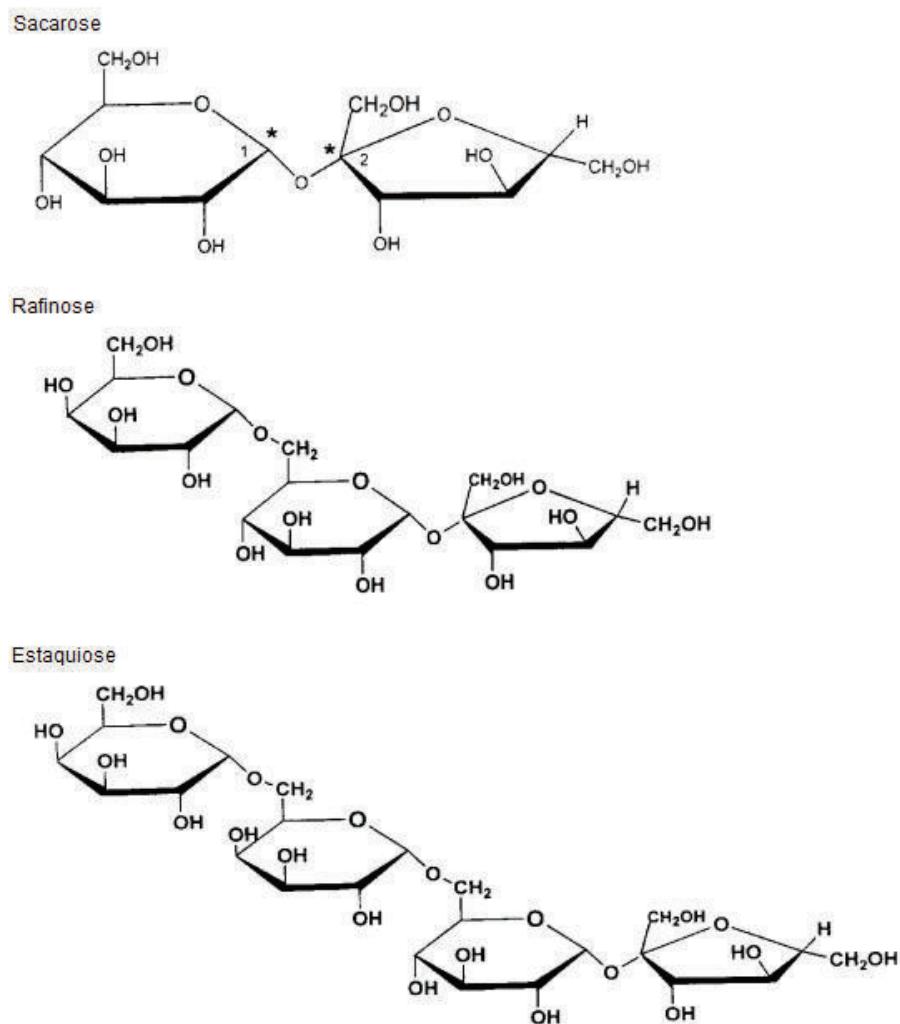


Figura 21: Estrutura molecular dos carboidratos solúveis da soja [62].

3.5.4 Proteínas de soja

Proteínas são as macromoléculas biológicas que ocorrem em todas as células [66]. Em média, a soja contém proteínas que constituem uma mistura de macromoléculas de variados tamanhos, densidade de carga e estrutura [67], [68]. Segundo a literatura, a soja possui quatro frações de proteínas, as quais são classificadas de acordo com suas propriedades de sedimentação (S), sendo elas as frações 2S, 7S, 11S e 15S, compreendendo 8%, 35%, 52% e 5% do conteúdo total de proteínas, respectivamente [69], [70]. Dentre as proteínas da soja a fração 2S consiste predominantemente em inibidores de protease e enzimas, e são sensíveis ao calor. A fração 7S comprehende principalmente proteínas de armazenamento e também pode ser chamada de globulina 7S ou β -conglicinina. A fração 11S, também chamada de glicinina, comprehende entre 31 e 52% da proteína solúvel [77], [78]. A glicinina (11S) e a β -conglicinina (7S) juntas podem chegar a

90% da proteína total da soja e as propriedades funcionais dos produtos à base de proteína de soja (como farinha, concentrados e isolados) são relacionadas à sua composição e estrutura [75], [79]. O conteúdo de glicinina e β -conglicinina na soja varia em função da variedade e das condições ambientais de cultivo [77].

A proteína 11S é insolúvel em pH 6,4 na temperatura de 2 a 5 °C, enquanto a β -conglicinina é insolúvel em pH 4,8. O aquecimento das proteínas de soja acima de 70 °C causa a dissociação de suas estruturas quaternárias, desnatura suas subunidades e promove a formação de agregados de proteínas por meio de mecanismos eletrostáticos, hidrofóbicos e de intercâmbio de dissulfeto. As globulinas 7S e 11S têm susceptibilidade térmica diferente. A glicinina tem ponto de transição térmica mais alto (92 °C) do que a β -conglicinina (72 °C) [75], [80].

A β -conglicinina nativa é uma glicoproteína, geralmente possui peso molecular entre 150 e 180 kDa, aproximadamente [75]. Sendo composta por três subunidades: α' , α e β que interagem para produzir sete isômeros (B0-B6). O peso molecular dessas subunidades são 72, 68 e 52 kDa, respectivamente [81]. Na Figura 22 pode ser observado a estrutura tridimensional da β -conglicinina nativa.

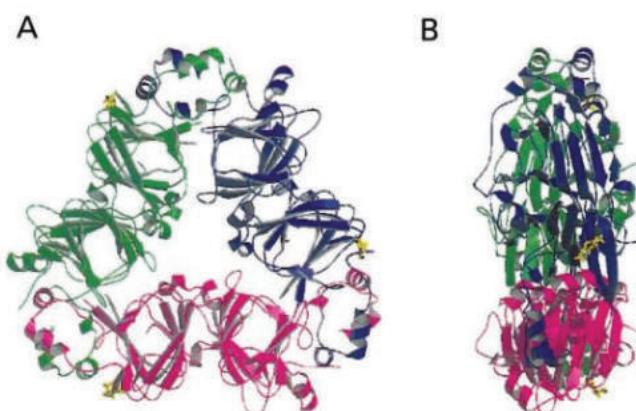


Figura 22: O diagrama de fita da β -conglicinina nativa. A vista em A é representada como um eixo de simetria tripla perpendicular ao papel e a vista representada em B está relacionada à vista em A por rotação de 90 °. Ilustração adaptada [81].

Os três monômeros nos β -homotriméros nativos são mostrados na Figura 22 em azul, verde e magenta, respectivamente. As porções de carboidrato do β -homotrimero nativo são mostradas em amarelo [75], [79], [81].

A glicinina é uma proteína com estrutura quaternária compacta estabilizada via pontes dissulfeto, interações eletrostáticas e hidrofóbicas. Sendo um hexâmero de elevado peso molecular [81], aproximadamente 360 kDa [75], que consiste em seis subunidades, sendo cada subunidade

composta por um polipeptídeo ácido (A) e um polipeptídeo básico (B). Em cada subunidade A e B estão covalentemente ligados por uma ligação dissulfeto (SS) [82]. Cada subunidade é composta por uma cadeia peptídica ácida (P.M. ~38 kDa) e uma básica (P.M. ~20 kDa), ligadas por uma única ligação dissulfeto, exceto para o polipeptídeo ácido A4 [69].

Com base em dados experimentais de microscopia eletrônica publicados por Badley et al. (1975) foi proposta pela primeira vez a representação esquemática da molécula de glicinina nativa na forma 11S (Figura 23) [77].

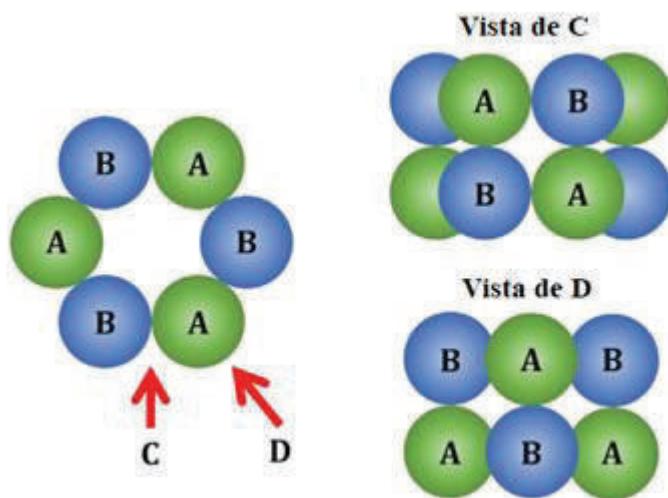


Figura 23: Ilustração esquemática da molécula de glicinina na forma 11S nativa que consiste em seis polipeptídeos ácidos (A) e básicos (B), com cada subunidade AB ligada por uma ligação dissulfeto [76].

Segundo Murphy, a glicinina e a β -conglicinina interagem formando géis térmicos via ligações eletrostáticas, de hidrogênio e forças de van der Waals. Além disso, as subunidades α e α' contêm cisteínas que irão interagir com as subunidades de glicinina durante a formação do gel via intercâmbio de dissulfeto. Murphy apresenta a curva de extração de água/solubilidade para proteínas do farelo de soja desengordurada (Figura 24), na faixa de pH de 0,5 a 12. A proteína de soja não desnaturada é mais solúvel em valores de pH de 1,5 a 2,5 e 7 a 12 e menos solúvel em sua região isoelétrica de pH 4,2 a 4,6 [71].

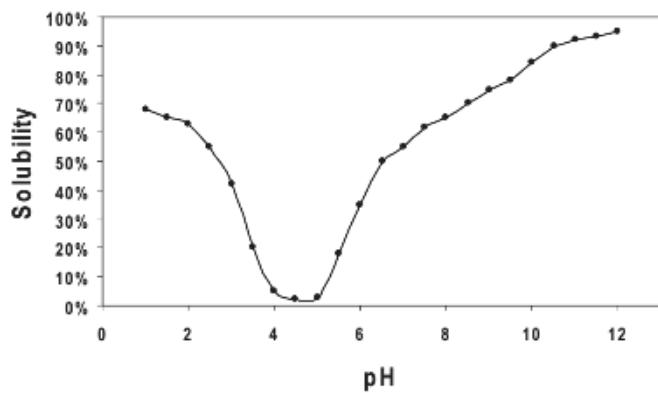


Figura 24: Perfil de solubilidade em função do pH do isolado de proteína de soja em água [71].

Procedimentos de purificação de proteínas utilizam os princípios de separação com base nas propriedades fisico-químicas das mesmas como carga, tamanho, propriedades de ligações e solubilidade [66]. Métodos de fracionamento das proteínas da soja foram desenvolvidos para separar a proteína glicinina da proteína β -conglicinina. Nagano et al. (1992) desenvolveram um método de fracionamento usando três etapas de precipitação com base nas diferenças das solubilidades de glicinina e β -conglicinina na presença de NaCl. Esse método de fracionamento difere dos métodos anteriores por usar etapas simples de precipitação, sem purificação em coluna e nem uso de mercaptoetanol [73].

3.5.5 Processamento dos grãos de soja

O processo de obtenção do óleo está originalmente relacionado com a extração de lipídios das sementes vegetais. Os métodos comumente empregados nesta obtenção são: a prensagem, a extração por solvente ou a combinação destes também chamado de misto [78].

No método misto os grãos de soja passam por um processo de moagem mecânica, seguido de uma etapa de preparação, extração do óleo bruto de onde é obtido o farelo de soja como subproduto, segue com etapa de evaporação ou destilação do solvente, extração da lecitina, extração de ácidos carboxílicos, desodorização onde é retirado as moléculas de tocoferol e por fim é obtido o óleo de soja refinado. O processamento de extração do óleo de soja resumido é apresentado através do fluxograma simplificado do processamento químico industrial da soja por moagem mecânica apresentado na Figura 25.

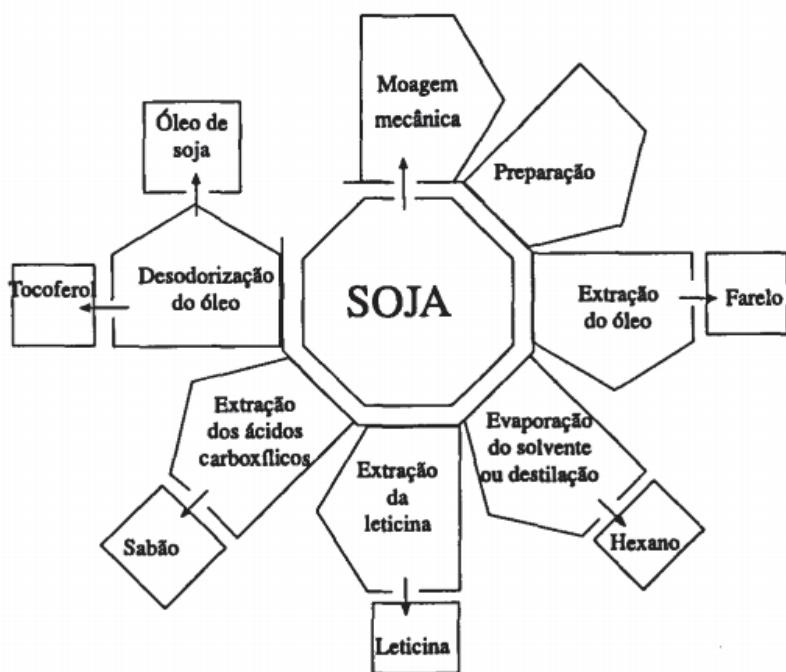


Figura 25: Estágios do processamento químico industrial de extração do óleo de soja [79].

O farelo de soja obtido como um subproduto no processamento industrial da extração do óleo é usado, principalmente, como ração animal, devido ao alto teor de proteínas [79].

Em agosto de 2020 a Sociedade Nacional de Agricultura (SNA) publicou uma matéria intitulada de “*Indústria tem margens de lucro melhores com soja, farelo e óleo*” que aborda a demanda por soja brasileira, tanto por parte da China quanto da indústria nacional de aves e suínos. Atualmente, de 2019 a 2021, há uma valorização da oleaginosa devido a fatores atípicos e uma forte demanda chinesa por grão e farelo [80]. Na Figura 26, podemos observar a estimativa de

produção da soja e derivados em milhões de toneladas, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (Abiove).

Soja e derivados

Estimativas da Abiove (milhões de toneladas)



Figura 26: Estimativas da Abiove para a produção do grão, farelo, óleo e processamento da soja e derivados [1].

Através do gráfico de produção do grão pode-se observar um aumento gradativo da produção estimulando um aumento do preço da soja e de seus derivados, alavancada pelo câmbio [80]. O mercado favorável impulsionou novos avanços da cadeia produtiva na safra 2020/21.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram testados diferentes extratos do farelo de soja como inibidores de corrosão naturais. O extrato da proteína isolada da soja também foi produzido e investigado. Os resultados dos diferentes extratos foram comparados em busca da classe de moléculas responsáveis pela inibição da corrosão.

Nesta seção está descrito os materiais e métodos utilizados na investigação da ação anticorrosiva dos extratos produzidos para a corrosão do aço carbono 1020 em soluções naturalmente aeradas de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. A seguir estão dispostos os procedimentos para obtenção dos candidatos a inibidor de corrosão a partir do material vegetal, bem como a extração e quantificação dos constituintes majoritários.

4.1 MATERIAL VEGETAL

A amostra de farelo de soja (*Glycine Max*) foi doada por uma indústria brasileira de esmagamento de óleo de soja e a amostra de proteína isolada de soja foi adquirida em um revendedor local.

4.1.1 Preparação de amostras para o ensaio de inibição de corrosão

Inicialmente o farelo de soja foi submetido a um tratamento de moagem em moinho de impacto MF 10 IKA® com MF 1,0 (filtro com tamanho de filtragem da partícula de 1,0) para aumentar a superfície de contato. A partir do farelo de soja pulverizado, três inibidores de corrosão foram obtidos: extrato aquoso por infusão (EA), a fração de alto peso molecular (FAPM) e a fração de baixo peso molecular (FBPM). Outro inibidor da soja obtido foi o extrato aquoso da proteína isolada de soja (EAPI) a partir de uma proteína isolada de soja comercial em pó.

O EA foi obtido por infusão, pesou-se 20,0 g de farelo de soja em balança analítica BEL modelo: M214Ai com precisão de 0,1 mg. Em seguida, misturou-se o farelo de soja a 200 mL de água bidestilada fervente (100 °C). Esta mistura ficou sem aquecimento e em repouso por 2 horas. Em seguida foi filtrada em algodão para separar a parte líquida da parte sólida. A parte líquida filtrada (infuso aquoso) foi armazenada e congelada em um freezer a -18 °C para posterior liofilização. O infuso aquoso do farelo de soja liofilizado foi identificado como EA.

A FAPM foi isolada do infuso aquoso do farelo de soja e extraída por diafiltração. Resumidamente, uma alíquota de aproximadamente 10 mL do infuso aquoso do farelo de soja foi centrifugado (Sorvall ST 16R, ThermoScientific) a 5000 rpm e 25 °C usando uma membrana de ultrafiltração Amicon com corte de 3 kDa (Amicon® Dispositivo Ultra 3 K, Millipore). Ao material retido pela membrana foi adicionado água bidestilada e novamente centrifugado. Este processo foi repetido até o permeado de lavagem tornar-se incolor. O material retido na membrana foi coletado, congelado e posteriormente liofilizado. Em seguida, identificado como FAPM.

A FBPM foi obtida durante a produção da FAPM. Sucintamente, uma alíquota do infuso aquoso do farelo de soja foi centrifugado em uma membrana de ultrafiltração Amicon com corte de 3 kDa e a porção que atravessou a membrana, também chamada de permeado, da primeira centrifugação, foi coletada, congelada e posteriormente liofilizada. Esta amostra seca foi identificada como FBPM.

O extrato aquoso da proteína isolada de soja (EAPI) foi obtido por infusão. Seguiu-se a mesma metodologia utilizada no preparo do EA, no entanto substituindo-se o material de partida (farelo de soja) pela amostra comercial de proteína isolada de soja.

Todas as amostras foram congeladas e armazenadas em um freezer a -18 °C para subsequente liofilização (Liopat; modelo L101) a uma temperatura média de -52 °C, gerando material vegetal seco como inibidor. Após a liofilização, os extratos secos foram armazenados em freezer a -18 °C.

4.1.2 Determinação Colorimétrica

As quantificações dos teores de proteínas e de glicídios foram realizadas no Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos- LBNA, Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - IQ/UFRJ. Os diferentes candidatos a inibidores preparados foram avaliados quanto ao teor de proteínas por meio da metodologia de Biureto modificado [81] e quanto ao teor de carboidratos totais por meio da metodologia proposta por Dubois [82].

Quanto ao teor de proteínas por meio da metodologia de Biureto, uma alíquota de 4 mL do reagente Biureto (CuSO_4 em solução alcalina) foi adicionada a cada padrão e amostra. Em seguida, as soluções foram homogeneizadas e incubadas no escuro à temperatura ambiente por 30 min. A absorbância da mistura foi medida a 550 nm usando um espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu). A quantificação foi realizada usando uma curva de calibração de caseína, Apêndice A. Os

resultados foram expressos em mg de equivalentes de caseína por g de amostras (mg g^{-1}). Cada amostra foi analisada em triplicata [83].

Quanto ao teor de glicídios totais por meio do Método do Fenol-Sulfúrico ou de Dubois [82], [84], foi realizado o procedimento de hidrólise dos polissacarídeos seguido da determinação colorimétrica do padrão e das amostras. Na etapa de hidrólise dos polissacarídeos, 0,05 g das amostras foram pesadas e transferidas para um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida foi adicionado 20 mL de H_2SO_4 74% e o erlenmeyer acondicionado em banho de água a 50 °C por 30 minutos com agitação regular. Cada amostra após a hidrólise foi transferida quantitativamente para um balão de 250 mL, adicionado 1 mL de solução de “Carrez 1” (ferrocineto de potássio 15% p/V) e 1 mL de solução de “Carrez 2” (sulfato de zinco 30% p/V). Deixou-se descansar por 10 minutos e completou o volume com água destilada, homogeneizou-se bem e filtrou através de dois papéis de filtro, desprezando as primeiras porções (5 a 10 mL). Na etapa de determinação colorimétrica, a uma alíquota de 1 mL das amostras (hidrolisadas) e do padrão de glicose foi adicionado 1,0 mL da solução de fenol 5% e homogeneizado em vortex. Posteriormente foi adicionado 5,0 mL de H_2SO_4 concentrado, e imediatamente, homogeneizado em vortex. Resfriado por 10 minutos a temperatura ambiente e por mais 10 minutos em banho de água. Em seguida, foi lido a absorbância a 490 nm em espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu). Foi utilizada uma curva de calibração de glicose, Apêndice B, e os teores de glicídios totais foram expressos em mg de glicose equivalentes por 100 gramas de extrato seco (mg /100g).

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de 1H)

Os inibidores foram caracterizados por RMN de 1H unidimensional. Alíquotas de 10 mg foram dissolvidas em D_2O (0,6 mL) e colocadas em 5 mm o.d. tubos. Os espectros de 1H foram medidos a 500 MHz em um espectrômetro Bruker AVIII 500 equipado com 5 mm Z-gradiente SmartProbe. Os espectros foram obtidos em 300 K e DSS (2,2-Dimetil-2-silapentano-5-sulfonato) foi usado como uma referência interna calibrada para 0 ppm. O sinal da água era suprimido por pré-saturação a 4,7 ppm e a aquisição dos parâmetros foram os seguintes: pontos de dados de 32 k, largura espectral de 7 kHz, tempo de aquisição de 2,4 s, tempo de atraso de relaxamento de 3,0 s e 128 varreduras [83].

4.1.4 Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)

A caracterização dos extratos EA, FAPM e EAPI foi realizada por eletroforese em condições desnaturantes, conforme descrito por Laemmli [85]. Esta técnica é capaz de identificar a proteína presente na amostra por seu peso molecular. A análise foi realizada utilizando gel de acrilamida 12% (gel de resolução ou corrida) e gel de empilhamento a 30% (solução de acrilamida / bis-acrilamida). Amostras de proteínas foram misturadas com tampão de amostra de redução (65,8 mmol L⁻¹ Tris-HCl, 2,1% SDS, 26,3% (w / v) glicerol, 5% 2-mercaptopetanol (BME), 0,01% de bromofenol, pH 6,8), que em seguida foram desnaturadas a 95 °C durante 5 min e imediatamente resfriadas. As amostras preparadas foram carregadas no gel a 0,01 mg de proteína em cada amostra. A eletroforese foi conduzida a 60 V por 120 min. O gel SDS-PAGE foi revelado com Coomassie Blue (1% Comassie Blue G- 250, 25% de metanol e 5% de ácido acético) durante a noite, descoloração em solução com 5% de ácido acético e 10% de metanol por cerca de 1 h. As imagens do gel foram capturadas utilizando uma câmera comercial e tratadas usando o software gel Analyzer 10a para determinar a massa molecular (kDa) das proteínas.

4.2 PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA

Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir de aço carbono 1020 com uma composição (% em peso) de C: 0,18 ; P: 0,04; S: 0,05; Mn: 0,30; Si: traço e Fe: equilíbrio. Os corpos de prova de aço carbono 1020 com uma área de aproximadamente 14 cm² foram submetidos a um tratamento de lixamento antes de todas as análises. Para os testes gravimétricos, os corpos de prova foram lixados usando politriz AROPOL VV (AROTEC), em folhas de lixa d'água com granulometria de 100, 320, 600 mesh. Nos ensaios eletroquímicos foram utilizadas folhas de lixa d'água com granulometria de 100, 320, 600 e 1200 mesh. Todos os corpos de prova foram lavados com água bidestilada, desengordurados com etanol e secos em ar quente. Nos testes eletroquímicos, a área de superfície do eletrodo de trabalho em contato com meio corrosivo foi de 0,918 cm².

4.3 PREPARAÇÃO DO MEIO CORROSIVO

O meio corrosivo foi uma solução ácida de em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ preparada por diluição de H₂SO₄ de grau analítico (Merck Co. - Darmstadt - Alemanha) em água bidestilada. Todos os

produtos químicos usados foram reagentes de grau analítico. Os experimentos foram realizados em condições não agitadas e naturalmente aeradas.

As concentrações dos inibidores investigadas foram 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹. As soluções foram preparadas pesando-se a amostra em bêcher de 10 mL, em seguida, adicionando aproximadamente 5 a 7 mL de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e misturando-se com bastão de vidro por 2 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, transferindo para um balão volumétrico de 100mL e avolumando a 100 mL com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados de ensaios de perda de massa e eletroquímicos foram tratados estatisticamente através do desvio padrão amostral, teste de Grubs com nível de significância $\alpha = 0,01$ e Análise de Variância (ANOVA) seguido de teste de Tukey mantendo o nível de significância $\alpha = 0,01$.

O desvio padrão amostral foi utilizado para medir a dispersão dos dados, ou seja, medir o quanto os dados se afastaram da média.

O teste de Grubbs foi utilizado para avaliar se existem pontos fora do conjunto de dados obtidos. Este teste permitiu encontrar, estatisticamente, valores que devem ser desconsiderados em uma análise.

O comportamento da ação inibidora pôde ser analisado estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA), a partir de dados de eficiência de inibição obtidos nos ensaios corrosivos com o objetivo de verificar se há alteração significativa ou não. O teste de Tukey foi aplicado de forma complementar a ANOVA. O teste de Tukey é um teste de comparação múltipla utilizado para testar qualquer diferença entre duas médias de tratamento, sendo apenas aplicado quando o teste “F” para tratamentos da ANOVA (análise de variância) for significativo.

4.4.1 Desvio padrão amostral (DP)

É uma medida de dispersão dos dados relativamente à média [86]. Expressão matemática do desvio padrão amostral (DP), Equação 15:

$$DP = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_m)^2}{N - 1}} \quad (15)$$

Onde:

- x_i = valores das amostras;
- x_m = valor da média das amostras;
- N = número de amostras;
- DP = desvio padrão amostral.

4.4.2 Teste de Grubbs

O teste de Grubbs é aplicado para detecção de dados discrepantes [87]. Expressão matemática do desvio padrão amostral (DP), Equação 16:

$$G_c = \sqrt{\frac{|x_1 - x_m|}{DP}} \quad (16)$$

Onde:

- x_i = valores das amostras;
- x_m = valor da média das amostras;
- G_c = valor calculado do teste de Grubbs;
- DP = desvio padrão amostral.

O valor calculado do teste de Grubbs, G_c , é comparado com o valor crítico tabelado, Anexo A, neste caso foi 1,155. Quando o valor calculado é maior que o valor crítico, o dado pode ser considerado um valor aberrante, devendo então ser excluído do conjunto de dados.

4.4.3 Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey

ANOVA é o acrônimo para análise de variância (do inglês analysis of variance). A ANOVA é um procedimento estatístico utilizado para comparar as médias de mais de duas populações [88].

Na ANOVA, algumas médias podem divergir entre si. Este comportamento é identificado quando compara-se o $F_{\text{calculado}}$ com o $F_{\text{crítico}}$ para testar estatisticamente a igualdade entre as médias. A estatística F é o quociente entre duas variâncias, ou seja, quanto maior F, maior será a dispersão dos dados [89].

O teste F analisa as seguintes hipóteses estatísticas:

- H_0 : não há diferença significativa entre os tratamentos, sendo $T_i = T_j = \dots = T_k = 0$;
- H_1 : há diferença em pelo menos um dos tratamentos, sendo $T_i \neq T_k$, para $i \neq k$.

A partir dos resultados da ANOVA, é possível afirmar se há diferenças significativas ou não entre os grupos. Porém, não é possível identificar quais médias estão divergindo. Para isso, costuma-se utilizar alguns procedimentos de comparação simultânea de todos os pares de média do tratamento por meio de testes aproximados [89]. Vários testes podem ser aplicados, no entanto neste estudo, optou-se pela utilização da comparação dos resultados gerados pelo teste de Tukey para avaliar a probabilidade de rejeição da hipótese nula.

O Teste de Tukey (também conhecido como intervalos de confiança simultâneos de Tukey) é uma técnica estatística que compara as médias entre si e descobre as que se diferem, Anexo B. O teste de Tukey fornece uma série de testes simultâneos para as diferenças nas médias e analisa todos os possíveis pares de médias. Ele se distingue dos demais teste estatísticos por realizar todos os testes ao mesmo tempo [88], [89].

4.5 MEDIDAS DE PERDA DE MASSA

As medidas de perda de massa foram obtidas de acordo com ASTM G31-72 [90], imergindo os corpos de prova no meio corrosivo, Figura 27. A massa dos corpos de prova foram determinadas usando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg, antes e após a imersão e a área deles foi medida usando um paquímetro digital, antes da imersão. Após o período de imersão, os corpos de prova foram lavados com água destilada, desengordurados com etanol e secos em ar quente. Para cada condição de imersão foram utilizados três corpos de prova.



Figura 27 : Corpo de prova imerso no meio corrosivo. Fonte: Produção do próprio autor.

O efeito do tempo e da concentração dos extratos na taxa de corrosão do aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} foi examinada por 2 e 24 horas a temperatura ambiente na ausência e presença de 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} dos extratos de farelo de soja imersos no meio corrosivo. A taxa de corrosão (W_{corr}) foi determinada através da Equação 17:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot A} \quad (17)$$

onde

- Δm representa a diferença da massa inicial e final do corpo de prova;
- A representa a área de superfície total da amostra (em cm^2);
- t representa o tempo de imersão (em horas).

A partir dos valores da taxa de corrosão, a eficiência de inibição ($EI\%$) para os extratos estudados foi obtida pela Equação 18:

$$EI\% = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \quad (18)$$

onde

- $W_{corr,0}$ representa as taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono 1020 na ausência de extratos;
- W_{corr} representa as taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono 1020 na presença de extratos.

O efeito da temperatura foi estudado na ausência e na presença de 200 mg L^{-1} dos extratos da soja em um período de imersão de 2 horas, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, em triplicata, para a construção da curva de Arrhenius. Também foi realizado um ensaio na temperatura de 75 °C para investigar o comportamento dos inibidores em temperaturas elevadas.

O ensaio de perda de massa em função da temperatura foi realizado em um aparato específico utilizando um banho ultratermostático para controle da temperatura. A partir dos resultados obtidos foi possível a determinação gráfica da energia de ativação aparente (E_a) associada ao processo de corrosão, de acordo com a equação de Arrhenius, Equação 19 e 20 [11], [26].

$$W_{corr} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (19)$$

$$\log W_{corr} = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (20)$$

Onde

- W_{corr} é a taxa de corrosão;
- A é o fator pré-exponencial de Arrhenius;
- E_a corresponde à energia de ativação aparente;
- R é a constante geral dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
- T é a temperatura absoluta.

A equação do estado de transição muito usada como equação alternativa da equação de Arrhenius[27], [36], [91]–[94] é representada na equação 21 para a determinação dos parâmetros termodinâmicos de ativação:

$$W_{corr} = (RT/Nh) \exp(\Delta S_a/R) \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (21)$$

Onde

- h é a constante da Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$);
- N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$);
- T é a temperatura absoluta;
- R é a constante universal dos gases;
- ΔS_a é a variação da entropia de ativação e;
- ΔH_a é a variação da entalpia de ativação.

4.6 PROCEDIMENTO ELETROQUÍMICO

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro Pyrex de três eletrodos: aço carbono 1020 como eletrodo de trabalho; eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e uma tela de platina de grande área superficial como contra-eletrodo, Figura 28, dentro de uma gaiola de Faraday.

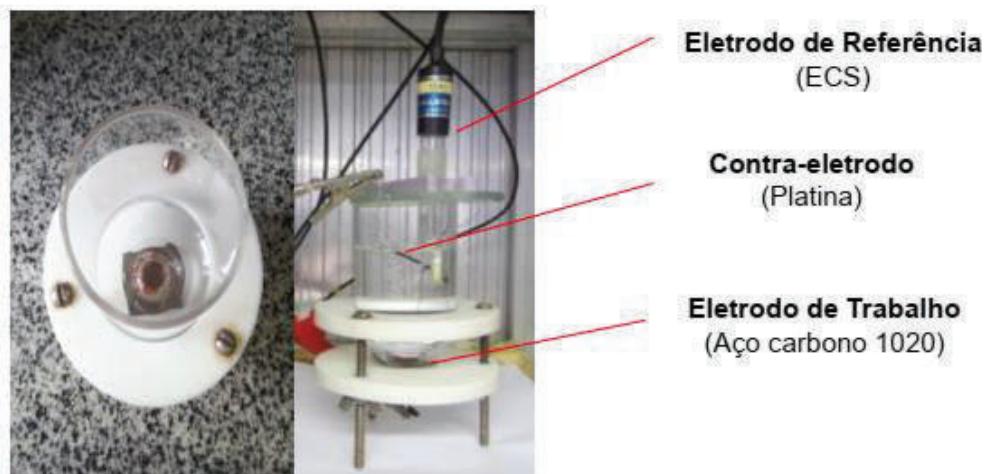


Figura 28: Célula eletroquímica em vidro Pyrex acoplada a três eletrodos. Fonte: produção do próprio autor.

Os testes foram realizados em um modelo AUTOLAB - PGSTAT 128 N potencioscômetro / galvanostato com um módulo de impedância Metrohm, acoplado a um computador. O software utilizado foi o Nova 2.1.4 (Metrohm®), Figura 29.

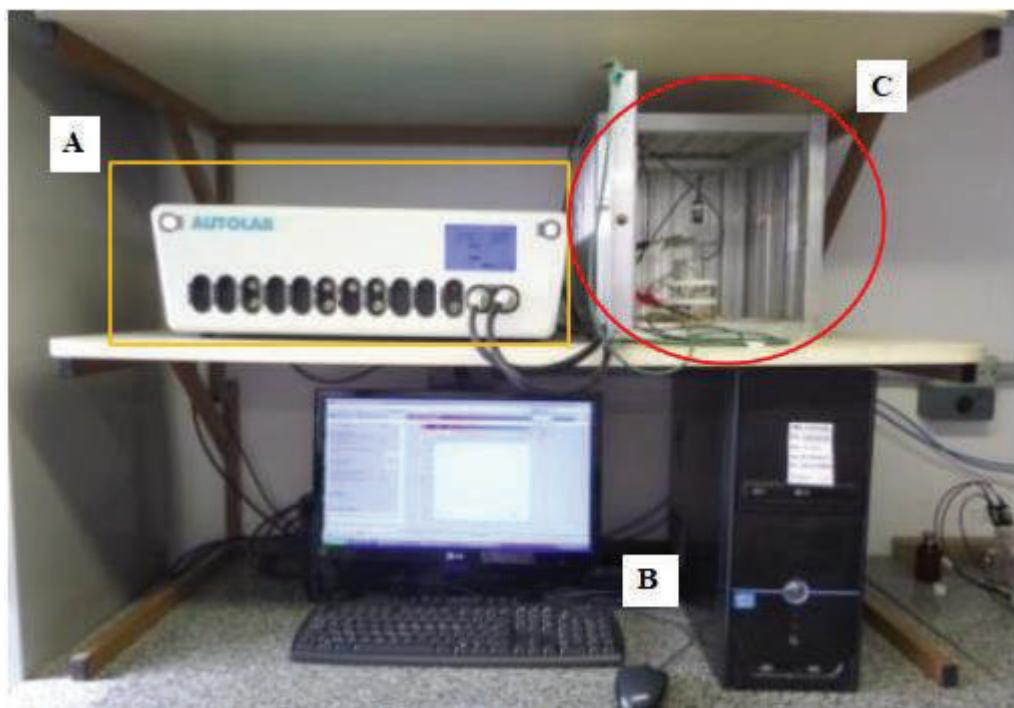


Figura 29: Potencioscômetro/galvanostato (A), acoplado a um computador (B) e uma gaiola de Faraday (C). Fonte: produção do próprio autor.

Todos os experimentos foram realizados em 100 mL do meio corrosivo sem agitação e em condições naturalmente aeradas mantidas a temperatura ambiente na ausência e presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI em triplicata. O eletrólito foi uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Antes de cada experimento, o eletrodo foi corroído livremente, e seu potencial de circuito aberto (E_{CA}) foi registrado em função do tempo durante 5000 s. Após este tempo, um E_{CA} em estado estacionário foi obtido.

4.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas no E_{CA} estabilizado com os seguintes parâmetros durante a aquisição dos dados: faixa de freqüência de 100 kHz a 10 mHz, com dez pontos por década e amplitude de perturbação de 10 mV, em triplicata. Os diagramas de impedância eletroquímica foram construídos de acordo com a representação de Nyquist (-Z_i versus Z_r) e de Bode (log |Z| e -Φ) versus log f. A eficiência de inibição (EI) foi calculada a partir do valor do grau de recobrimento (Θ) como pode ser observado na equação 22. O grau de recobrimento foi calculado a partir da resistência de transferência de carga, conforme equação 23:

$$EI(\%) = \Theta \times 100 \quad (22)$$

$$\Theta = \frac{R_{ct} - R_{ct^0}}{R_{ct}} \quad (23)$$

onde

- Θ é o grau de recobrimento;
- R_{ct} é o valor da resistência de transferência de carga na presença do inibidor;
- R_{ct}⁰ é o valor da resistência de transferência de carga na ausência de inibidor.

4.6.2 Polarização Potenciodinâmica

Após as medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização catódica e anódica foram obtidas variando o potencial de -300 a +300 mV em relação ao E_{CA} com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ de acordo com a Nota Técnica [95]. A EI foi determinado pela equação 24:

$$EI(\%) = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad (24)$$

Onde:

- $j_{corr,0}$ é a densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor;
- j_{corr} é a densidade de corrente de corrosão na presença do inibidor.

Conforme obtido pelo método da extração de Tafel (MET). Cada experimento foi realizado em triplicata.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises morfológicas das superfícies metálicas foram realizadas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) HITACHI TM3030Plus. A tensão de aceleração foi de 15 kV, WD 11,50 mm. Os corpos de prova de aço carbono 1020 usados para estudos de morfologia de superfície foram mergulhados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de 400 mg L⁻¹ de EA, FAPM e EAPI na temperatura ambiente por 2 h. A escolha da concentração está relacionada a condição ótima observada pelos resultados do Teste de Tukey, Tabela 13 dos ensaios eletroquímicos de EIE da amostra de EAPI. A superfície de todos os corpos de prova foram lixadas na seguinte sequência, com lixas d'água de 100, 320, 600, 1200 mesh de granulometria. Após o lixamento, as placas foram lavadas com etanol e secas com ar quente. Ao serem retiradas foram lavadas novamente com água bidestilada e etanol e secas com ar quente. Em seguida, foram armazenadas em dessecador e encaminhadas imediatamente para o laboratório do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) para serem realizadas as análises.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

As análises da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas em um Espectrômetro ThermoScientific ESCALAB 250Xi equipado com um analisador de energia hemisférico e operado em ultra-alto vácuo (UHV). Os espectros de XPS foram coletados usando fonte de raios X Al ($K\alpha = 1486,7$ eV). Os espectros de varredura completa (*survey*) foram registrados com energia de passagem de 100 eV e passo de energia de 1 eV. Os espectros de alta resolução foram obtidos com energia de passagem de 25 eV e passo de energia de 0,1 eV. A calibração da escala de energia foi realizada usando a Linha Au 4f (84,0 eV). A aquisição e o tratamento dos dados foi realizado usando o Software Thermo Avantage®. Para quantificação do espectro de varredura completa foram considerados os fatores de sensibilidade para cada elemento

e nível de energia. Para o ajuste dos picos dos espectros de alta resolução foi aplicada uma razão Lorentziana/Gaussiana de 30:70.

As condições das análises de MEV foram mantidas nos ensaios de XPS. Os corpos de prova de aço carbono 1020 foram mergulhados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de 400 mg L⁻¹ de EA, FAPM e EAPI na temperatura ambiente por 2 h. A superfície de todos os corpos de prova foram lixadas sequencialmente com lixas d'água de 100, 320, 600, 1200 mesh de granulometria. Após o lixamento, as placas foram lavadas com etanol e secas com ar quente. Ao serem retiradas foram lavadas novamente com água bidestilada e etanol e secas com ar quente. Em seguida, foram armazenadas em dessecador e encaminhadas imediatamente ao Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons para serem realizadas as análises.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção destina-se à apresentação dos resultados obtidos dos experimentos realizados no decorrer desta pesquisa.

5.1 MEDIDAS DE PERDA DE MASSA

Os resultados dos testes gravimétricos para aço carbono 1020 em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, na ausência e na presença de EA e da sua FAPM nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹ em temperatura ambiente para os tempos de imersão de 2 e 24 horas são fornecidos na Tabela 3. A adição das amostras não alterou o pH da solução. Os valores apresentados na Tabela 3 foram obtidos a partir da média das triplicatas experimentais.

Tabela 3: Dados de perda de massa do aço carbono 1020 em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de extratos de farelo de soja.

Tempo de imersão:			2 h		24 h
Meio	[Inibidor] (mg L ⁻¹)	W _{corr} ⁽¹⁾ (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI ⁽²⁾ ± DP _{EI} ⁽³⁾ (%)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI ± DP _{EI} (%)
Branco EA ⁽⁴⁾	0	1,960	-	2,731	-
	100	0,295	84,9±0,7	0,165	93,9±0,7
	200	0,251	87,2±0,5	0,154	94,4±0,2
	400	0,251	87,2±2,0	0,171	93,7±0,2
	800	0,220	88,8±1,4	0,127	95,3±0,6
	100	0,248	87,4±2,0	0,143	94,8±0,6
	200	0,238	87,9±2,8	0,140	94,9±0,3
	400	0,210	89,3±1,2	0,127	95,3±0,3
	800	0,235	88,0±2,5	0,125	95,4±0,2

⁽¹⁾W_{corr} = Taxa de corrosão. ⁽²⁾EI = Eficiência de inibição. ⁽³⁾DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽⁴⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja.

⁽⁵⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Observou-se que os resultados da taxa de corrosão (W_{corr}) para o meio ácido estudado, na presença dos extratos EA e seu FAPM diminuiu em todas as concentrações investigadas quando comparado com o branco (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), indicando um bom efeito inibidor desses extratos na corrosão do aço carbono 1020 em solução de H₂SO₄. Nas diferentes concentrações estudadas houve uma ligeira variação da taxa de corrosão com o aumento da concentração do inibidor tanto para o EA quanto para sua FAPM em todos os tempos de imersão.

Considerando o teste da ANOVA: fator duplo sem repetição no Microsoft Excel para a amostra de EA e sua FAPM com base nos dados da eficiência de inibição da Tabela 3, observou-se que o F_{calculado} < F_{crítico} (3,4282 < 29,4567) para o EA e o F_{calculado} < F_{crítico} (2,4045 < 29,4567) para o FAPM ao analisar a variação da concentração. Assim, a hipótese nula é aceita, ou seja, não

há alteração significativa nos valores de *EI*, em função da concentração. No entanto, ao analisar a variação de tempo, $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($152,9856 > 34,1162$) para o EA e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($442,4656 > 34,1162$) para o FAPM. Nestes casos, a hipótese nula é rejeitada e as diferenças na eficiência de inibição são estatisticamente significantes nos dois tempos estudados para o EA e sua FAPM.

Os valores experimentais de eficiência de inibição (*EI*) aumentaram ligeiramente com a concentração, tanto para EA quanto para o sua FAPM, e significativamente ao longo do tempo variando de $84,9 \pm 0,7$ a $93,9 \pm 0,7$ para o EA e de $87,4 \pm 2,0$ a $94,8 \pm 0,6$ para a FAPM na concentração 100 mg L^{-1} , respectivamente para os tempos de imersão de 2 e 24 h, indicando que o bom efeito inibidor sobre a corrosão do aço carbono 1020 em solução ácida é devido à adsorção das moléculas presentes nesses extratos na superfície do metal.

A estabilidade dos extratos ao longo do tempo também pode ser avaliada por meio do ensaio de perda de massa em função do tempo de acordo com a literatura [4], [8], [96]. Os extratos investigados possuem boa estabilidade, mantendo-se a eficiência de inibição em valores bem altos para longos tempos de imersão, além disso, não foram observadas separação de fases, mudança de coloração da reação e/ou precipitações durante os testes. Pode-se destacar que na imersão curta (2 h) foi observado altos valores de *EI* demonstrando a rapidez do processo adsorptivo e o bom desempenho dos extratos como inibidor de corrosão tanto para o EA quanto para a sua FAPM. Contudo infere-se que as moléculas responsáveis pela ação inibitória do EA estão presentes em sua FAPM.

O efeito da temperatura sobre a corrosão do aço carbono 1020 em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 foi analisado na ausência e presença de 200 mg L^{-1} de extratos de farelo de soja. Este estudo foi realizado por ensaios de perda de massa na faixa de $25\text{--}55^\circ\text{C}$, no intervalo de 10 em 10 graus, com 2 h de imersão, conforme mostrado na Tabela 4. A concentração de 200 mg L^{-1} foi escolhida por ser a menor concentração com resultados de eficiência de inibição semelhantes estatisticamente as concentrações maiores (400 e 800 mg L^{-1}) nos ensaios eletroquímicos em função da concentração para os inibidores produzidos a partir do farelo de soja.

As condições dos ensaios de temperatura, concentração de 200 mg L^{-1} e a faixa $25\text{--}55^\circ\text{C}$, também foram investigadas por outros pesquisadores da área de inibidores de corrosão para determinação da energia de ativação (E_a) aparente a partir dos gráficos de Arrhenius [21], [94], [97].

Tabela 4: Dados de perda de massa de aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM após 2 h de tempo de imersão a 25 a 55 °C.

Meio	Temperatura							
	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C	
	$W_{\text{corr}}^{(1)}$ (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$EI^{(2)}$ $\pm DP_{EI}^{(3)}$ (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$EI \pm DP_{EI}^{(4)}$ (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$EI \pm DP_{EI}^{(4)}$ (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$EI \pm DP_{EI}^{(4)}$ (%)
Branco	2,27	-	5,56	-	9,48	-	15,82	-
EA ⁽⁴⁾	0,294	87,0 ± 1,3	0,569	89,8 ± 0,5	0,957	89,9 ± 0,7	1,39	91,2 ± 0,5
FAPM ⁽⁵⁾	0,247	89,1 ± 0,4	0,474	91,5 ± 0,9	0,772	91,9 ± 0,4	1,24	92,2 ± 1,2

⁽¹⁾ W_{corr} = Taxa de corrosão. ⁽²⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽³⁾ DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽⁴⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁵⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Com o aumento da temperatura foi observado um aumento nas taxas de corrosão tanto na ausência quanto na presença dos extratos do farelo de soja (Tabela 4). A partir dos resultados é possível sugerir que à medida que a temperatura da solução aumenta, a dessorção das moléculas de água da superfície do metal é mais favorecida resultando em um aumento na cobertura da superfície, visto que é observado um ligeiro aumento na EI dos extratos EA e FAPM com o aumento da temperatura de 25 a 55 °C. No gráfico em barras da EI para cada temperatura pode-se observar a influência da temperatura em relação a EI (Figura 30).

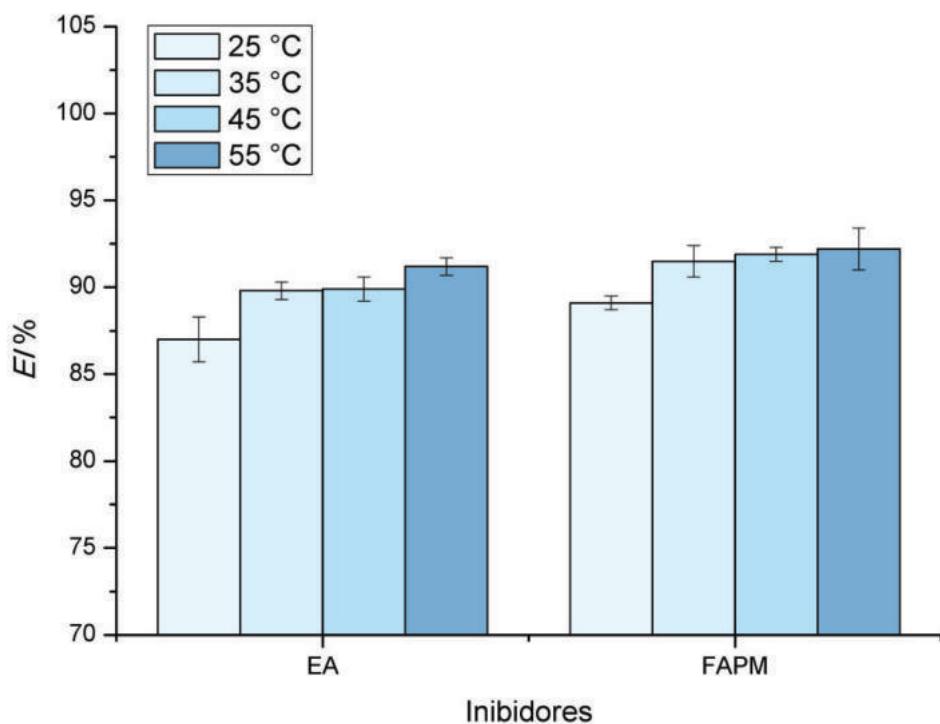


Figura 30: Gráfico em barras da influência da temperatura na eficiência de inibição de extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 5: Valores de eficiência de inibição dos ensaios de perda de massa dos extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM após 2 h de imersão na faixa de temperatura de 25 a 55 °C.

Meio	<i>Temperatura</i>	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C	
		<i>EI</i> ⁽¹⁾ (réplicas)	Média <i>EI</i> ± DP _{<i>EI</i>} ⁽²⁾ (%)	<i>EI</i> (réplicas)	Média <i>EI</i> ± DP _{<i>EI</i>} (%)	<i>EI</i> (réplicas)	Média <i>EI</i> ± DP _{<i>EI</i>} (%)	<i>EI</i> (réplicas)	Média <i>EI</i> ± DP _{<i>EI</i>} (%)
EA ⁽³⁾	88,3			89,2		90,6		90,7	
	86,9	87,0 ± 1,3		90,3	89,8 ± 0,5	89,4	89,9 ± 0,7	91,4	91,2 ± 0,5
	85,7			89,7		89,6		91,6	
FAPM ⁽⁴⁾	89,5			90,5		92,2		90,7	
	89,1	89,1 ± 0,4		92,2	91,5 ± 0,9	91,9	91,9 ± 0,4	92,8	92,2 ± 1,2
	88,7			91,7		91,4		92,9	

⁽¹⁾*EI* = Eficiência de inibição. ⁽²⁾DP_{*EI*} = Desvio Padrão. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Considerando o teste da ANOVA: fator único no Microsoft Excel para a amostra de EA e sua FAPM com base nos dados de eficiências de inibição experimentais, Tabela 5, observou-se que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($8,8203 > 7,5909$) para o EA e o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($14,3165 > 7,5909$) para o FAPM ao analisar as respostas de *EI* em função da variação de temperatura. Nestes casos, a hipótese nula é rejeitada e as diferenças na eficiência de inibição são estatisticamente significantes nas temperaturas estudadas para o EA e sua FAPM. Para determinar as semelhanças e diferenças entre as condições investigadas foi realizado o teste de Tukey para o EA e para o FAPM, Tabela 6. Pode-se observar na Tabela 6 que os resultados de *EI* diferem significativamente entre as temperaturas de 25 e 55 °C e entre 25 e 45 °C para o EA, enquanto para o FAPM a diferença é significativa entre as temperaturas de 25 e 55 °C.

Tabela 6: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de perda de massa dos extratos de farelo de soja: EA e FAPM.

Amostra	Temperatura (° C)	méd ⁽¹⁾ 1 – méd 2	D.M.S. ⁽²⁾	Conclusão	Tukey
EA ⁽³⁾	25 – 35	2,7468	2,8911	semelhança	Aceita H ₀
	25 – 45	2,8920	2,8911	diferença	Aceita H ₁
	25 – 55	4,1975	2,8911	diferença	Aceita H ₁
	35 – 45	0,1451	2,8911	semelhança	Aceita H ₀
	35 – 55	1,4506	2,8911	semelhança	Aceita H ₀
	45 – 55	1,3054	2,8911	semelhança	Aceita H ₀
FAPM ⁽⁴⁾	25 – 35	2,3493	2,8968	semelhança	Aceita H ₀
	25 – 45	2,7461	2,8968	semelhança	Aceita H ₀
	25 – 55	3,0502	2,8968	diferença	Aceita H ₁
	35 – 45	0,3968	2,8968	semelhança	Aceita H ₀
	35 – 55	0,7009	2,8968	semelhança	Aceita H ₀
	45 – 55	0,3040	2,8968	semelhança	Aceita H ₀

⁽¹⁾méd = média. ⁽²⁾D.M.S.= diferença mínima significativa. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

A Figura 19 apresenta as curvas de Arrhenius para o aço carbono 1020 nas condições investigadas.

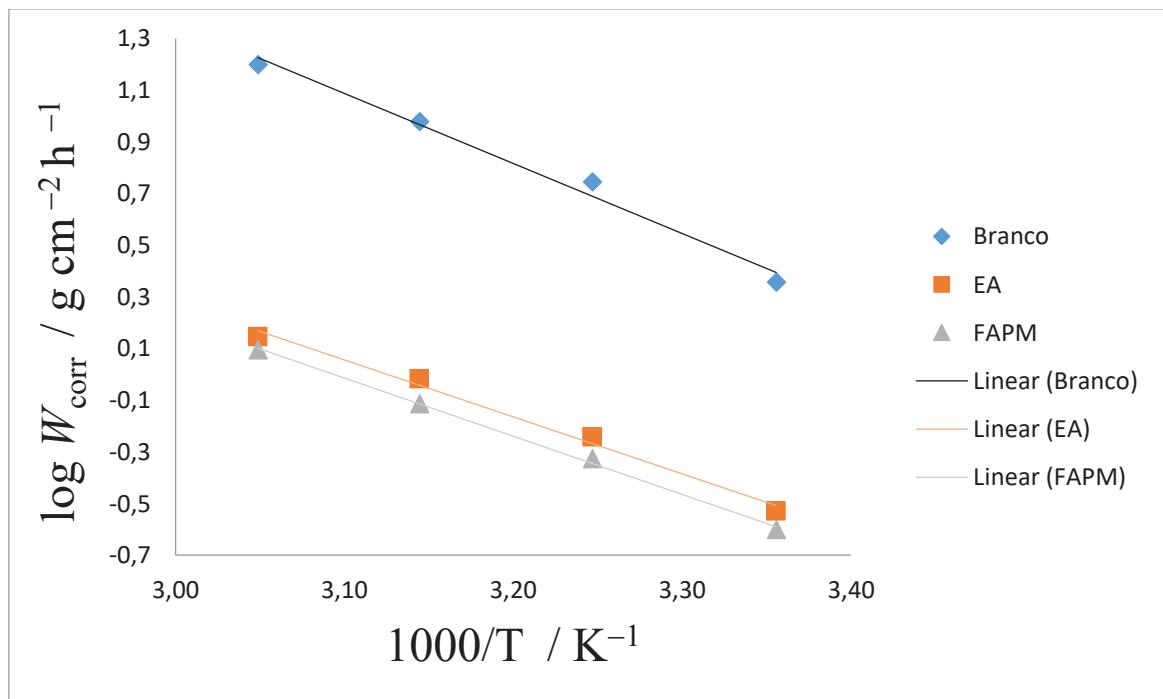


Figura 31: Gráfico de Arrhenius para as medidas de perda de massa variando a temperatura na presença e ausência dos inibidores EA e sua FAPM na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Fonte: produção do próprio autor.

A energia de ativação (E_a) aparente foi calculada a partir dos gráficos de Arrhenius, $\log(W_{corr}) \times 1000/T$, Figura 31, por meio dos valores experimentais de $\log W_{corr}$ em função do inverso da temperatura (em Kelvin) na faixa de 25 a 55 °C.

A Tabela 7 apresenta as equações experimentais das retas de Arrhenius na ausência e na presença dos extratos EA e sua FAPM e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos ensaios na faixa de 25 a 55 °C. A partir destes dados experimentais é possível determinar a E_a dos processos corrosivos testados.

Tabela 7: Equações das retas de Arrhenius e seus respectivos coeficiente de determinação dos ensaios na temperatura de 25 a 55 °C nos ensaios na ausência e na presença dos extratos EA e FAPM.

Amostra	Equação da Reta	R^2 ⁽¹⁾
Branco	$\log W_{média}^{(2)} = (-2,7103) \frac{1}{1000/T^{(5)}} + 9,4892$	0,9862
EA ⁽³⁾	$\log W_{média} = (-2,205) \frac{1}{1000/T} + 6,8912$	0,9912
FAPM ⁽⁴⁾	$\log W_{média} = (-2,2518) \frac{1}{1000/T} + 6,9659$	0,9982

⁽¹⁾ R^2 = coeficiente de determinação. ⁽²⁾ $\log W_{média}$ = logaritmo da taxa de corrosão. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja.

⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽⁵⁾T=Temperatura.

Fonte: produção do próprio autor.

A energia de ativação aparente (E_a) do processo de corrosão do aço carbono 1020 calculada para a ausência de inibidor foi $51,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ e na presença do EA e sua FAPM foi $42,2$ e $43,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, na faixa de temperatura de 25 a 55°C . Observa-se uma ligeira diminuição da E_a na presença dos extratos quando comparada ao ensaio em branco. Os valores de EI com o aumento da temperatura de 25 a 55°C ficaram ligeiramente maiores com um desvio padrão inferior a 3 para os extratos do farelo de soja.

A equação do estado de transição, equação 21, foi utilizada na determinação dos valores das funções termodinâmicas de ativação (ΔH_a e ΔS_a) para o processo de corrosão de aço carbono 1020 em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na ausência e presença dos extratos EA e sua FAPM.

Um gráfico $\log (W_{\text{corr}}/T)$ vs. $1000/T$, Figura 32, foi construído sendo o coeficiente angular equivalente a $-\Delta H_a / 2,303R$ e o coeficiente linear ao $\log (R/Nh) + \Delta S_a / 2,303R$.

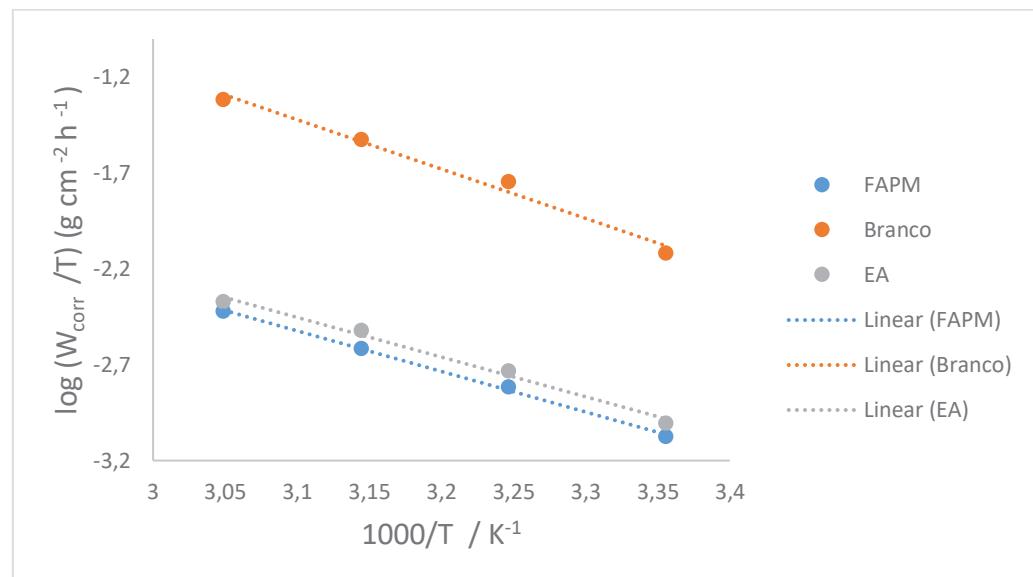


Figura 32: Gráfico de $\log (W_{\text{corr}}/T)$ x $1000/T$ a partir da equação de estado de transição para o aço carbono 1020 na presença de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de extratos do farelo de soja EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.

Na Tabela 8 são apresentados os valores das equações das retas do gráfico obtido a partir da equação do estado de transição na ausência e na presença dos extratos EA e sua FAPM e seus respectivos coeficiente de determinação (R^2) dos ensaios na temperatura de 25 a 55°C . Este valores são utilizados para obtenção das funções termodinâmicas de ativação (ΔH_a e ΔS_a) para o processo de corrosão de aço carbono 1020 em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 8: Equações das retas obtidas a partir equação do estado de transição na ausência e na presença dos extratos EA e sua FAPM e seus respectivos coeficiente de determinação dos ensaios variando a temperatura de 25 a 55 °C para obtenção de ΔH_a e ΔS_a .

Amostra	Equação da Reta	R^2 (1)
Branco	$\log(W_{corr}^{(2)} / T^{(3)}) = (-2,5746) 1000/T + 6,5598$	0,9845
EA ⁽⁴⁾	$\log(W_{corr}/ T) = (-2,0694) 1000/T + 3,9618$	0,9899
FAPM ⁽⁵⁾	$\log(W_{corr}/ T) = (-2,1161) 1000/T + 4,0365$	0,9979

(1) R^2 = coeficiente de determinação. (2) $W_{média}$ = taxa de corrosão. (3)T = Temperatura. (4)EA = Extrato aquoso do farelo de soja. (5)FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Na Tabela 9 são mostrados os parâmetros de ativação (E_a , ΔH_a e ΔS_a) determinados a partir da equações 20, 21 e 25.

Tabela 9: Parâmetros de ativação (E_a , ΔH_a e ΔS_a) para a corrosão do aço carbono 1020 na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ dos diferentes extratos para a faixa de temperatura de 25 a 55 °C.

	$E_a^{(1)}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_a^{(2)}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S_a^{(3)}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$E_a - \Delta H_a$
Branco	51,9	49,3	-72	2,60
EA ⁽⁴⁾	42,2	39,6	-122	2,60
FAPM ⁽⁵⁾	43,1	40,5	-120	2,60

(1) E_a = Energia de ativação aparente. (2) ΔH_a = Entalpia de ativação. (3) ΔS_a = Entropia de ativação. (4)EA = Extrato aquoso do farelo de soja. (5)FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Os sinais positivos de ΔH_a obtidos refletem a natureza endotérmica do processo de dissolução [36]. Os valores de E_a são maiores do que os valores análogos de ΔH_a , indicando que o processo de corrosão deve envolver uma reação gasosa, que pode estar relacionada à evolução de hidrogênio e uma diminuição no volume total da reação. Pode-se notar que os valores de ΔH_a e E_a são ambos ligeiramente menores na presença do inibidor do que na solução em branco [91]. Além disso, para todos os sistemas, o valor da diferença $E_a - \Delta H_a$ é de aproximadamente 2,6 kJ mol⁻¹, e está em torno do valor médio de RT (2,6 kJ mol⁻¹), conforme a equação 25 [27]. Este resultado sugere que a dissolução do metal é uma reação unimolecular.

$$E_a - \Delta H_a = RT \quad (25)$$

Um valor um pouco menor de E_a e ΔH_a foi observada na presença do inibidor em comparação ao ensaio em branco. Este fenômeno pode ser atribuído à quimissorção do inibidor envolvendo a transferência de carga das moléculas do extrato do farelo de soja na superfície de aço carbono 1020. Essa suposição é confirmada pelo pequeno aumento da EI com o aumento da temperatura.

A entropia de ativação (ΔS_a) na ausência e presença do inibidor apresentada na Tabela 9 tem valores negativos, o que sugere uma etapa de associação com formação do complexo ativado na etapa determinante [27].

O valor da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}) é um parâmetro importante para a avaliação da interação entre o inibidor e a superfície do metal. No entanto, a determinação deste parâmetro termodinâmico não é possível, pois implica no conhecimento da massa molecular da espécie inibidora que, no caso de extratos vegetais, a natureza química das moléculas adsorvidas não é conhecida [24], [32], [94], [96]. Um ensaio de perda de massa foi realizado a temperatura de 75 °C para avaliar o comportamento das amostras EA e FAPM em temperaturas mais elevadas.

Tabela 10: Dados de perda de massa de aço carbono 1020 em meio ácido na ausência e presença de extratos de soja após 2 h de tempo de imersão a 75 °C.

Meio	Temperatura	
	75 °C	
	$W_{corr}^{(1)}$ (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$EI^{(2)} \pm DP_{EI}^{(3)}$ (%)
Branco	31,36	-
EA ⁽⁴⁾	7,84	75,0± 0,6
FAPM ⁽⁵⁾	6,92	77,9± 0,3

⁽¹⁾W_{corr} = Taxa de corrosão. ⁽²⁾EI = Eficiência de inibição. ⁽³⁾DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽⁴⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁵⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

Fonte: produção do próprio autor.

Os resultados dos ensaios de perda de massa na temperatura de 75 °C para os extratos EA e FAPM são apresentados na Tabela 10. A Figura 33 ilustra o comportamento dos inibidores no processo corrosivo através do comparativo da EI na faixa de temperatura de 25 a 55 °C acrescentado dos resultados a temperatura de 75°C para os extratos investigados a partir dos dados da Tabela 4 e 10. Analisando a Tabela 3, ensaio de perda de massa variando a concentração e tempo, vale destacar que as amostras com maior teor de proteínas apresentam maiores valores de eficiência de inibição. A diminuição na EI de todos os extratos à temperatura de 75 °C observada na Tabela 10 e na Figura 33 pode ser explicado por transformações na estrutura da proteína β – conglicinina, já que a temperatura de 75 °C deste ensaio ultrapassa o valor do ponto de transição térmica desta proteína que é 72 °C [69], [74] . Sendo assim, a eficiência de inibição durante o ensaio corrosivo a 75 °C é melhor representada pela influência da proteína glicinina (11S) que possui ponto de transição térmica de 92 °C. No entanto, não é possível descartar a influência da proteína β – conglicinina no sistema, pois a eficiência de inibição pode estar associada ao sinergismo entre as proteínas da soja.

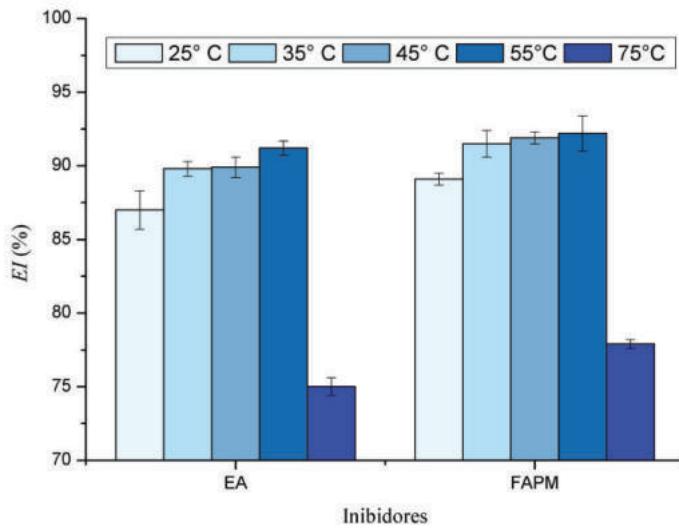


Figura 33: Gráfico em barras da eficiência de inibição em função da temperatura de 25 a 75 °C dos extratos de farelo de soja: EA e sua FAPM. Fonte: produção do próprio autor.

5.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

5.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})

Antes de cada experimento eletroquímico ser realizado, o potencial de circuito aberto (E_{CA}) foi medido por 5000 s. A Figura 34 (a)-(d) mostra os gráficos E_{CA} vs. tempo registrados na ausência e na presença dos extratos da soja (EA, FAPM, EAPI e FBPM) em diferentes concentrações.

Na Figura 34, pode-se observar que valores estáveis de E_{CA} foram atingidos após aproximadamente 3000 s de imersão na ausência e na presença dos extratos de soja investigados, exceto na presença de 200 e 800 mg L⁻¹ FAPM onde a estabilização E_{CA} se deu em período de tempo maior, cerca de 4000 s. Para o ensaio em branco, o E_{CA} diminui nos primeiros 1000 s provavelmente devido ao processo de dissolução do filme de óxido formado e ao ataque na superfície do aço carbono 1020, estabilizando-se em aproximadamente -500 mV SCE. A adição de EA, FAPM, EAPI e FBPM no meio corrosivo muda o comportamento E_{CA} onde um aumento de potencial nos primeiros segundos de imersão foi observado com a estabilização para valores positivos em comparação com o E_{CA} na solução em branco, indicando a formação de um filme protetor sobre a superfície do aço carbono 1020.

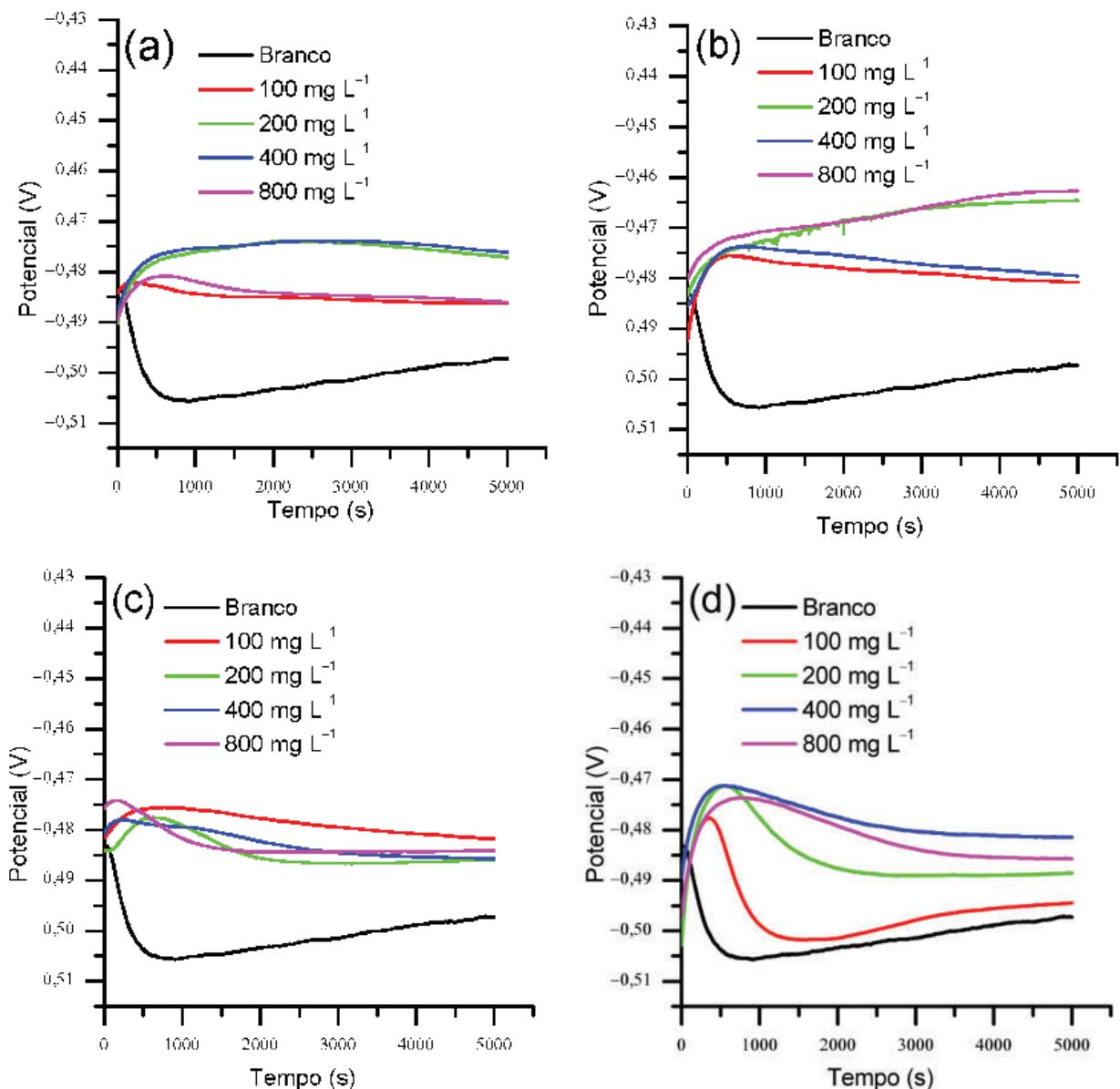


Figura 34: Potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono 1020 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e presença de EA (a), FAPM (b), EAPI (c) e FBPM (d). Fonte: produção do próprio autor.

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist para o aço carbono 1020 em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência Figura 35 (a) - (b) e presença de diferentes concentrações de EA, FAPM, EAPI e FBPM são mostrados na Figura 35 (c) - (f), respectivamente.

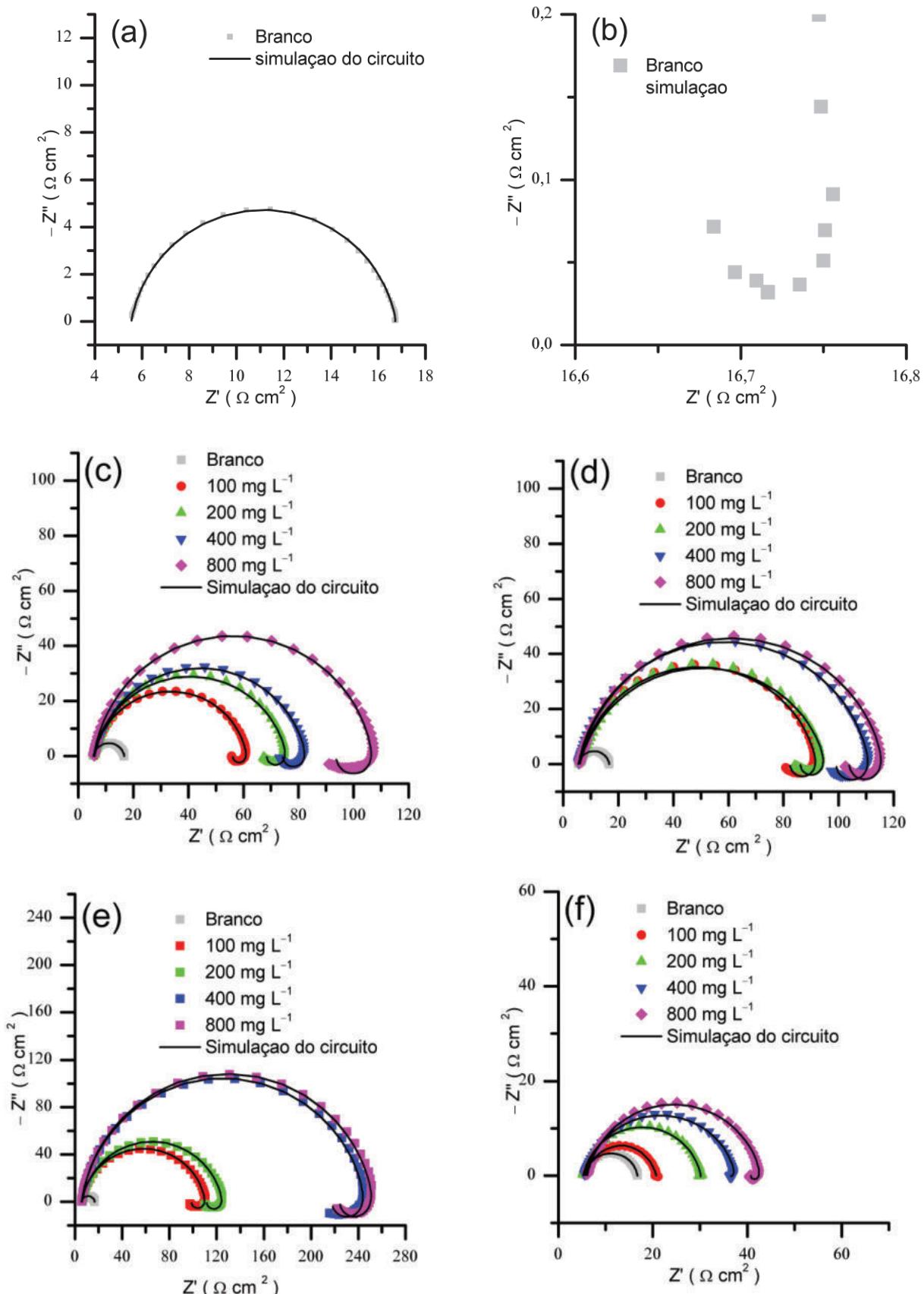
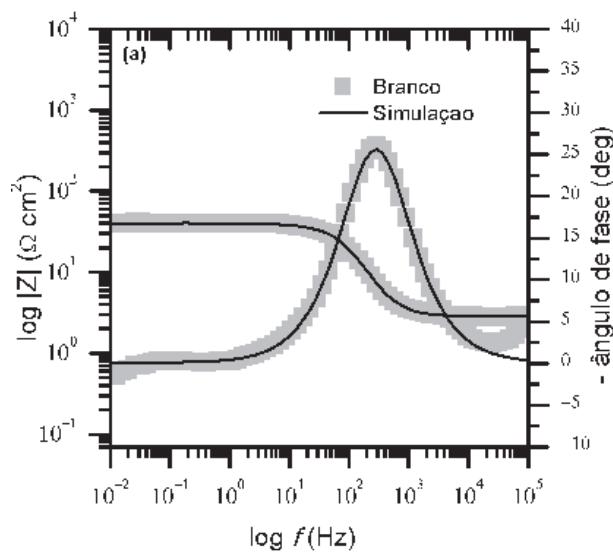


Figura 35: Diagramas de impedância eletroquímica na representação de Nyquist para o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência: Nyquist completo (a), Nyquist com a região do arco induutivo ampliada (b), e na presença: EA (c), FAPM (d), EAPI (e) e FBPM (f) em várias concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} . Fonte: produção do próprio autor.

No ensaio em branco, Figura 35 (a), é observado um arco capacitivo deformado em altas freqüências seguido por um pequeno arco indutivo na faixa de mais baixas frequências [9], [28]. A depressão do arco capacitivo é característica de eletrodos sólidos, de acordo com a literatura [3], [98]. Na Figura 35 (b) é mostrado a imagem ampliada da região de baixa frequência do ensaio na ausência de inibidor. Este comportamento é também visto na presença dos inibidores (Figura 35 (c) – (f)), indicando que o mecanismo de corrosão eletroquímica do aço carbono 1020 em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ não foi alterado pela adição dos inibidores EA, FAPM, EAPI e FBPM. De acordo com a literatura [9], [28], o arco capacitivo na faixa de alta frequência está geralmente relacionado à relaxação da dupla camada e à transferência de carga do processo de corrosão [99]. No entanto, observa-se que o diâmetro do arco capacitivo torna-se maior nos ensaios na presença dos inibidores, e aumenta com o aumento das concentrações dos inibidores, indicando que os componentes dos extratos estão adsorvidos na superfície do aço carbono 1020 [28]. Além disso, os valores do ângulo de fase (ϕ) e a magnitude do módulo de impedância ($|Z|$) (ver Figura 36) aumentam significativamente com o aumento da concentração dos inibidores, indicando melhor proteção do inibidor em concentrações mais altas [99]. O arco indutivo observado em regiões de baixa frequência geralmente está relacionado ao processo de relaxação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo [9].



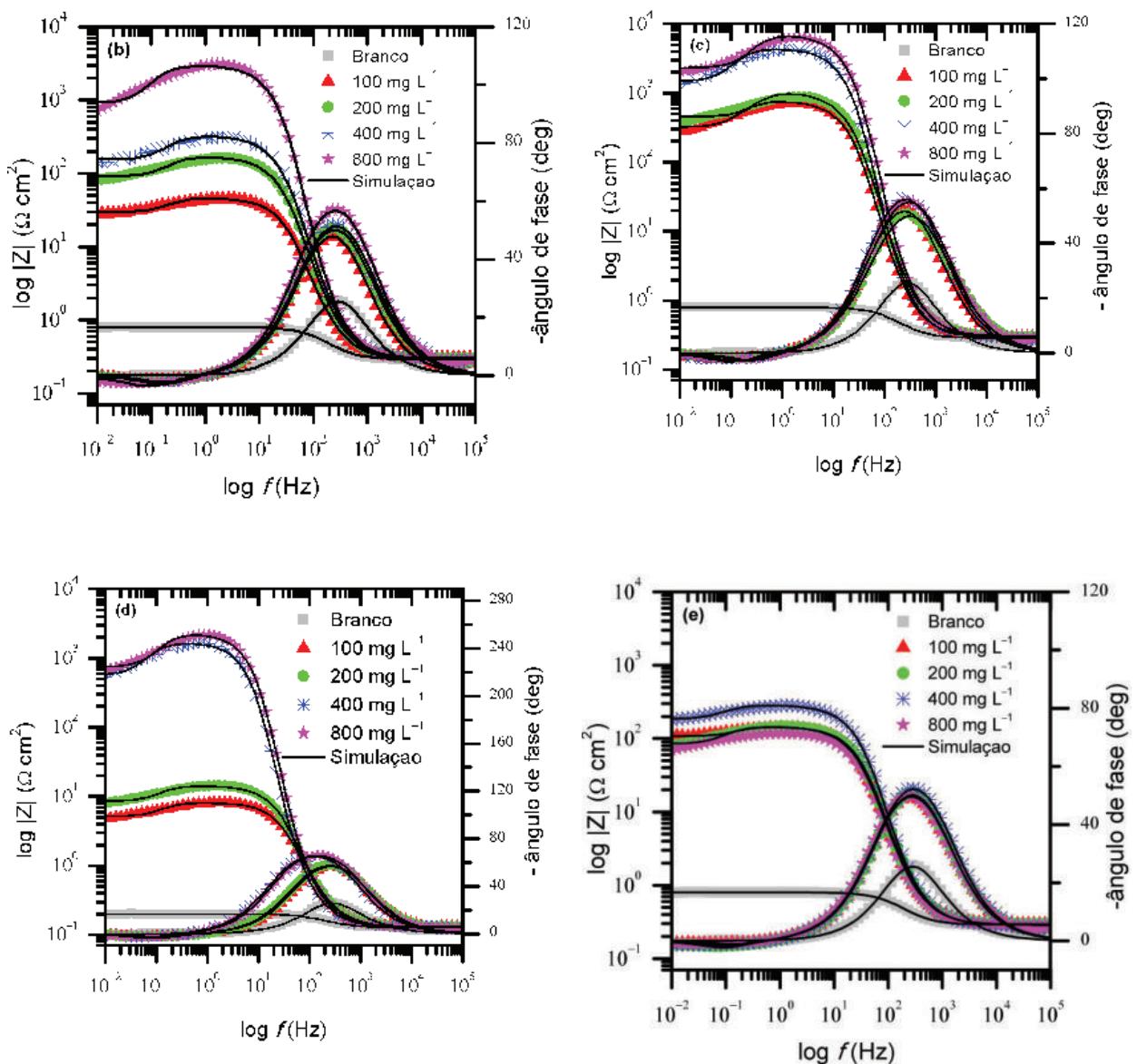


Figura 36: Diagramas de Bode para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência (a) e presença de diferentes concentrações dos extratos: EA (b), FAPM (c), EAPI (d) e FBPM (e). Fonte: produção do próprio autor.

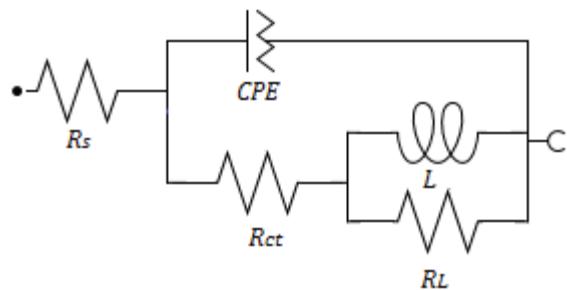


Figura 37: Circuito equivalente usado para ajustar os dados experimentais obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 na ausência e presença dos inibidores. Fonte: produção do próprio autor.

De acordo com as características dos diagramas de impedância eletroquímica (Figuras 35 e 36), o circuito equivalente mostrado na Figura 37 foi empregado para determinar os parâmetros de impedância através do software Nova 2.1.4. Outros trabalhos na literatura apresentam este circuito equivalente para o sistema aço carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ [28].

No circuito equivalente usado: R_s representa a resistência ôhmica da solução, R_{ct} a resistência de transferência de carga, L a indutância, R_L a resistência indutiva, CPE é o elemento de fase constante. Como o valor da capacitância de camada dupla (C_{DCE}) é afetado pela heterogeneidade da superfície, o elemento de fase constante, CPE , foi introduzido no circuito em vez de um puro capacitor de dupla camada para dar um ajuste mais preciso [98].

A impedância do CPE é expressa pela equação 26 [21], [94]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (26)$$

onde Y_0 é a magnitude do CPE e n é o expoente do CPE o qual está frequentemente associado à dispersão de frequência como resultado da heterogeneidade e rugosidade da superfície do sólido [3], podendo variar de 0 a 1 de acordo com o sistema [21]. A capacitância de dupla camada elétrica, C_{DCE} , para um circuito incluindo um CPE foi calculado através da equação 27 [36]:

$$C_{DCE} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (27)$$

Onde $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, e f_{max} é a frequência em que o componente imaginário da impedância é máximo.

Os parâmetros de impedância como R_s , R_{ct} , Y_0 , n , L , R_L , C_{DCE} e os valores de eficiência de inibição (EI) calculados foram obtidos a partir do ajuste dos resultados experimentais de EIE ao circuito equivalente proposto na Figura 37. A Tabela 11 resume os dados de impedância dos experimentos de EIE realizados tanto na ausência quanto na presença dos inibidores. Ao analisar os resultados relatados na Tabela 11 pode-se notar que os valores R_{ct} aumentaram e os valores C_{DCE} diminuíram com o aumento da concentração de todos os inibidores. A diminuição da C_{DCE} na presença dos extratos pode ser causada por uma redução na constante dielétrica local e/ou da área da superfície do metal exposta e/ou por um aumento na espessura da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}), de acordo com a literatura [24]. Esses resultados mostram que os extratos adicionados modificaram a estrutura elétrica da C_{DCE} e pode ser atribuída à adsorção de moléculas presentes em EA, FAPM, EAPI e FBPM sobre a superfície metálica. Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma camada protetora que pode diminuir a área de contato entre o metal e a solução, reduzindo a transferência de carga. Ao analisar os resultados relatados na Tabela

11, pode-se notar que os valores de R_{ct} obtidos na presença de inibidor, em relação ao branco, mostraram uma boa eficiência de inibição geral, que atingiu valores maiores que 79% em todos os casos. É importante notar que os valores de EI obtidos com EAPI foram maiores que EA, FAPM, FBPM. Uma vez que o EAPI é composto principalmente de proteínas, há indícios de que as moléculas responsáveis pela ação inibitória no EA e FAPM são as proteínas.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹.

	[Inib.] ⁽¹⁾	$f_{max}^{(2)}$	X^2 ⁽³⁾	n ⁽⁴⁾	Y_0 ⁽⁵⁾	C_{dce} ⁽⁶⁾	R_s ⁽⁷⁾	R_{ct} ⁽⁸⁾	R_L ⁽⁹⁾	L ⁽¹⁰⁾	$EI^{(11)} \pm DP_{EI}^{(12)}$
	(mg L ⁻¹)	(Hz)			($\mu S s^n cm^{-2}$)	($\mu F cm^{-2}$)		(Ωcm^2)		(H cm ²)	(%)
Branco	0	144	0,0199	0,891	197	93,8	5,54	11,3	0,0319	0,0149	-
	EA ⁽¹³⁾	100	56,7	0,0271	0,897	86,0	47,0	6,04	55,0	5,18	4,08
		200	56,7	0,0337	0,881	78,8	39,2	5,84	69,5	7,15	5,41
		400	56,7	0,0324	0,882	70,2	35,1	5,86	76,4	8,53	6,90
		800	56,7	0,0313	0,907	52,6	30,5	5,67	101,6	13,2	21,5
FAPM ⁽¹⁴⁾	100	56,7	0,0374	0,875	71,5	34,3	6,12	85,6	9,82	10,3	86,8 ± 1,3
		200	71,6	0,0442	0,842	73,6	28,0	6,04	88,0	9,51	4,92
		400	44,9	0,0285	0,890	57,6	31,0	5,63	105,1	12,2	17,3
		800	56,7	0,0223	0,880	51,2	25,3	6,02	109,7	12,6	8,14
	EAPI ⁽¹⁵⁾	100	56,7	0,0211	0,904	51,2	29,1	5,81	104,5	11,8	14,8
FBPM ⁽¹⁶⁾	200	44,9	0,0242	0,900	51,6	29,4	5,97	118,2	13,3	18,0	90,5 ± 0,1
		400	14,0	0,0199	0,911	63,9	42,9	5,72	239,7	28,2	69,4
		800	17,6	0,0192	0,914	53,5	35,7	5,60	246,3	28,9	43,0
	100	114	0,0203	0,872	227	97,8	5,66	15,2	0,258	0,0239	25,7 ± 2,7
		200	90,5	0,0156	0,867	173	74,4	5,20	25,3	0,643	0,068
		400	90,5	0,0182	0,855	151	60,2	5,58	31,6	1,15	0,194
		800	71,6	0,0214	0,872	127	58,1	6,10	36,5	2,15	0,822
											69,1 ± 2,0

⁽¹⁾ [Inib.] = concentração do inibidor. ⁽²⁾ f_{max} = frequência máxima. ⁽³⁾ X^2 = Qui-quadrado. ⁽⁴⁾ n = expoente do CPE. ⁽⁵⁾ Y_0 = magnitude do CPE. ⁽⁶⁾ C_{dce} = capacidade da dupla camada elétrica. ⁽⁷⁾ R_s = resistência ôhmica da solução. ⁽⁸⁾ R_{ct} = resistência de transferência de carga. ⁽⁹⁾ R_L = resistência indutiva. ⁽¹⁰⁾ L = indutância. ⁽¹¹⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽¹²⁾ DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽¹³⁾ EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽¹⁴⁾ FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽¹⁵⁾ EAPI = Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽¹⁶⁾ FBPM = Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Considerando o teste da ANOVA: fator único no Microsoft Excel para as amostras de EA, FAPM, EAPI e FBPM individualmente com base nos dados de eficiências de inibição experimentais em função da concentração, Tabela 12, observou-se que:

- $F_{calulado} > F_{crítico}$ ($47,7514 > 7,5909$) para o EA;
- $F_{calulado} < F_{crítico}$ ($1,7040 < 7,5909$) para o FAPM;
- $F_{calulado} > F_{crítico}$ ($98,3940 > 7,5909$) para o EAPI;
- $F_{calulado} > F_{crítico}$ ($170,0019 > 7,5909$) para o FBPM;

A partir dos resultados da ANOVA é possível afirmar que a hipótese nula é aceita para a amostra de FAPM, ou seja, não há alteração significativa nos valores de EI , em função das concentrações estudadas. Enquanto, para as amostras EA, EAPI e FBPM, a hipótese nula é

rejeitada e as diferenças na eficiência de inibição são estatisticamente significantes nas concentrações estudadas.

Tabela 12: Valores de eficiência de inibição do ensaio de impedância eletroquímica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} .

	Inibidores (mg L^{-1})	EI ⁽¹⁾ (%)	EI média \pm DP ⁽²⁾ _{EI} (%)
EA ⁽³⁾	100	79,5 78,9 79,0	$79,1 \pm 0,3$
	200	83,8 83,8 81,2 84,5	
	400	85,2 86,1	
	800	87,8 87,5 88,9	$88,1 \pm 0,7$
	100	86,9 86,8 84,6	
	200	87,2 87,7 87,0	
	400	89,3 88,1 85,5	
	800	89,7 88,3 87,5	
FAPM ⁽⁴⁾	100	88,8 89,2 90,5	$89,5 \pm 0,9$
	200	90,3 90,5 90,4	
	400	94,5 95,3 94,4	
	800	95,1 95,4 95,1	$95,2 \pm 0,2$
	100	25,7 31,1 27,8	
	200	55,4 59,1 61,0	
	400	64,4 65,0 61,3	
	800	69,1 66,5 70,4	
EAPI ⁽⁵⁾	100	28,2 \pm 2,7	
	200	58,5 \pm 2,8	
	400	63,6 \pm 2,0	
	800	68,7 \pm 2,0	
	100	86,1 \pm 1,3	
	200	87,3 \pm 0,4	
	400	87,6 \pm 1,9	
	800	88,5 \pm 1,1	
FBPM ⁽⁶⁾	100	28,2 \pm 2,7	
	200	58,5 \pm 2,8	
	400	63,6 \pm 2,0	
	800	68,7 \pm 2,0	
	100	79,1 \pm 0,3	
	200	82,9 \pm 1,5	
	400	85,3 \pm 0,8	
	800	88,1 \pm 0,7	

⁽¹⁾EI = Eficiência de inibição. ⁽²⁾DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽⁵⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁶⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Para determinar as semelhanças e diferenças entre as condições investigadas foi realizado o teste de Tukey para as amostras de EA, EAPI e FBPM, Tabela 13. Nas amostras de EA e FBPM observa-se semelhança nas concentrações de 200 e 400 mg L⁻¹; e 400 e 800 mg L⁻¹, enquanto a concentração de 100 mg L⁻¹ difere das demais concentrações. Na amostra de EAPI observa-se semelhança entre 100 e 200 mg L⁻¹; e 400 e 800 mg L⁻¹.

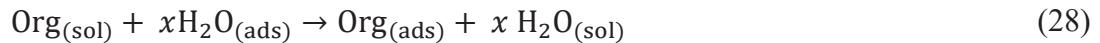
Tabela 13: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de impedância eletroquímica dos extratos EA, EAPI e FBPM.

Inibidor	Concentração (mg L ⁻¹)	méd ⁽¹⁾ 1 – méd 2	D.M.S. ⁽²⁾	Conclusão	Tukey
EA ⁽³⁾	100 - 200	3,7968	3,4015	diferença	Aceita H ₁
	100 - 400	6,1704	3,4015	diferença	Aceita H ₁
	100 - 800	8,9491	3,4015	diferença	Aceita H ₁
	200 - 400	2,3736	3,4015	semelhança	Aceita H ₀
	200 - 800	5,1523	3,4015	diferença	Aceita H ₁
	400 - 800	2,7786	3,4015	semelhança	Aceita H ₀
EAPI ⁽⁴⁾	100 - 200	0,8915	1,8316	semelhança	Aceita H ₀
	100 - 400	5,2335	1,8316	diferença	Aceita H ₁
	100 - 800	5,7084	1,8316	diferença	Aceita H ₁
	200 - 400	4,3420	1,8316	diferença	Aceita H ₁
	200 - 800	4,8168	1,8316	diferença	Aceita H ₁
	400 - 800	0,4748	1,8316	semelhança	Aceita H ₀
FBPM ⁽⁵⁾	100 – 200	30,340	8,6439	diferença	Aceita H ₁
	100 – 400	35,387	8,6439	diferença	Aceita H ₁
	100 – 800	40,477	8,6439	diferença	Aceita H ₁
	200 – 400	5,0477	8,6439	semelhança	Aceita H ₀
	200 – 800	10,137	8,6439	diferença	Aceita H ₁
	400 – 800	5,0892	8,6439	semelhança	Aceita H ₀

⁽¹⁾méd = média. ⁽²⁾D.M.S.= diferença mínima significativa. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁵⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

O comportamento adsorptivo das moléculas do inibidor na superfície do aço carbono 1020 durante o processo de corrosão é estudada por meio de isotermas de adsorção [3], [21]. As moléculas de solvente também são adsorvidas na interface metal / solução durante a inibição da corrosão do metal. Assim, a adsorção das moléculas orgânicas presentes nos extratos em solução ácida pode ser considerada como um processo de substituição entre os compostos orgânicos na fase aquosa [Org_(sol)] e as moléculas de água presentes na superfície do metal [H₂O_(ads)], de acordo com o modelo de Bockris-Devanathan-Müller [3], [21], conforme mostrado através da equação 28:



onde x é o número de moléculas de água substituídas por uma molécula orgânica inibidora. As moléculas orgânicas podem ser adsorvidas na superfície metálica por diferentes formas de interação [21]:

As moléculas orgânicas podem ser adsorvidas sobre a superfície metálica por diferentes formas de interação:

- (i) interação eletrostática entre as moléculas carregadas e a superfície metálica carregada;
- (ii) interação entre pares de elétrons não compartilhados e o metal;
- (iii) interação dos elétrons pi com o metal;
- (iv) a combinação das formas (i) e (iii).

Os resultados experimentais foram ajustados para diferentes isotermas de adsorção (Langmuir, Temkin, Flory – Huggins e El-Awady) de acordo com as seguintes Eq.s (29) – (32):

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (29)$$

$$\text{Temkin} \quad \theta = \left(\frac{-2.303}{2^a} \right) \log K + \left(\frac{-2.303}{2^a} \right) \log C \quad (30)$$

$$\text{Flory-Huggins} \quad \log \left(\frac{\theta}{C} \right) = \log K + x \log(1 - \theta) \quad (31)$$

$$\text{El-Awady} \quad \log \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \log K + y \log C \quad (32)$$

onde:

C é a concentração do inibidor;

θ é o grau de recobrimento;

a é o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas;

x é o número de moléculas de água adsorvidas substituídas por moléculas de inibidor;

y é o número de moléculas do inibidor adsorvidas em um sítio ativo e;

K é a constante de equilíbrio de adsorção.

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos, locais com energia equivalente para moléculas adsorvidas, onde a adsorção ocorre em uma monocamada na superfície do adsorvente e cada local sendo responsável pela adsorção de apenas uma única molécula. Esta teoria considera a ausência de forças de interação entre as moléculas

adsorvidas [21], [100]. A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento devido a interações entre as moléculas adsorvidas ($a>0$, atração; $a<0$, repulsão) [21]. A isoterma de Flory-Huggins, quando $x> 1$, indica que mais de uma molécula de H_2O_{ads} é substituída por uma molécula orgânica [21], [35], [36]. A isoterma El-Awady considera que um sítio ativo pode ser ocupado por mais de uma molécula de inibidor ou que uma única molécula de inibidor pode adsorver em mais de um sítio ativo (parâmetro y). $y<1$ mostra que uma única molécula envolvida no processo de adsorção foi adsorvida em mais de um sítio ativo, isto é, y é o número de moléculas inibidoras que ocupam um sítio ativo na superfície do metal. Valores de $(1 / y) < 1$ sugerem adsorção em multicamadas [21], [36].

A eficiência da inibição é diretamente proporcional à fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas (θ) que foram obtidas usando os dados de R_{ct} obtidos dos diagramas de impedância eletroquímica de acordo com a equação $\theta = EI\% / 100$ (consulte a Eq. (23)).

A Tabela 14 exibe os dados das equações da reta obtidas pelo ajuste linear dos gráficos lineares das isotermas de Langmuir (C/θ vs. C), Temkin (θ vs. $\log C$), Flory Huggins ($\log(\theta/C)$ vs. $\log(1-\theta)$) e El Awady($\log(\theta/(1-\theta))$ vs. $\log C$).

Tabela 14: Dados das equações das retas obtidos por ajuste linear para as isotermas Langmuir, Temkin, Flory-Huggins e El-Awady.

Amostras	Langmuir	Temkin	Flory-Huggins	El-Awady
	Equação de reta; R^2 ⁽¹⁾			
EA ⁽²⁾	$y=1,105x + 18,77$ $R^2 = 0,999$	$y=0,098x + 0,601$ $R^2 = 0,970$	$y=3,290x + 0,161$ $R^2 = 0,968$	$y=0,330x - 0,067$ $R^2 = 0,972$
FAPM ⁽³⁾	$y=1,107x + 5,677$ $R^2 = 0,999$	$y=0,0349x + 0,797$ $R^2 = 0,899$	$y=6,800x + 3,841$ $R^2 = 0,897$	$y=0,147x + 0,518$ $R^2 = 0,900$
EAPI ⁽⁴⁾	$y=1,034x + 9,959$ $R^2 = 0,999$	$y=0,077x + 0,735$ $R^2 = 0,880$	$y=1,763x - 0,433$ $R^2 = 0,857$	$y=0,507x - 0,114$ $R^2 = 0,867$
FBPM ⁽⁵⁾	$y = 1,1735x + 192,17$ $R^2 = 0,968$	$y = 0,4624x - 0,5971$ $R^2 = 0,850$	$y = 1,0695x - 2,3665$ $R^2 = 0,588$	$y = 0,862x - 2,0533$ $R^2 = 0,851$

⁽¹⁾ R^2 = coeficiente de determinação. ⁽²⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽³⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽⁴⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁵⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Em estudos sobre inibidores de corrosão a correlação aceitável dos coeficientes geralmente é entre 0,99 e 0,60 [21]. A Tabela 14 mostra que todas as isotermas apresentam linearidade aceitável e bons valores de coeficientes de correlação, mas a isoterma de Langmuir, Figura 38, apresenta valores mais elevados, chegando a 0,999 para o EA, FAPM e EAPI e 0,968 para FBPM.

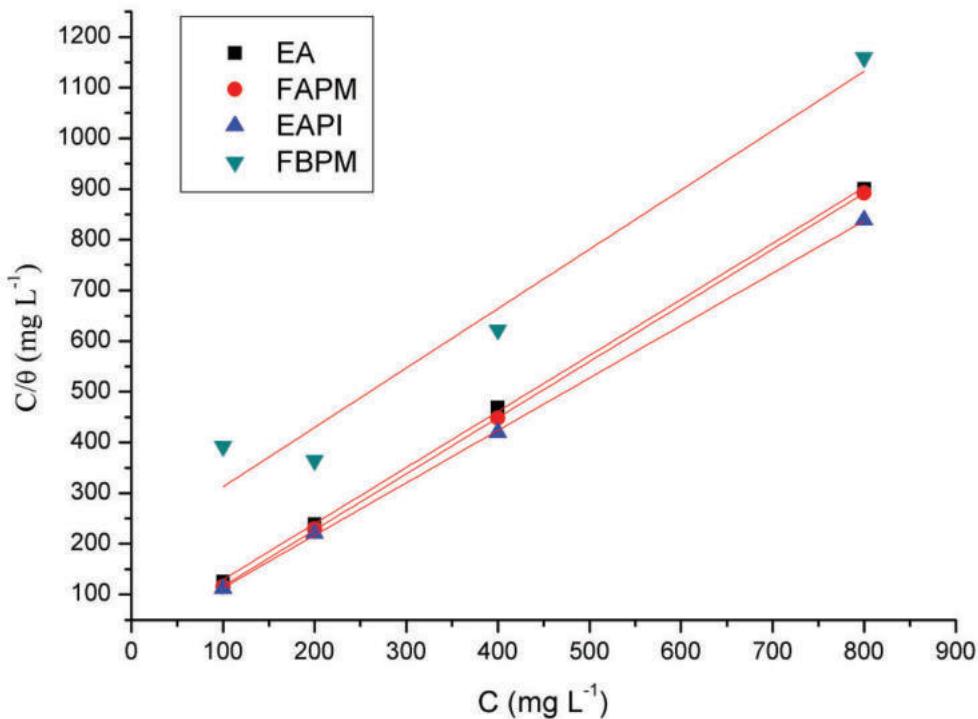


Figura 38: Isoterma de adsorção de Langmuir dos extratos: EA, FAPM, FBPM e EAPI sobre o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Fonte: Produção do próprio autor.

No entanto, o coeficiente angular obtido para a isoterma de Langmuir foi maior que um, o que indica um desvio da idealidade, que poderia ser explicado pela existência de interações entre as moléculas adsorvidas e/ou o número de moléculas que ocupam um sítio ativo não ser a unidade [21].

Os parâmetros de adsorção obtidos são registrados na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros de adsorção obtidos por meio das equações da reta ajustadas: K_{ads} , a , x , y das isotermas estudadas.

Amostras	Langmuir	Temkin		Flory–Huggins		El-Awady		
	$K_{\text{ads}}^{(1)}$	K_{ads}	$a^{(2)}$	K_{ads}	$x^{(3)}$	K_{ads}	$y^{(4)}$	$1/y$
EA ⁽⁵⁾	0,0533	$1,36 \times 10^6$	-11,7	1,45	3,29	0,857	0,330	3,03
FAPM ⁽⁶⁾	0,176	$7,19 \times 10^{22}$	-33,0	$6,93 \times 10^3$	6,80	3,30	0,147	6,80
EAPI ⁽⁷⁾	0,100	$3,51 \times 10^9$	-15,0	0,37	1,763	0,769	0,507	1,97
FBPM ⁽⁸⁾	0,0052	$1,96 \times 10^1$	-2,5	0,0043	1,069	0,009	0,862	1,16

⁽¹⁾ K_{ads} =constante de equilíbrio de adsorção. ⁽²⁾ a = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. ⁽³⁾ x =número de moléculas de água adsorvidas substituídas por moléculas de inibidor. ⁽⁴⁾ y = número de moléculas do inibidor adsorvidas em um sítio ativo. ⁽⁵⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁶⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

⁽⁷⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁸⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Na Tabela 15, os valores do parâmetro atrativo (a) são negativos em todos os casos, indicando repulsão entre as moléculas do inibidor adsorvido. A proteína da soja apresenta cargas positivas abaixo do ponto isoelétrico (faixa de pH de 4,0 a 5,0) e negativas acima deste ponto [101]. Assim, na solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, as moléculas de proteína de soja são espécies carregadas positivamente, o que pode explicar a força repulsiva entre as moléculas adsorvidas. Os valores de y obtidos foram menores que a unidade, indicando que cada molécula inibidora interage com mais de um sítio ativo na superfície do metal. A isoterma El-Awady mostra valores de $(1 / y) > 1$, o que torna plausível a formação de monocamada entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal. Para a isoterma de Flory-Huggins, os valores do parâmetro x são maiores do que um. Isso indica que as espécies adsorvidas de extratos de soja são volumosas, uma vez que podem deslocar mais de uma molécula de água do aço carbono 1020 superfície. K_{ads} representa a força entre o adsorbato e adsorvente. As constantes de equilíbrio de adsorção para a isoterma de Langmuir, a 25 °C, obtidos da Tabela 15, foram 0,0533; 0,176; 0,100 e 0,0052 para EA, FAPM, EAPI e FBPM respectivamente.

O uso da membrana de 3 kDa enriquece o FAPM em macromoléculas e elimina as moléculas menores. Com um menor número de moléculas de baixo peso molecular na amostra, sugere-se que as moléculas de proteína podem ser responsáveis pela ação inibitória da FAPM. Os estudos de perda de massa com variação de temperatura mostraram que os extratos EA e FAPM sofrem uma pequena diminuição da energia de ativação aparente do processo corrosivo do aço carbono. Neste caso, as moléculas inibidoras da corrosão presentes nos extratos inibem o processo de corrosivo por adsorção química nos sítios ativos na superfície do aço carbono. Os resultados de XPS corroboram esta hipótese.

Outros experimentos eletroquímicos padronizando a concentração dos extratos em função do teor de proteínas de cada amostra foi realizado. Os experimentos foram realizados na concentração de 100 mg L⁻¹ em proteínas para cada extrato: EA, FAPM, EAPI e FBPM para avaliar a influência das proteínas no efeito inibitório de cada extrato.

As respostas eletroquímicas dessas amostras podem ser vistas na Figura 39 através do gráfico E_{CA} vs. tempo registrado na ausência e na presença dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L⁻¹ em proteínas. Pode-se observar que valores estáveis de E_{CA} foram atingidos após aproximadamente 3000 s de imersão na ausência e na presença dos extratos de soja investigados. Para o ensaio em branco, o E_{CA} diminui em torno de 1000 s devido ao processo de dissolução do filme de óxido formado e ao ataque na superfície do corpo de prova, estabilizando-se em aproximadamente -500 mV/ECS. As adições dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM, em função do teor de proteínas no meio corrosivo, mudam o comportamento E_{CA} onde um aumento

de potencial em torno de 500 s de imersão foi observado com a estabilização para valores positivos em comparação com o E_{CA} na solução em branco, indicando a formação de uma película protetora sobre a superfície do corpo de prova. Destaca-se que o perfil gráfico é semelhante entre os extratos analisados, quando comparamos amostras com a mesma quantidade de proteína, demonstrando a influência das proteínas no sistema.

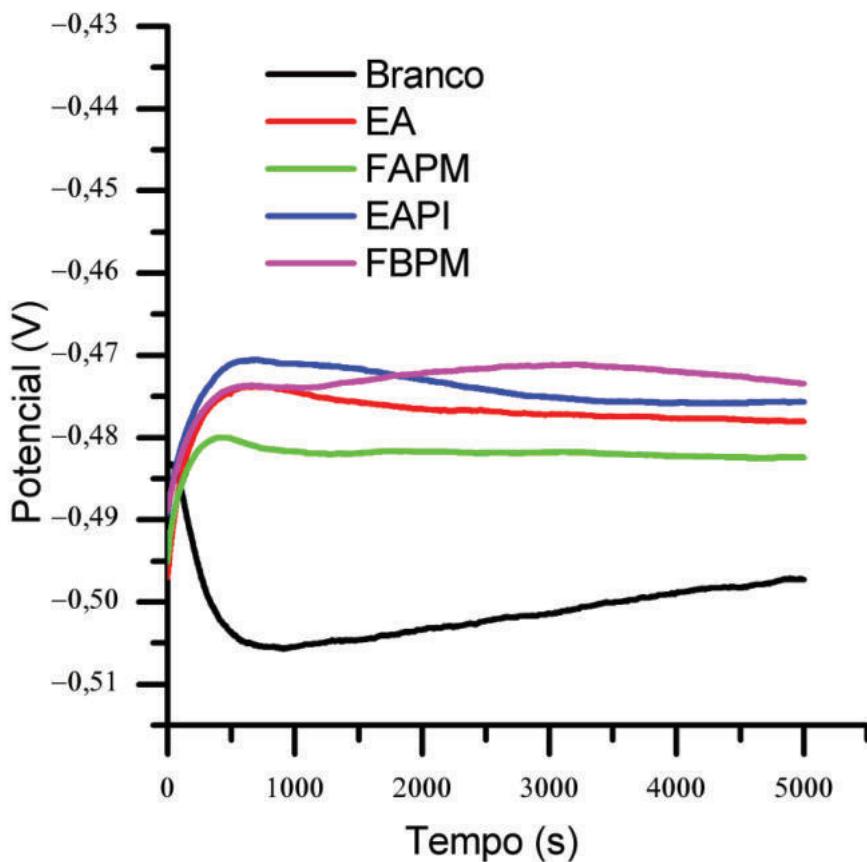


Figura 39: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para aço carbono 1020 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de 100 mg L^{-1} em proteínas dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM. Fonte: produção do próprio autor.

Pode ser visto na Figura 40 os diagramas de Nyquist (a) e os de Bode (b) registrados na ausência e na presença dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas. É observado um arco capacitivo deformado em altas freqüências seguido por um pequeno arco indutivo na faixa de baixa freqüência no ensaio em branco e na presença dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM (ver Fig. 40 (a)), indicando que o mecanismo de corrosão eletroquímica não foi alterado pela adição dos inibidores. Observa-se que o diâmetro do arco capacitivo torna-se bem maior na presença dos inibidores e que o diâmetro deste arco na presença dos inibidores é bem próximo quando as amostras apresentam o mesmo teor de proteínas, indicando as proteínas

como as espécies responsáveis pelo efeito inibitório dos extratos da soja. Os valores do ângulo de fase e magnitude da impedância ($|Z|$) (ver Fig. 40 (b)) dos ensaios na presença dos inibidores aumenta significativamente em comparação com o ensaio na ausência dos inibidores, indicando que a concentração de proteínas nas amostras melhora a proteção do inibidor. O circuito equivalente mostrado na Figura 37 também foi empregado para ajustar os parâmetros de impedância nos ensaios em função do teor de proteína das amostras através do software Nova 2.1.4.

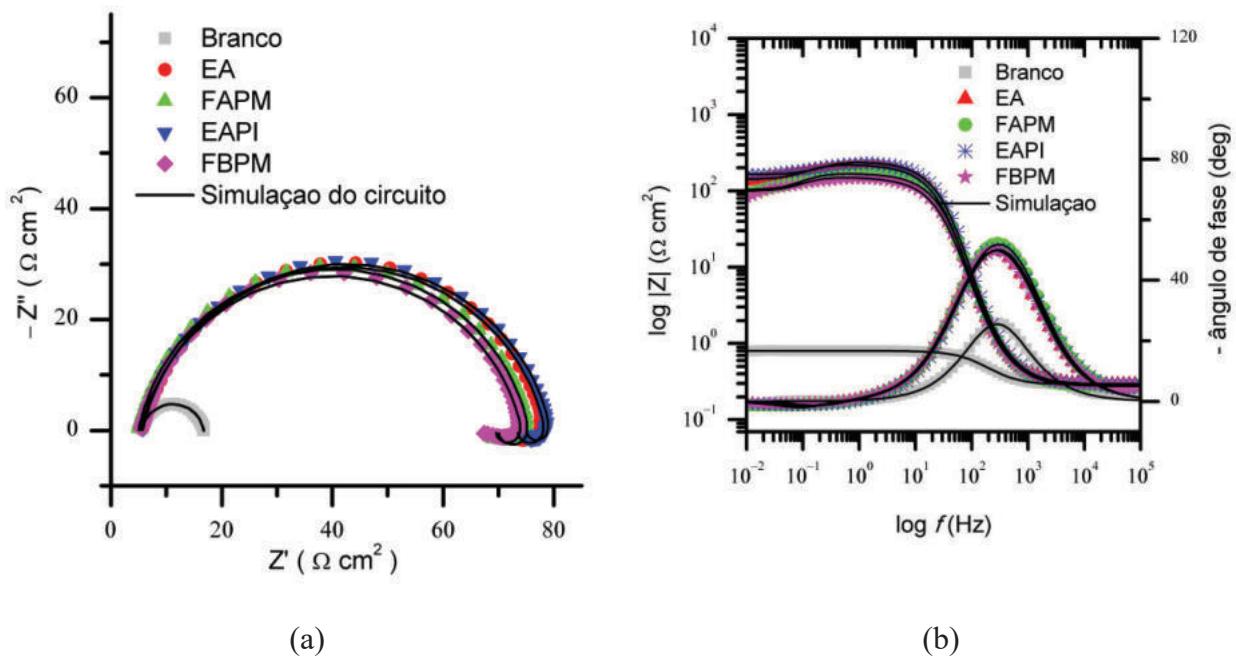


Figura 40: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (a) e o diagrama de Bode (b) para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas. Fonte: produção do próprio autor.

Os diagramas de Bode para os extratos de EA, FAPM, EAPI e FBPM com as mesmas concentrações em proteínas, 100 mg L^{-1} , são mostrados na Figura 40 (b). Na Fig. 40 (b) é possível ver o mesmo comportamento para todos os extratos, mostrando mais uma vez que as proteínas são provavelmente a espécies responsáveis pela ação inibidora dos extratos estudados.

A Tabela 16 resume os dados de impedância dos experimentos EIE realizados tanto na ausência quanto na presença dos inibidores na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas. Observa-se uma diminuição da C_{DCE} na presença dos extratos e um aumento da R_{ct} dos extratos em relação ao ensaio em branco. Pode-se notar que os valores de R_{ct} obtidos na presença do inibidor, em relação ao branco, mostraram uma boa eficiência de inibição geral atingindo valores em torno de 84% em todos os casos, indicando que as proteínas são as prováveis responsáveis pelo bom efeito inibitório dos extratos EA, FAPM, FBPM e EAPI.

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.

	[Ptn.] ⁽¹⁾ (mg L^{-1})	$f_{\max}^{(2)}$ (Hz)	X^2 ⁽³⁾	n ⁽⁴⁾	Y_0 ⁽⁵⁾ ($\mu \text{S s}^n \text{cm}^{-2}$)	C_{dce} ⁽⁶⁾ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_s ⁽⁷⁾ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ⁽⁸⁾ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_L ⁽⁹⁾ (H cm^2)	L ⁽¹⁰⁾ (H cm^2)	$EI^{(11)} \pm$ $DP^{(12)}_{EI}$ (%)
Branco	0	144	0,0199	0,891	197	93,8	5,54	11,3	0,0319	0,0149	-
EA ⁽¹³⁾	100	56,7	0,0264	0,866	80,2	36,5	5,68	72,7	5,08	7,30	$84,5 \pm 0,5$
FAPM ⁽¹⁴⁾	100	71,6	0,0212	0,878	72,4	34,4	5,00	70,3	5,54	8,99	$84,1 \pm 0,5$
EAPI ⁽¹⁵⁾	100	71,6	0,0200	0,869	72,1	32,4	5,75	72,7	4,43	3,28	$84,5 \pm 0,4$
FBPM ⁽¹⁶⁾	100	56,7	0,0232	0,866	83,5	38,0	5,46	68,6	4,75	7,97	$83,5 \pm 1,9$

⁽¹⁾ [Ptn.]=concentração em proteína. ⁽²⁾ f_{\max} =frequência máxima. ⁽³⁾ X^2 =Qui-quadrado. ⁽⁴⁾ n = expoente do CPE. ⁽⁵⁾ Y_0 = magnitude do CPE. ⁽⁶⁾ C_{dce} =capacitância da dupla camada elétrica. ⁽⁷⁾ R_s =resistência ôhmica da solução. ⁽⁸⁾ R_{ct} =resistência de transferência de carga. ⁽⁹⁾ R_L = resistência indutiva. ⁽¹⁰⁾ L =indutância. ⁽¹¹⁾ EI =Eficiência de inibição. ⁽¹²⁾ DP_{EI} =Desvio Padrão. ⁽¹³⁾ EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽¹⁴⁾ FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽¹⁵⁾ EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽¹⁶⁾ FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Considerando o teste da ANOVA: fator único no Microsoft Excel para as amostras de EA, FAPM, EAPI e FBPM com base nos dados de eficiências de inibição experimentais em função da concentração, Tabela 17, observou-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ ($7,5373 < 7,5909$).

A partir dos resultados da ANOVA é possível afirmar que a hipótese nula é aceita para todas as amostras analisadas, ou seja, não há alteração significativa nos valores de EI , na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas das amostras investigadas.

Tabela 17: Valores de eficiência de inibição do ensaio de impedância eletroquímica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.

	Amostras (mg L^{-1})	Inibidor	$EI^{(1)}$ (%)	EI média $\pm DP^{(2)}_{EI}$ (%)
100	EA ⁽³⁾		83,4	
			84,5	$83,9 \pm 0,5$
			83,7	
	FAPM ⁽⁴⁾		83,8	
			83,0	$83,6 \pm 0,5$
			84,0	
	EAPI ⁽⁵⁾		85,2	
			85,1	$84,9 \pm 0,4$
			84,5	
	FBPM ⁽⁶⁾		83,0	
			82,3	$82,9 \pm 0,7$
			83,6	

⁽¹⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽²⁾ DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽³⁾ EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾ FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽⁵⁾ EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁶⁾ FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

5.2.3 Testes de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono 1020 na ausência e presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM a 25 °C, são mostrados na Figura 41 (a) - (d).

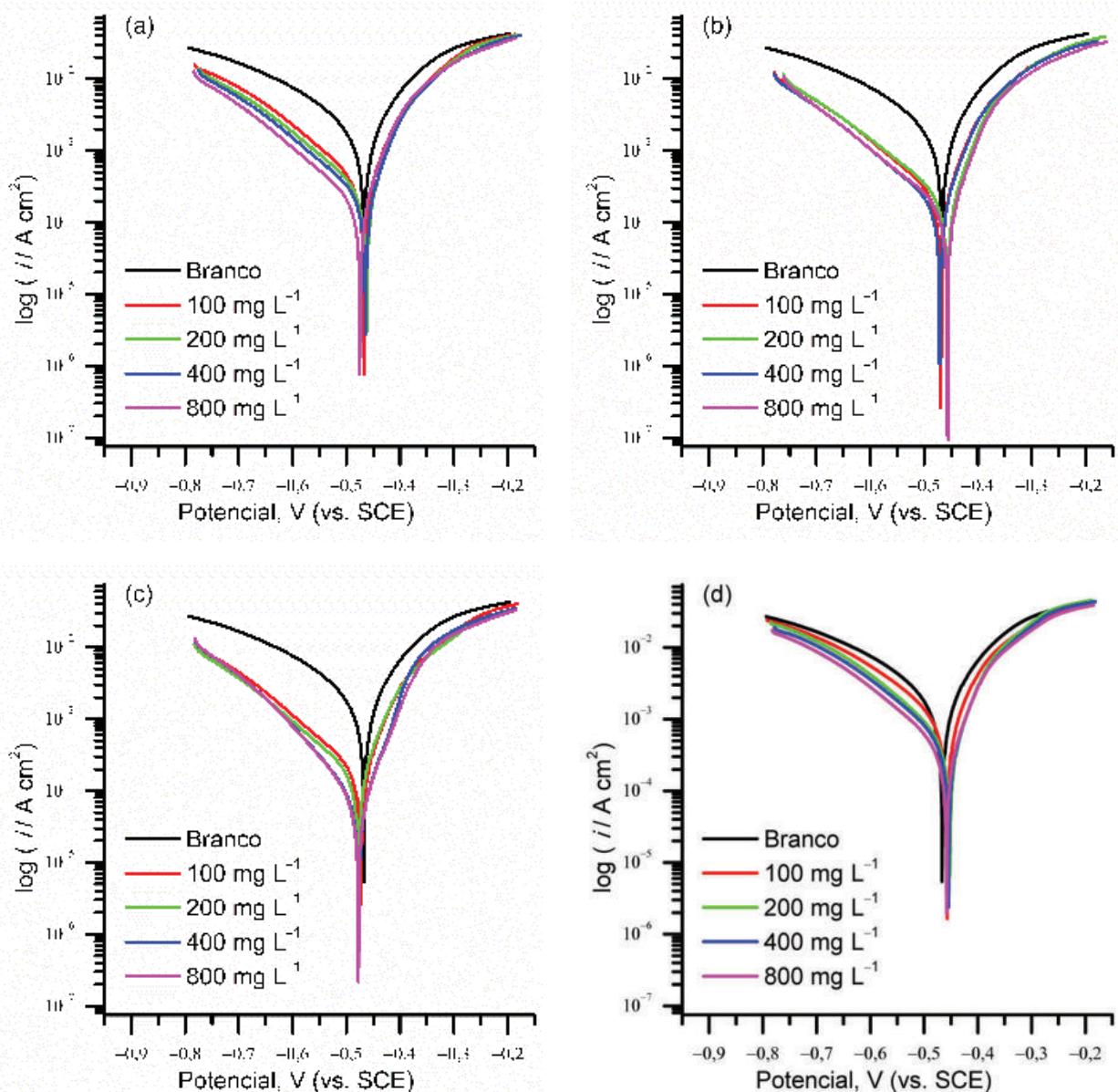


Figura 41: Curvas de polarização para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de EA (a), sua FAPM (b), EAPI (c) e FBPM (d) em várias concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹. Fonte: produção do próprio autor.

Na Figura 41 (a) – (d) são observados os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Na presença de todos os extratos houve uma diminuição nas densidades de corrente catódicas e anôdicas, no entanto nos extratos EA, FAPM, EAPI houve uma diminuição mais pronunciada no ramo catódico em todas as concentrações estudadas. Na presença do extrato FBPM a diminuição torna-se mais pronunciada no ramo catódico com o aumento da concentração do extrato. De acordo com a literatura, para um inibidor ser considerado anódico ou catódico é necessário que se tenha uma diferença de potencial de ± 85 mV em relação ao potencial da solução sem o inibidor [3].

Os parâmetros eletroquímicos como: potencial de circuito aberto (E_{CA}), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e as constantes de Tafel anôdicas (β_a) e catódicas (β_c), mostradas na Tabela 18, foram coletados a partir do método de extração das retas de Tafel.

Tabela 18: Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reta de Tafel para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas seguintes concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹.

Meio	[Inibidor] ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	$E_{ca}^{(2)}$ (mV/ECS)	$E_{corr}^{(3)}$ (mV/ECS)	$j_{corr}^{(4)}$ (mA cm ⁻²)	$-\beta_c^{(5)}$ (mV/dec)	$\beta_a^{(6)}$ (mV/dec)	$EI^{(7)} \pm$ DP ⁽⁸⁾ _{EI} (%)
Branco	0	-497	-472	1,195	139	97,9	-
EA ⁽⁹⁾	100	-486	-467	$3,07 \times 10^{-1}$	152	65,9	$74,3 \pm 0,6$
	200	-477	-458	$2,16 \times 10^{-1}$	154	50,5	$81,9 \pm 2,7$
	400	-476	-462	$1,97 \times 10^{-1}$	158	53,9	$83,5 \pm 1,5$
	800	-486	-477	$1,77 \times 10^{-1}$	158	60,6	$85,2 \pm 0,6$
FAPM ⁽¹⁰⁾	100	-481	-467	$2,01 \times 10^{-1}$	159	58,3	$83,2 \pm 0,9$
	200	-465	-453	$1,82 \times 10^{-1}$	162	54,1	$84,8 \pm 0,7$
	400	-480	-470	$1,54 \times 10^{-1}$	158	55,6	$87,2 \pm 1,4$
	800	-463	-453	$1,35 \times 10^{-1}$	169	52,4	$88,7 \pm 1,1$
EAPI ⁽¹¹⁾	100	-482	-475	$1,73 \times 10^{-1}$	155	62,2	$85,6 \pm 2,5$
	200	-486	-479	$1,44 \times 10^{-1}$	151	60,6	$87,9 \pm 0,3$
	400	-486	-468	$6,12 \times 10^{-2}$	119	45,0	$94,9 \pm 0,4$
	800	-484	-471	$6,23 \times 10^{-2}$	118	52,3	$94,8 \pm 0,3$
FBPM ⁽¹²⁾	100	-494	-450	$7,33 \times 10^{-1}$	166	64,6	$38,6 \pm 2,8$
	200	-489	-446	$4,17 \times 10^{-1}$	152	55,0	$65,1 \pm 0,8$
	400	-481	-449	$3,85 \times 10^{-1}$	153	58,1	$67,8 \pm 1,3$
	800	-486	-454	$3,29 \times 10^{-1}$	157	58,5	$72,4 \pm 0,4$

⁽¹⁾[Inibidor]=concentração do inibidor. ⁽²⁾ E_{CA} = potencial de circuito aberto. ⁽³⁾ E_{corr} = potencial de corrosão. ⁽⁴⁾ j_{corr} = densidade de corrente de corrosão. ⁽⁵⁾ β_c = constantes de Tafel catódicas. ⁽⁶⁾ β_a = constantes de Tafel anôdicas. ⁽⁷⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽⁸⁾DP_{EI}= Desvio Padrão. ⁽⁹⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽¹⁰⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽¹¹⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽¹²⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Da Tabela 18, podem ser observados, para todos os inibidores investigados, um deslocamento de E_{CA} para valores positivos com variação máxima de +40 mV, enquanto o E_{corr} alterado para valores mais negativos e positivos com máxima variação de 13 mV, indicando que

os extratos de soja funcionam como um inibidor de tipo misto. Esses resultados podem ser explicados pela adsorção de compostos orgânicos presentes nos extratos nos sítios ativos da superfície do eletrodo, o que também levou ao retardamento da dissolução metálica e da evolução do hidrogênio e, consequentemente, ao retardamento do processo de corrosão.

A eficiência de inibição calculada a partir dos valores de j_{corr} , Tabela 18, obtidos na ausência e presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM variaram de 74,3 a 85,2%, 83,2 a 88,7%, 85,6 a 94,8% e de 38,7 a 72,5%, respectivamente, em uma faixa de concentração de 100 a 800 mg L⁻¹. Novamente, os valores de EI obtidos com EAPI foram maiores do que EA, FAPM e FBPM indicando a importância das macromoléculas como as proteínas na ação inibitória dos extratos estudados para a corrosão ácida do aço carbono 1020.

Considerando o teste da ANOVA: fator único no Microsoft Excel para as amostras de EA, FAPM, EAPI e FBPM individualmente com base nos dados de eficiências de inibição experimentais em função da concentração, Tabela 19, observou-se que: $F_{calculado} > F_{crítico}$ ($25,1652 > 7,5909$) para o EA; $F_{calculado} < F_{crítico}$ ($7,4564 < 7,5909$) para o FAPM; $F_{calculado} > F_{crítico}$ ($31,5945 > 7,5909$) para o EAPI; $F_{calculado} > F_{crítico}$ ($316,8504 > 7,5909$) para o FBPM.

A partir dos resultados da ANOVA é possível afirmar que a hipótese nula é aceita para a amostra de FAPM, ou seja, não há alteração significativa nos valores de EI , em função das concentrações estudadas. Enquanto, para as amostras EA, EAPI e FBPM, a hipótese nula é rejeitada e as diferenças na eficiência de inibição são estatisticamente significantes nas concentrações estudadas. Para determinar as semelhanças e diferenças entre as condições investigadas foi realizado o teste de Tukey para as amostras de EA, EAPI e FBPM, Tabela 20. Destaca-se que nas amostras de EA e FBPM observa-se semelhança entre as concentrações de 200 e 400 mg L⁻¹, enquanto a concentração de 100 mg L⁻¹ difere das concentrações 400 e 800 mg L⁻¹ para ambas. Na amostra de EAPI destaca-se semelhança entre 100 e 200 mg L⁻¹; e 400 e 800 mg L⁻¹.

Tabela 19: Valores de eficiência de inibição do ensaio de polarização potenciodinâmica para aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM nas concentrações: 100, 200, 400 e 800 mg L^{-1} .

	[Inibidor]	$EI^{(1)}$	$EI_{média} \pm DP^{(2)}_{EI}$
	(mg L^{-1})	(%)	(%)
EA ⁽³⁾	100	75,6 74,8 74,3	$75,0 \pm 0,6$
	200	81,4 81,9 77,0	$80,0 \pm 2,7$
	400	81,4 83,5 84,2	$83,0 \pm 1,5$
	800	85,2 85,6 86,3	$86,0 \pm 0,6$
	100	85,2 83,2 83,7	$84,0 \pm 0,9$
	200	84,0 84,8 83,8	$84,2 \pm 0,7$
FAPM ⁽⁴⁾	400	87,2 84,4 85,6	$85,7 \pm 1,4$
	800	88,7 87,6 86,5	$87,6 \pm 1,1$
	100	85,2 85,6 89,8	$86,8 \pm 2,5$
	200	87,3 87,9 87,8	$87,7 \pm 0,3$
	400	94,8 94,9 94,1	$94,6 \pm 0,4$
	800	94,3 94,8 94,8	$94,6 \pm 0,3$
EAPI ⁽⁵⁾	100	35,8 33,1 38,6	$35,9 \pm 2,8$
	200	66,4 65,1 66,6	$66,0 \pm 0,8$
	400	67,5 67,8 65,3	$66,8 \pm 1,4$
	800	72,4 72,3 73,1	$72,6 \pm 0,4$
FBPM ⁽⁶⁾			

⁽¹⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽²⁾ DP_{EI} = Desvio Padrão. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽⁵⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁶⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 20: Dados do Teste de Tukey a partir dos valores de eficiência de inibição dos ensaios de polarização potenciodinâmica dos extratos EA, EAPI e FBPM.

Inibidor	Concentração (mg L ⁻¹)	méd ⁽¹⁾ 1 – méd 2	D.M.S. ⁽²⁾	Conclusão	Tukey
EA ⁽³⁾	100 - 200	5,1772	5,7237	semelhança	Aceita H ₀
	100 - 400	8,1514	5,7237	diferença	Aceita H ₁
	100 - 800	10,8001	5,7237	diferença	Aceita H ₁
	200 - 400	2,9743	5,7237	semelhança	Aceita H ₀
	200 - 800	5,6230	5,7237	semelhança	Aceita H ₀
	400 - 800	2,6487	5,7237	semelhança	Aceita H ₀
EAPI ⁽⁴⁾	100 - 200	0,8562	4,6893	semelhança	Aceita H ₀
	100 - 400	7,7426	4,6893	diferença	Aceita H ₁
	100 - 800	7,7908	4,6893	diferença	Aceita H ₁
	200 - 400	6,8864	4,6893	diferença	Aceita H ₁
	200 - 800	6,9346	4,6893	diferença	Aceita H ₁
	400 - 800	0,0482	4,6893	semelhança	Aceita H ₀
FBPM ⁽⁵⁾	100 - 200	30,1632	5,7768	diferença	Aceita H ₁
	100 - 400	30,9932	5,7768	diferença	Aceita H ₁
	100 - 800	36,7774	5,7768	diferença	Aceita H ₁
	200 - 400	0,8300	5,7768	semelhança	Aceita H ₀
	200 - 800	6,6142	5,7768	diferença	Aceita H ₁
	400 - 800	5,7842	5,7768	diferença	Aceita H ₁

⁽¹⁾méd = média. ⁽²⁾D.M.S.= diferença mínima significativa. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁵⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

São mostrados na Figura 42 as curvas de polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono 1020 na ausência e na presença dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L⁻¹ em proteínas. Na presença de todos os extratos houve uma diminuição nas densidades de corrente catódicas e anódicas, com uma diminuição mais pronunciada no ramo catódico na concentração de 100 mg L⁻¹ em proteínas. Os resultados obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmica dos inibidores em ensaios com a mesma quantidade de proteínas foram reproduutíveis e apresentaram curvas com forma e dimensões semelhantes, corroborando com a proposta de que as proteínas são as prováveis moléculas responsáveis pela eficiência de inibição desses inibidores. É importante destacar que os valores de *EI* obtidos a partir de *j_{corr}* foram de aproximadamente 81% para todos os extratos com a padronização de 100 mg L⁻¹ como teor de proteínas totais.

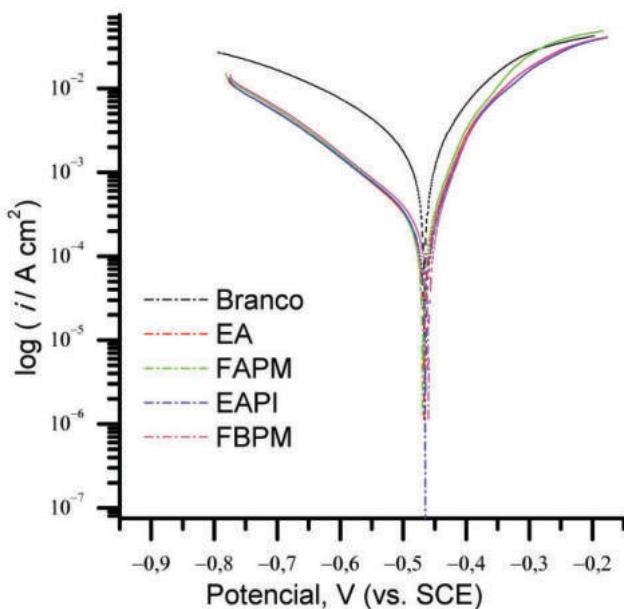


Figura 42: Curvas de polarização para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, EAPI e FBPM na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas. Fonte: produção do próprio autor.

Da Tabela 21, podem ser observados, para todos os inibidores investigados, um deslocamento de E_{CA} para valores positivos com variação máxima de +23 mV, enquanto o E_{corr} alterado para valores mais positivos com máxima variação de 14 mV, indicando que os extratos de soja funcionam como um inibidor de tipo misto.

Tabela 21: Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reta de Tafel para o aço carbono 1020 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI nas seguintes concentrações: 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.

Meio	[Inibidor] ⁽¹⁾ (mg L^{-1})	$E_{\text{ca}}^{(2)}$ (mV/ECS)	$E_{\text{corr}}^{(3)}$ (mV/ECS)	$j_{\text{corr}}^{(4)}$ (mA cm^{-2})	$-\beta_c^{(5)}$ (mV/dec)	$\beta_a^{(6)}$ (mV/dec)	$EI^{(7)} \pm$ DP ⁽⁸⁾ _{EI} (%)
Branco	0	-497	-472	1,195	139	97,9	-
EA ⁽⁹⁾	100	-478	-462	$2,19 \times 10^{-1}$	164	56,3	$81,7 \pm 0,3$
FAPM ⁽¹⁰⁾	100	-482	-464	$2,25 \times 10^{-1}$	159	53,5	$81,2 \pm 1,1$
EAPI ⁽¹¹⁾	100	-476	-458	$2,14 \times 10^{-1}$	167	54,1	$82,1 \pm 0,3$
FBPM ⁽¹²⁾	100	-473	-454	$2,26 \times 10^{-1}$	167	52,7	$81,1 \pm 0,9$

⁽¹⁾ [Inibidor]=concentração do inibidor. ⁽²⁾ E_{CA} = potencial de circuito aberto. ⁽³⁾ E_{corr} = potencial de corrosão. ⁽⁴⁾ j_{corr} = densidade de corrente de corrosão. ⁽⁵⁾ β_c = constantes de Tafel catódicas. ⁽⁶⁾ β_a = constantes de Tafel anódicas. ⁽⁷⁾ EI = Eficiência de inibição.

⁽⁸⁾DP_{EI}= Desvio Padrão. ⁽⁹⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽¹⁰⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽¹¹⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽¹²⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular.

Fonte: produção do próprio autor.

Considerando o teste da ANOVA: fator único no Microsoft Excel para as amostras de EA, FAPM, EAPI e FBPM com base nos dados de eficiências de inibição experimentais em função da concentração obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, Tabela 22, observou-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ ($2,5779 < 7,5909$). A partir dos resultados da ANOVA é possível afirmar que a hipótese nula é aceita para todas as amostras analisadas, ou seja, não há alteração significativa nos

valores de EI , na concentração de 100 mg L^{-1} em proteínas das amostras investigadas através da polarização potenciodinâmica.

Tabela 22: Valores de eficiência de inibição do ensaio de polarização potenciodinâmica para aço carbono 1020 em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de EA, FAPM, FBPM e EAPI na concentração de 100 mg L^{-1} em teor de proteínas.

Amostras (mg L ⁻¹)	<i>Inibidor</i>	$EI^{(1)}$ (%)	EI média ± DP⁽²⁾_{EI} (%)
100	EA ⁽³⁾	81,7	
		81,2	81,3 ± 0,3
		81,1	
	FAPM ⁽⁴⁾	79,1	
		80,8	80,4 ± 1,1
		81,2	
	EAPI ⁽⁵⁾	82,1	
		81,5	81,7 ± 0,3
		81,6	
	FBPM ⁽⁶⁾	80,5	
		81,1	80,3 ± 0,9
		79,3	

⁽¹⁾ EI = Eficiência de inibição. ⁽²⁾DP _{EI} = Desvio Padrão. ⁽³⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽⁴⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

⁽⁵⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. ⁽⁶⁾FBPM=Fração de baixo peso molecular. Fonte: produção do próprio autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS INIBIDORES

5.3.1 Determinação Colorimétrica

O farelo de soja é uma matéria-prima complexa. Dentre os componentes majoritários destaca-se as proteínas e carboidratos. E entre os componente minoritários as saponinas e isoflavonas (compostos fenólicos). Tanto componentes majoritários quanto componentes minoritários podem ser responsáveis pelo efeito inibitório de um inibidor verde segundo a literatura. O presente estudo busca investigar a influência dos componentes majoritários do farelo de soja, visto que outra pesquisa sobre o assunto concluiu que o teor de saponinas e fenólicos totais em extratos do farelo de soja não são diretamente proporcionais a eficiência de inibição em meio de ácido clorídrico [53]. Na investigação de Lima foram determinados os teores de compostos fenólicos totais por meio da metodologia proposta por Singleton [102], os teores de saponinas por meio da metodologia proposta por Shiao [103] e os teores de proteínas totais por meio do método de Kjeldahl [104] nos diferentes extratos do farelo de soja (EA (extrato aquoso), EE (extrato etanólico), ET ((extrato ternário: água, etanol e acetato de etila) na proporção 40:40:20) e na FAPM sugerindo as macromoléculas (proteínas) como as possíveis moléculas responsáveis pela inibição da corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico [53].

Nesta pesquisa os resultados da análise quantitativa de teor de proteínas dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM por meio da metodologia de Biureto modificado foram de 24,3, 79,4, 88,4 e 12,9 g de proteína por 100 g de amostra, respectivamente. O teor de proteína total está de acordo com o valor registrado por Deacon [105] para proteínas isoladas de soja entre 83% a 92% da amostra. Ao comparar o conteúdo total de proteína com os resultados obtidos a partir dos métodos eletroquímicos foi possível inferir que quanto maior a eficiência de inibição do extrato, maior o teor de proteínas presente das amostras analisadas. O EAPI mostrou o maior resultado de *EI%* entre os extratos estudados.

Os resultados da análise quantitativa de teor de carboidratos através do Método do Fenol-Sulfúrico ou de Dubois dos extratos EA, FAPM, EAPI e FBPM foram de 39,53; 17,38; 8,02; e 42,57 g de glicose por 100 g de amostra, respectivamente.

No presente estudo não é observado a correlação entre a concentração de carboidratos totais das amostras com a *EI* dos inibidores. Observou-se que a amostra com maior teor de carboidratos, FBPM, possui os menores valores de *EI* em todas as concentrações estudadas. No entanto, observa-se que as amostras com maiores quantidades de proteínas também obtiveram maiores valores de eficiência de inibição, corroborando assim a hipótese de que as proteínas são a classe de moléculas da soja responsáveis pela inibição da corrosão do aço carbono em meio de H₂SO₄ 0,5 M.

5.3.2 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ¹H das amostras, Figura 43, mostram um padrão de sinais complicado; os picos mais finos podem estar relacionados a moléculas pequenas e móveis, enquanto os picos mais largos com sinais quase imperceptíveis, são relacionados com macromoléculas (proteínas e polissacarídeos) de mobilidade reduzida [106].

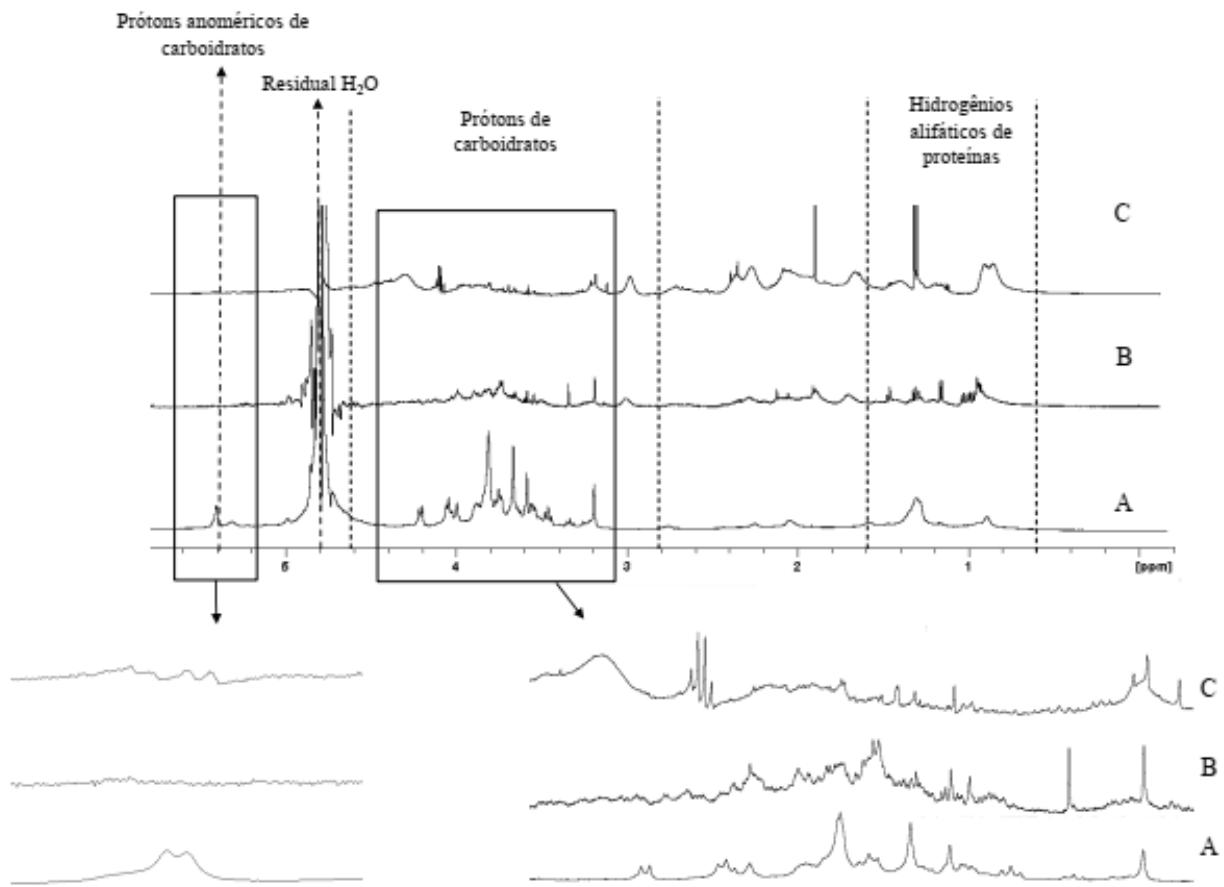


Figura 43: Espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ (500 MHz, D_2O) dos extratos estudados, destacando sinais de hidrogênio relevantes: EA (A); FAPM (B); EAPI (C); Para todos os três espectros, as expansões verticais entre 3,2 ppm - 4,4 ppm e 5,34 ppm - 5,46 ppm também foram plotadas para melhor visualização. Fonte: produção do próprio autor.

Sinais entre 0,5 e 2,5 ppm podem ser atribuídos ao grupo metila, hidrogênios alifáticos de proteínas e ácidos graxos, e foram observados em intensidades mais altas nos espectros de EAPI e FAPM (Fig. 43 (C) - (B)) quando comparados com o espectro obtido na presença de EA (Fig. 43 (A)), sugerindo que os primeiros são mais ricos em proteínas do que o último. Na região de 3,0-4,5 ppm, todos sinais de ressonância sobrepostos podem ser atribuídos a grupos $\text{CH}-\text{O}$ e CH_2-O de carboidratos. O hidrogênio anomérico de carboidratos mostra um pequeno sinal único, localizado a aproximadamente 5,4 ppm. A intensidade desses sinais indica que o procedimento realizado para a obtenção do FAPM e EAPI levou a um extrato mais pobre em carboidratos e mais rico em proteínas em relação ao EA.

5.3.3 Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)

A caracterização através da eletroforese em gel de poliacrilamida dos extratos de soja foi realizada para identificar e avaliar a presença de proteínas β -conglicinina e glicinina, responsáveis por mais de 70% do teor de proteína bruta de soja [107]. β -conglicinina (globulina 7S de soja) é uma proteína trimérica composta por uma combinação de três subunidades polipeptídicas não idênticas, mas homólogas, nomeadas α' , α , e β , enquanto a glicinina (11S) é um polipeptídeo que pode ser dividido nas subunidades: ácido(As) e básico (Bs) [107]–[110]. O perfil eletroforético de todas as amostras, Figura 44, mostra a presença de todas as subunidades das proteínas β -conglicinina e glicinina. Porém, podemos destacar que é diferente entre as amostras a espessura das bandas indicando diferentes proporções de glicinina e β -conglicinina.

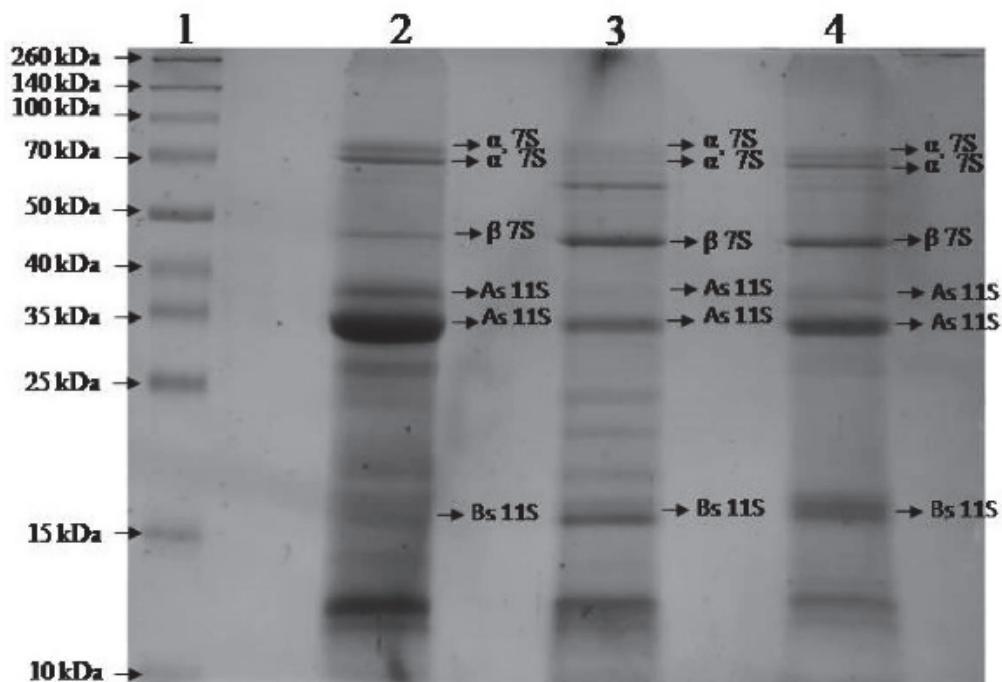


Figura 44: Eletroforese em gel de poliacrilamida dos extratos. Padrão de proteína (1), EAPI (2), FAPM (3) e EA (4).
Fonte: produção do próprio autor.

Podemos ressaltar que quanto à análise, a mesma quantidade de proteína foi estudada para todas as amostras, Figura 44. É possível afirmar que a amostra EAPI tem uma quantidade maior de glicinina e β -conglicinina, enquanto a FAPM apresentou menor quantidade de ambos e, por fim, o EA com quantidade intermediária em relação aos extratos EAPI e FAPM. É importante notar que SDS-PAGE não é uma análise quantitativa, mas uma análise qualitativa, embora a presença ou ausência de bandas, bem como a magnitude em que aparecem, ajudam a prever que proteínas estão presentes em maior ou menor quantidade em uma amostra.

Os valores encontrados são semelhantes às massas moleculares de β -conglicinina e glicinina já descritas na literatura, mostrando a presença das proteínas nas amostras analisadas. A pequena variação na massa molecular da amostra analisada, conforme descrito na literatura, pode ser devido à presença de impurezas ou à qualidade da amostra analisada. Todos esses resultados apoiam que a ação inibitória observada com EA, sua FAPM e EAPI provavelmente são devido à presença de proteínas. Foi demonstrado que o inibidor EAPI apresentou valores de *EI* mais elevados do que EA e sua FAPM, que podem estar relacionados para o maior teor de proteína.

5.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 45 mostra as micrografias de MEV do aço carbono 1020 (Fig. 45 (a)) imerso por 2 h em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, na ausência (Fig. 45 (b)) e presença de 400 mg L⁻¹ de EA (Fig. 45 (c)), sua FAPM (Fig. 45 (d)) e EAPI (Fig. 45 (e)) a 25 °C. A morfologia na Fig. 45 (b) mostra uma superfície rugosa, característica de corrosão uniforme do aço carbono 1020 em ácido, conforme relatado anteriormente [3], [24], [111]. Nos ensaios na presença do EA (Fig. 45 (c)), sua FAPM (Fig. 45 (d)) e EAPI (Fig. 45 (e)) é revelada uma superfície muito menos rugosa em comparação com o branco, indicando que a superfície foi protegida. Os três extratos (EAPI, EA e sua FAPM) foram efetivos inibidores de corrosão. Os riscos observados nas micrografias obtidas na presença dos inibidores vêm da abrasão da superfície pelo lixamento.

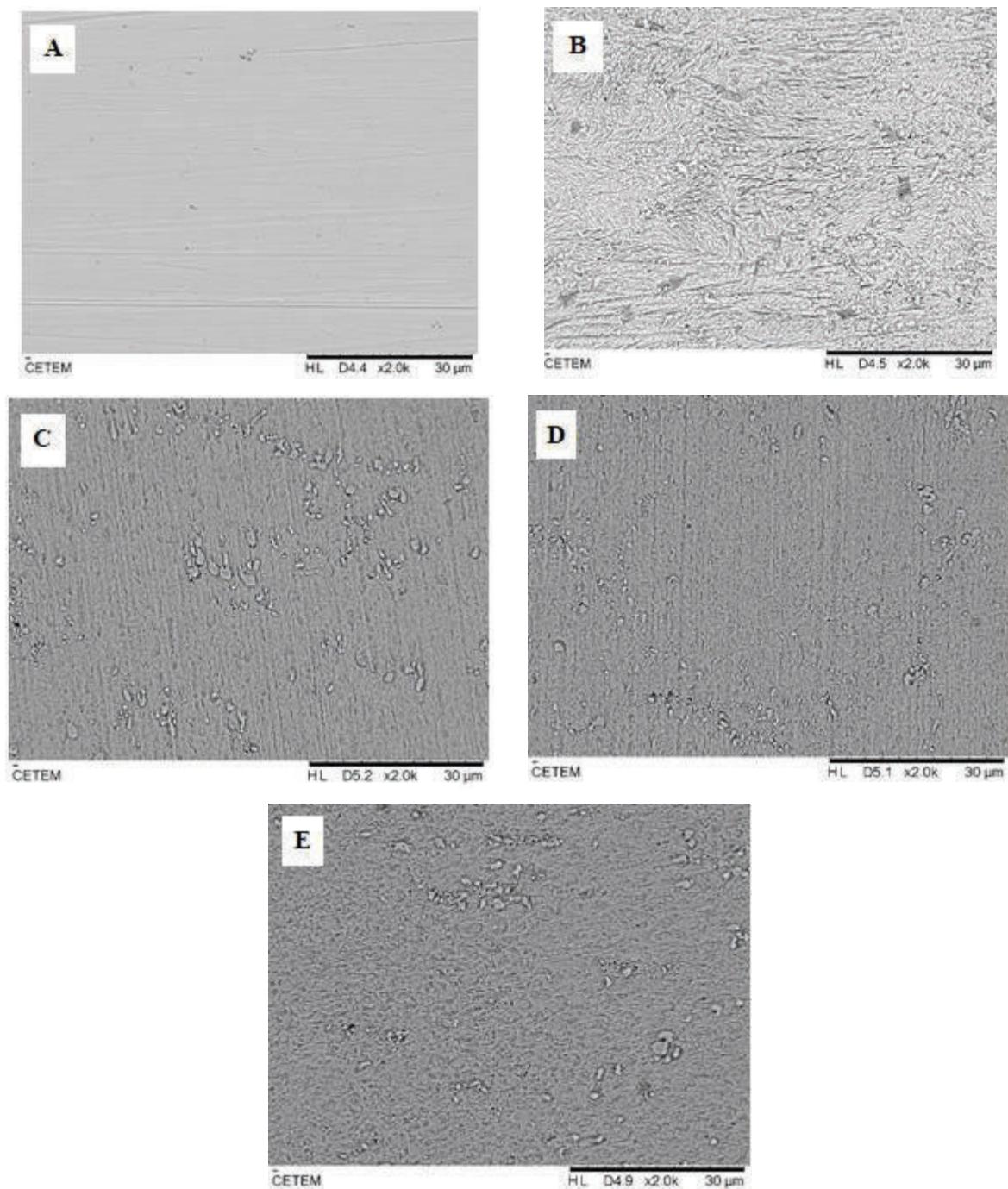


Figura 45: Micrografias do aço carbono 1020 antes da imersão (a), após imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência dos extratos (b) e na presença de 400 mg L^{-1} de EA (c) sua FAPM (d) e EAPI (e). Ampliação de 2000x. Fonte: produção do próprio autor.

5.5 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)

A análise de XPS foi realizada para investigar a composição da superfície e os estados químicos dos elementos presentes nas amostras. A Figura 46 apresenta o espectro de XPS do sistema branco em comparação com o espectro típico da amostra de aço carbono 1020 inibido com FAPM.

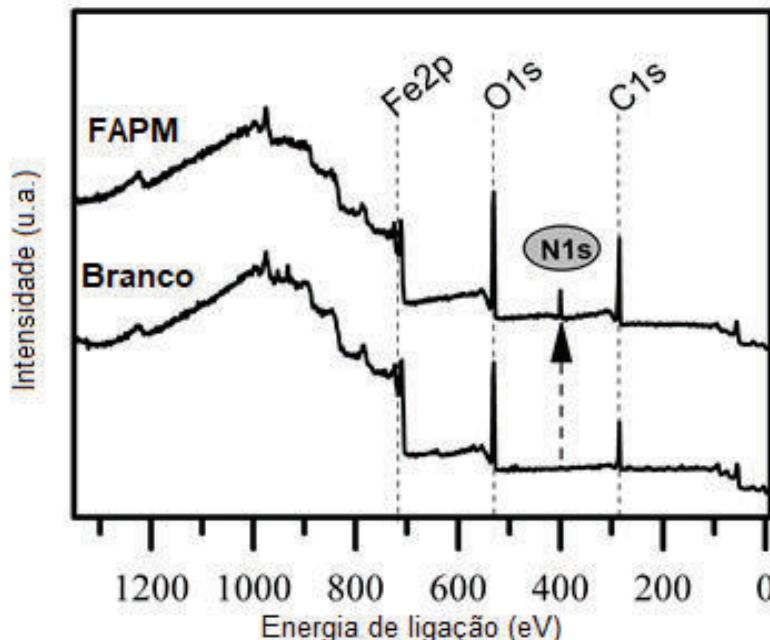


Figura 46: Espectros de varredura de XPS para o aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e FAPM. Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 23 relata as percentagens para cada amostra. A principal diferença entre o branco e a presença dos extratos é o surgimento do sinal de nitrogênio. Este resultado é esperado devido ao teor de proteína dos extratos de soja e sugere a adsorção de inibidores no aço carbono 1020. A presença de nitrogênio não é suficiente para confirmar a adsorção química na superfície do aço carbono 1020, portanto, espectros em alta resolução foram realizados para C1s, N1s e Fe2p.

Tabela 23: Composição da superfície de todas as amostras em porcentagem atômica.

Amostras	O1s	C1s	Fe2p	N1s
Branco	43,11	39,29	17,6	---
EA ⁽¹⁾	34,51	49,05	7,82	8,62
FAPM ⁽²⁾	31,74	51,46	9,61	7,18
EAPI ⁽³⁾	31,18	55,06	6,14	7,63

⁽¹⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽²⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽³⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. Fonte: produção do próprio autor.

Os espectros típicos para C1s e N1s são mostrados em Figura 47.

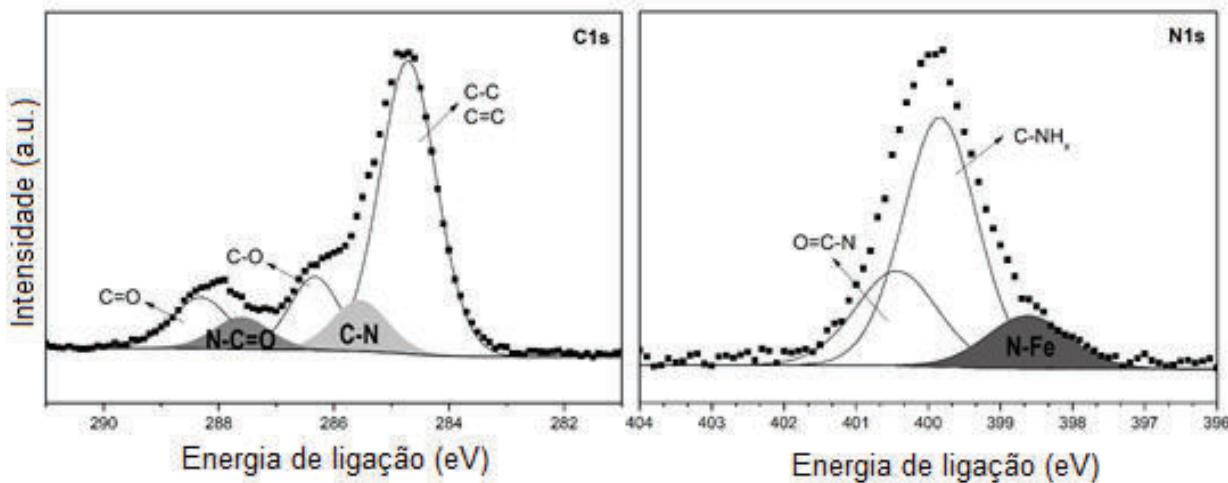


Figura 47: Espectros de XPS em alta resolução típicos para C1s e N1s para o aço carbono 1020 com a FAPM. Fonte: produção do próprio autor.

De acordo com os picos e suas atribuições correspondentes [112]–[116], apresentados na Tabela 24, é possível identificar picos relacionados a ligações C-N no espectro C1s, o que sugere a presença de grupos baseados em proteínas na superfície de aço carbono 1020. Pela linha do N1s é possível observar uma contribuição atribuída à ligação Fe-N que também confirma uma possível ligação química entre os componentes dos extratos e o aço carbono 1020.

Tabela 24: Atribuições de pico e porcentagens atômicas para todas as amostras com inibidores.

	Atribuições	Energia de ligação (eV)	Composição da superfície (% atômica)		
			EA ⁽¹⁾	FAPM ⁽²⁾	EAPI ⁽³⁾
C1s	CH ₃ /C-C/C=C	284,7	56,19	60,00	60,29
	C-N	285,5	11,93	9,92	12,41
	C-O	286,5	13,44	13,23	10,84
	N-C=O	287,7	7,82	6,32	7,31
	C=O	288,4	10,62	10,53	9,33
N1s	N-Fe	398,7	12,79	12,37	13,33
	NH ₂	399,8	45,26	49,56	48,51
	N-C=O	400,4	41,95	38,07	38,16

⁽¹⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽²⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja. ⁽³⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. Fonte: produção do próprio autor.

A Figura 48 apresenta uma maneira diferente de explorar o espectro de Fe2p. Três regiões de interesse foram definidas com base em dados reportados em estudo anterior [117]. A primeira região é um pico atribuído e ajustado ao ferro metálico. A segunda região contém todas as espécies de ferro oxidado e a terceira inclui os satélites. Neste contexto, a contribuição Fe-N ocorre na região das espécies de ferro oxidado.

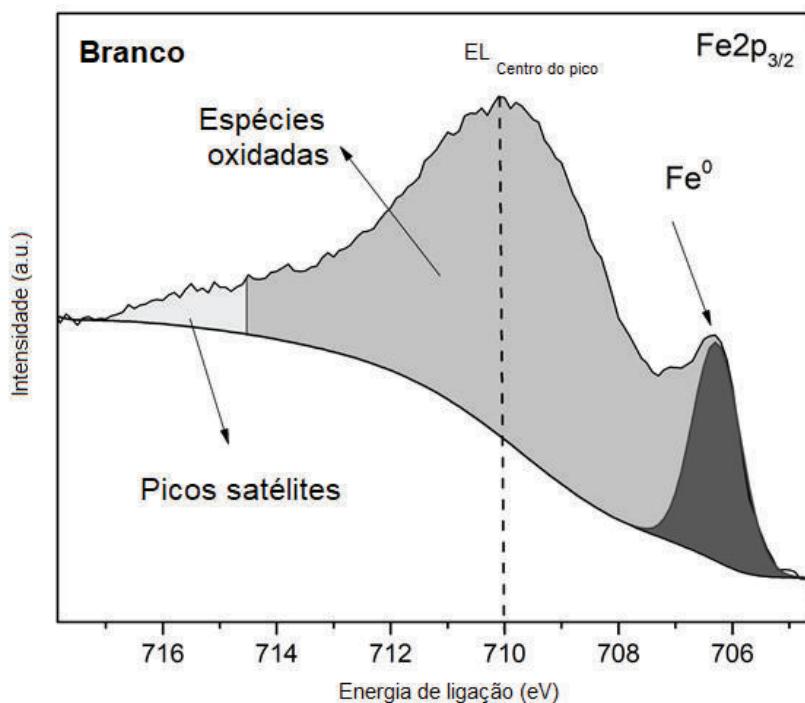


Figura 48: Espectros típicos de alta resolução para Fe2p e as regiões de interesse. Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 25: Regiões e porcentagens relativas para cada região do espectro de Fe2p para todas as amostras.

Amostras	Fe ⁰ (%)	Espécies Oxidadas (%)	Satélite (%)	Posição do pico (eV)
Branco	12,01	79,91	8,07	710,0
EA ⁽¹⁾	10,51	84,70	4,79	710,3
FAPM ⁽²⁾	5,02	89,87	5,10	711,0
EAPI ⁽³⁾	4,74	89,96	5,30	711,0

⁽¹⁾EA = Extrato aquoso do farelo de soja. ⁽²⁾FAPM = Fração de alto peso molecular do farelo de soja.

⁽³⁾EAPI=Extrato aquoso da proteína isolada de soja. Fonte: produção do próprio autor.

Na Tabela 25 são apresentadas as porcentagens relativas para cada região do espectro de Fe2p, bem como a posição dos picos. A diminuição da porcentagem de ferro metálico para as amostras com inibidores em comparação com o resultado do branco corrobora a hipótese de recobrimento da superfície do aço carbono 1020 por espécies de nitrogênio presentes nos extratos de soja. O aumento na região das espécies oxidadas de ferro é uma forte indicação da ocorrência

das ligações Fe-N, e corrobora a observação do espectro de N1s. Esta hipótese também pode ser confirmada devido ao deslocamento do pico para valores mais altos de energias de ligação, conforme previsto para ligações Fe-N [118].

6 CONCLUSÕES

O objetivo de desenvolver inibidores de corrosão ecológicos a partir do farelo de soja foi atingido através de processos simples. As vantagens dos inibidores a partir do farelo de soja são rápida adsorção das moléculas inibidoras sobre a superfície do metal, excelente eficiência comprovada através de ensaios de perda de massa variando tempo e temperatura e medidas eletroquímicas, com bons resultados de *EI* em elevadas temperaturas, salvo a partir de 75 °C. A queda de *EI* a partir desta temperatura pode estar associada com a temperatura de transição térmica das proteínas da soja (72 °C). Para os extratos da soja estudados: EA, FAPM, FBPM e EAPI foram observados valores de *EI* seguindo a tendência FBPM<EA<FAPM<EAPI, tendo sido observado que todos os extratos possuem uma boa atuação como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020 em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ dependendo da concentração utilizada. Resultados promissores foram encontrados para o EA e a FAPM, sendo a FAPM o inibidor do farelo de soja que obteve melhores resultados. A *EI* aumentou significativamente com o tempo de imersão de 2 para 24 h, observando-se *EI* superiores a 93% tanto para o EA quanto para a FAPM no tempo de imersão de 24 h. A variação da temperatura de 25 a 55 °C aumentou ligeiramente os valores de *EI* para os extratos EA e FAPM, diminuindo ligeiramente a *E_a* com a adição dos extratos. Pelos resultados obtidos com variação de temperatura há indícios do favorecimento de adsorções químicas na superfície do metal. Através dos resultados de EIE, observou-se que o mecanismo de corrosão eletroquímica do aço carbono 1020 em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ não foi alterado pela adição dos inibidores EA, FAPM, FBPM e EAPI. Todos os diagramas de impedância mostraram um arco capacitivo em mais altas frequências, seguido por um comportamento indutivo em mais baixas frequências, mesmo com a adição dos extratos. As curvas de polarização na presença dos extratos causou uma diminuição nas densidades de correntes anódica e catódica, mostrando que esses extratos atuam como inibidores do tipo misto com características predominantemente catódicas devido a uma diminuição mais pronunciada no ramo catódico. A condição de 200 mg L⁻¹ dos extratos do farelo de soja pode ser considerada ótima estatisticamente segundo resultados da ANOVA e teste de Tukey. A adsorção dos componentes presentes nos extratos de farelo de soja (EA, FAPM e FBPM) e do EAPI seguiram a isotermia de adsorção de Langmuir, porém com um desvio da idealidade, o que pode ser explicado pela existência de interações entre as moléculas inibidoras carregadas positivamente e / ou que uma única molécula do inibidor seja adsorvida sobre a superfície metálica em mais de um sítio ativo, implicando que as moléculas adsorvidas sejam volumosas. Sendo assim as isotermas de Temkin e Al-awady também se ajustaram ao comportamento observado e auxiliaram na explicação do desvio de

idealidade observado. As análises de RMN de ^1H confirmaram a presença das macromoléculas nas amostras analisadas de EA, sua FAPM e EAPI. A análise SDS-PAGE mostrou que a maioria das proteínas presentes no EA, assim como sua FAPM e a EAPI são as proteínas glicinina e β -conglicinina. Os resultados de MEV indicaram que na presença dos extratos de soja EA, FAPM e EAPI houve redução da rugosidade superficial em comparação com o aço carbono 1020 quando imerso em H_2SO_4 sem inibidor. A análise de XPS confirmou a presença de um filme na superfície do aço carbono 1020 por espécies contendo nitrogênio. Ao padronizar os ensaios eletroquímicos em função do teor de proteínas observou-se que não houve variação significativa estatisticamente através da ANOVA em relação à eficiência de inibição, demonstrando forte correlação do teor de proteínas com resultados de eficiência de inibição observados. Assim, sugere-se fortemente que as moléculas responsáveis pela ação anticorrosiva dos inibidores EA, FAPM, FBPM e EAPI sejam as proteínas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Identificar e quantificar por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodos acoplada ao espectrometria de massas os componentes presentes nos extratos EA, FAPM e FBPM;

Isolar as proteínas do farelo de soja por metodologia economicamente viável;

Investigar ação inibitória das proteínas isoladas do farelo de soja na corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácido sulfúrico;

Investigar o potencial do EA , FAPM e das proteínas isoladas do farelo de soja de corrosão do aço carbono 1020 em meio salino.

8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] THE WORLD CORROSION ORGANIZATION. Welcome to WCO – The World Corrosion Organization. New York (USA), 2022. Disponível em: <https://corrosion.org/>. Acesso em: 01 set. 2021.
- [2] DTCPM. Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais. Conceitos básicos. 2022. Disponível em: https://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotacao/?page_id=1373. Acesso em: 01 set. 2021.
- [3] QURAISHI, M. A.; CHAUHAN, D. S.; SAJI, V. S. **Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors** Principles and applications. [S. l.]: Elsevier, 2020. 279 p. E-book.
- [4] ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2341–2348, abr. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.033>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- [5] GOBARA, M.; BARAKA, A.; ZAGHLOUL, B. Green corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid medium from “Calotropis Gigantea” latex. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 9885–9901, abr. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11164-015-1996-3>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- [6] ODEWUNMI, N. A.; UMORÉN, S. A.; GASEM, Z. M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 239-247, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X14001154?via%3Dihub>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- [7] VERMA, D. K.; KHAN, F. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves. **Research on Chemical Intermediates**. v. 42, p. 3489-3506, 2016. Disponível em:< <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11164-015-2227-7>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- [8] TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**. v. 53, n. 7, p. 2385-2392, jul. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X11001752>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- [9] BARROS, I. B.; KAPPEL, M. A. A.; SANTOS, P. M.; VEIGA JUNIOR, V. F.; D'ELIA, E.; BASTOS, I. N. The inhibitory action of Bauhinia purpurea extracts on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid médium. **Materials Research**, v. 19, p. 187-194, jan.-fev. 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/mr/a/vRxCfnC8XP6xYQMwRyBMkQb/?lang=en>>. Acesso em: 16 de mar. de 2020.
- [10] MATOS, L. A. C.; TABORDA, M. C.; ALVES, G. J. T.; CUNHA, M. T.; BANCZEC, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; D'ELIA, E.; RODRIGUES, P. R. P. Application of an Acid Extract of

Barley Agro-Industrial Waste as a Corrosion Inhibitor for Stainless Steel AISI 304 in H₂SO₄. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 1577–1593, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.20964/2018.02.01>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

- [11] VERMA, D. K.; KHAN, F.; BAHADUR, I. SALMAN. M.; QURAISHI, M. A.; VERMA, C. EBENSO, E. E. Inhibition performance of *Glycine max*, *Cuscuta reflexa* and *Spirogyra* extracts for mild steel dissolution in acidic medium: Density functional theory and experimental studies. **Results in Physics**. v.10, p. 665-674, set., 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718311720>>. Acesso em: 20 de mar. de 2020.
- [12] MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. Tecnologia Para Produção Do Óleo de Soja: Descrição Das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. Londrina (PR). n.171, 2^a ed., 41 p. jun. 2015. Disponivel em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1019071/tecnologia-para-producao-do-oleo-de-soja-descricao-das-etapas-equipamentos-produtos-e-subprodutos>>. Acesso em: 21 de março de 2020.
- [13] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Soja em números (safra 2020/21)**, 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 20 de mar. de 2020.
- [14] SILVA, M. S.; NAVES, M. M. V.; OLIVEIRA, R. B.; LEITE, O. S. M. Composição química e valor proteico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26, p. 571-576, jul.-set. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000300014>>. Acesso em: 21 de março de 2020.
- [15] SILVA, F. O.; PERRONE, D. Characterization and stability of bioactive compounds from soybean meal. **LWT - Food Science and Technology**. v. 63, 2^a ed., p. 992-1000, out. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.032>>. Acesso em: 21 de março de 2020.
- [16] EL-ENIN, S. A. A.; AMIN, A. Review of Corrosion Inhibitors for Industrial Applications. **International Journal of Engineering Research and Reviews**, v. 3, p. 127-145, abr.-jun. 2015. Disponivel em: <https://www.researchgate.net/publication/345439454_Review_of_Corrosion_Inhibitors_for_Industrial_Applications>. Acesso em: 19 jan. 2020.
- [17] SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. [Singapura] : WILEY, 2011. E-book. p. 310.
- [18] SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection practical solutions**. England: John Wiley & Sons, 2007. 557 p. E-book.
- [19] ASSIS, B. V. R.; MEIRA, F. O.; PINA, V. G. S. S.; ANDRADE, G. F.; COTRIM, B. A.; RESENDE, G. O.; D'ELIA, E.; SOUZA, F. C. Efeito inibitório do extrato de Piper Nigrum L. sobre a corrosão do aço carbono em meio ácido. **Rev. Virtual Química**. v. 7, n. 5, p. 1830-1840, jul. 2015. Disponivel em: <<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiVuZitxMv0AhVpH7kGHZurDtAQFnoECAMQAQ&url=http%3A%2F%2Frvq.sb>>

[q.org.br%2Faudencia_pdf.asp%3Faid2%3D170%26nomeArquivo%3Dv7n5a16.pdf&usg=AOvVaw1ArLigprxoOTUssb64eirb>](http://quimicanova.sbz.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6401). Acesso em: 19 jan. 2020.

[20] GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2014. E-book. p. 376.

[21] TORRES, V. V.; CABRAL, G. B.; SILVA, A. C. G.; FERREIRA, K. C. R.; D'ELIA, E. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L-1. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 423-430, 2016. Disponível em: <http://quimicanova.sbz.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6401>. Acesso em: 19 jan. 2019.

[22] 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 , p. 578–583, out. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.077>>. Acesso em: 19 jul. 2020.

[23] 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>>. Acesso em: 19 abr. 2020.

[24] ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A. P. G.; CABRAL, L. M. C.; TORRES, A. G.; MONTEIRO, M. V. C. Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11941–11956, dez. 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/234780520_Grape_Pomace_Extracts_as_Green_Corrosion_Inhibitors_for_Carbon_Steel_in_Hydrochloric_Acid_Solutions>. Acesso em: 19 jan. 2020.

[25] NWANONENYI, S. C.; OBASI, H. C.; CHUKWUJIKE, I. C.; CHIDIEBERE, M. A.; OGUZIE, E. E. Inhibition of Carbon Steel Corrosion in 1 M H₂SO₄ Using Soy Polymer and Polyvinylpyrrolidone. **Chemistry Africa**, n.2, p. 277-289, dez. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42250-018-00035-w>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

[26] OBOT, I. B.; EBENSO, E. E.; GASEM, Z. M. Eco-Friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of Chlomolaena Odorata L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. **International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 3, 1997-2008, mar. 2012. Disponível em: <<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjQjs6D3Mv0AhWTqZUCHdwTA3wQFnoECAQQAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.electrochemsci.org%2Fpapers%2Fvol7%2F7031997.pdf&usg=AOvVaw1XgQySF29JTCs4FxcijAaw>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

[27] NOOR, E. A. Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 996–1017, out. 2007. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjtY-23cv0AhXmq5UCHYSnD4AQFnoECAUQAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.electrochemsci.org%2Fpapers%2Fvol2%2F2120996.pdf&usg=AOvVaw3b3Y1_IONpmjFPt8g1xNfV>. Acesso em: 19 jan. 2020.

- [28] LIN, Zhu; JINLONG, Fan; LEI, Guo; HUI, Huang; MENGYUE, Zhu; XINGWEN, Zheng; OBOT, I. B. Inhibitive Effect of Different Solvent Fractions of Bamboo Shoots Extract on the Corrosion of Mild Steel in 0.5 mol /L H₂SO₄ Solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1243, p. 130852, jun. 2021. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130852>>. Acesso em: 13 set. 2021.
- [29] K, V. T.; K. J. T.; P. V. R. SABU, A. S.; RAGI, K.; JOHNSON, R.. Tinospora cordifolia extract as an environmentally benign green corrosion inhibitor in acid media: electrochemical, surface morphological, quantum chemical, and statistical investigations. **Materials Today Sustainability**. v.13, p. 100076, set. 2021. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100076>>. Acesso em: 13 out. 2021.
- [30] MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Tagetes Erecta (Marigold Flower) Extract as a Green Inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, p. 352–363, ago. 2014. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.036>. Acesso em: 30 set. 2020.
- [31] BARROS, I. B.; MOSCOSO, H. Z. L.; CUSTODIO, D. L.; VEIGA JUNIOR, V. F.; BASTOS, I. N. Casca Preciosa (*Aniba canellilla*) como Inibidor de Corrosao do Aço-Carbono. Revista Virtual de Química. v. 7, n. 5, p. 1743-1755, jan. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150099>>. Acesso em: 03 fev. 2020.
- [32] VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de Hibisco-Colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 42, n. 7, p. 797–802, 2019. Disponivel em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170378>>. Acesso em: 03 ago. 2020.
- [33] WANG, Xia.; REN, Shuaifei.; ZHANG, Daixiong.; JIANG, Huan.; GU, Yue. Inhibition Effect of Soybean Meal Extract on Corrosion of Q235 Steel in Hydrochloric Acid Medium. **Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection**, v. 39, n. 3, jun. 2019. Disponivel em:< <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2018.118>>. Acesso em: 30 dez. 2020.
- [34] FREITAS, C. S.; SILVA, G. A. da; PERRONE, D.; VERICIMO, M. A.; BAIÃO, D. S.; PERREIRA, P. R.; PASCHOALIN, V. M. F.; DEL AGUILA, E. M. Recovery of Antimicrobials and Bioaccessible Isoflavones and Phenolics from Soybean (*Glycine Max*) Meal by Aqueous Extraction. **Molecules**, v. 24, p. 1-19, dez. 2019. Disponivel em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/24/1/74>>. Acesso em: 15 Jun. 2020.
- [35] SOUZA, E. C. C. A.; RIPPER, B. A.; PERRONE, D.; D'ELIA. Roasted Coffee Extracts as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCL Solution. **Materials Research**, v. 19 (6), p. 1276–1285, 2016. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0740>>. Acesso em: Acesso em: 30 jan. 2020.
- [36] RODRIGUES, L. S.; VALLE, A. F.; D'ELIA, E. Biomass of Microalgae *Spirulina Maxima* as a Corrosion Inhibitor for 1020 Carbon Steel in Acidic Solution. International **Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 6169–6189, 2018. Disponivel em: <<https://doi.org/10.20964/2018.07.11>>. Acesso em: 30 ago. 2020.

- [37] RIBEIRO, J. Eletroscopia de Impedância Eletroquímica: uma ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, nov./dez. 2020. Disponível em: <https://rvq-sub.sbj.org.br/index.php/rvq/article/view/3857> Acesso em: 01 jan. 2021.
- [38] WOLYNCEK, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 166 p.
- [39] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra (Portugal): Livraria Almedina, 1996. 471p.
- [40] Santos , É. da C. dos, “Aplicação de resíduos da indústria de malte como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio altamente corrosivo da indústria de petróleo,” 2015
- [41] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3.ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 250 p. E-book.
- [42] MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, ed. 12, p. 3202-3215. dez. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>. Acesso em: 01 jan. 2021.
- [43] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7 ed. [S. l.]: Cengage Learning, 2017. 992 p. E-book
- [44] BRUNATTO, S. F. INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS AÇO.[S.l.], 2016, p. 60–80.
- [45] HARVEY, P. D. **Engineering Properties of steel**. Ohio: American Society for Metals, 2011. 507 p. E-book.
- [46] Zolin, I.; R, S. M.; Roberto, P.; Ctism, C. *Materiais de Construção Mecânica*. [S.l.], 2011.
- [47] GOUVEIA, C. V. O.; SANTANA, H. J. C.; RAMOS, J. P.; BENTO, J. A. Análise metalográfica da influencia do tempo de cementação sólida em aço SAE 1020. In: **Anais do curso de Engenharia Mecânica da UniEVANGÉLICA**. [S.l.], UniEVANGÉLICA, v. 2, n.1, 2018. Disponivel em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjIgv_9t8v0AhVBJ7kGHUVIBkkQFnoECAUQAQ&url=http%3A%2F%2Frepositorio.aee.edu.br%2Fbitstream%2Faee%2F480%2F1%2F3 Grupo_6_Caio_Helber_Julimar.pdf&usg=AOvVaw0eVHZmGG3yGXcN1VqsPg43>. Acesso em: 23 fev. 2020.
- [48] SARATHA, R.; MEENAKSHI, R. Dimethylaminobenzylidene Acetone as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 251–263, 2011. Disponivel em: <<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwil2oKDyMv0AhWaILkGHRGpAlgQFnoECAMQAQ&url=http%3A%2F%2Frasyanjournal.co.in%2Fvol-4%2Fissue-2%2F4.pdf&usg=AOvVaw00Kh8Uv9yjqoV7lhYf9X1y>>. Acesso em: 19 jan. 2020.
- [49] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). História

da soja. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 21 dez. 2019.

[50] HYMOWITZ, T. The History of the Soybean. In: JOHNSON, L. A.; WHITE, P. J.; GALLOWAY, R. (Org.). **SOYBEANS: Chemistry, Production Processing, and Utilization**. Urbana, IL : Academic Press : AOCS Press, 2008. p.1-31.

[51] CÂMARA, G. M. S. **Produção de Cana, Mandioca e Soja - Introdução Ao Agronegócio Da Soja**. 2015. p. 1–30. Disponível em:
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjeIfnFoMX0AhXSpZUCHa0yD40QFnoECAMQAQ&url=https%3A%2F%2Fedisciplinas.usp.br%2Fmod%2Fresource%2Fview.php%3Fid%3D3215811&usg=AOvVaw3vlhhTpzGspaU26pbhiDte>. Acesso em: 01 de abril de 2020.

[52] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Observatório Agrícola - Acompanhamento Da Safra Brasileira 2015/16**, v. 3, n. 9 – Nono levantamento. Brasília, p.174.

Disponível em:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiN7aqWusX0AhVKHrkGHY9WAmIQFnoECAIQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.conab.gov.br%2Finfo-agro%2Fsafras%2Fgraos%2Fboletim-da-safra-de-graos%2Fitem%2Fdownload%2F1302_ad6873629c9225b19065a4b85b3df146&usg=AOvVaw1xcKoXG4XO9s85X9M_Q1Ro. Acesso em: 21 de março de 2021.

[53] Lima, K. C. S. **Estudo Da Ação Inibidora de Resíduos e Co-Produtos Da Indústria Alimentícia Na Corrosão Do Aço-Carbono 1020 Em Meio Ácido**. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2016.

[54] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Soja Resumo Do Quadro de Oferta e Demanda Mundial Do Departamento de Agricultura Dos Soja**; 2021. Disponível em:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiJ4MKZuc70AhU4IrkGHZs-CRAQFnoECAIQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.conab.gov.br%2Finfo-agro%2Fanalises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista%2Fanalises-do-mercado%2Fhistorico-mensal-de-soja%2Fitem%2Fdownload%2F37163_b9dc0a95ee367c5e57cd3593499eacf0&usg=AOvVaw3k6p6mmX6LgYmUm9LegDew. Acesso em: 15 de jun. de 2020.

[55] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Portal de Informações Agropecuárias**. Disponível em:<<https://portaldeinformacoes.conab.gov.br/produtos-360.html>> Acesso em: 15 de jun. de 2020.

[56] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **História**. Disponível em: <<https://abiove.org.br/sobre/>>. Acesso em: 22 ago. 2019.

[57] VILLALOBOS, M. D. C.; SERRADILLA, M. J.; MARTIN, A.; ORDIALES, E.; RUIZ-MOYANO, S.; CÓRDOBA, M. G. Antioxidant and Antimicrobial Activity of Natural Phenolic Extract from Defatted Soybean Flour By-Product for Stone Fruit Postharvest Application.

Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 96, p. 2116–2124, Abr. 2016. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsfa.7327>. Acesso em: 15 jun. 2020.

[58] FONSECA, N. D. da. Isoflavonas e Saponinas em Formulas Infantis à Base de Soja: Perfil e Estimativa de Consumo por Lactentes no Brasil. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2012.

[59] UFRGS. @limentus. Óleo. [S.I.], 2021. Disponível em:
<http://www.ufrrgs.br/alimentus/objetos-de-aprendizagem/soja/oleo-e-lecitina>. Acesso em: 13 maio 2021.

[60] YANPENG, Zhang; RUIJIN, Yang; WEI, Zhao; XIAO, Hua; WENBIN, Zhang. Application of High Density Steam Flash-Explosion in Protein Extraction of Soybean Meal. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 430–435, maio 2013. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.006>. Acesso em: 16 de Jun. de 2020.

[61] XIANLI, Wu; JIE, Kang. Phytochemicals in Soy and Their Health Effects. In: RASOOLI, Iraj. **Phytochemicals - Bioactivities and Impact on Health**. dez. 2011. p.43-76. E-book. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/25493>. Acesso em: 15 de Jun. de 2020.

[62] TONG,Wang. Minor Constituents and Phytochemicals of Soybeans. In: JOHNSON, L. A.; WHITE, P. J.; GALLOWAY,R. (Org.). **SOYBEANS: Chemistry, Production Processing, and Utilization**. Urbana, IL : Academic Press : AOCS Press, 2008. p 297–329.

[63] ZAKIR, M. M.; FREITAS, I. R. Benefícios à Saúde Humana Do Consumo de Isoflavonas Presentes Em Produtos Derivados Da Soja. **Journal of Bioenergy and Food Science**. v. 2, n. 3, p.107-116, 2015. Disponível em:
<http://periodicos.ifap.edu.br/index.php/JBFS/article/view/50>. Acesso em: 15 de Jun. de 2020.

[64] NASCIMENTO, F. R. Avaliação do Solvente e das Condições de Processo para a extração Diferencial de Isoflavonas e Saponinas da Soja. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2013.

[65] NIANBAI, Fang; SHANGGONG, Yu; BADGER, T. M. Comprehensive Phytochemical Profile of Soy Protein Isolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52 ,n. 12, p. 4012–4020, maio 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf049842y>. Acesso em: 15 de Jun. de 2020.

[66] SILVA, M. C. C. **Purificação e Caracterização de uma proteína de semente de soja (Glycine max L. Merr): Avaliação in vitro de atividades antiagregante plaquetária e anticoagulante**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica e Fisiologia) – Centro de Ciencias Biologicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE). 2008. Disponível em:
<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/1363>. Acesso em: 18 de Jun. de 2020.

[67] SARTORI, T. C. F. T. **Efeitos da radiação gama nas qualidades nutricionais, sensoriais e na resistencia a Lasioderma Serricorne (F.) e Plodia Interpunctella (H.) em**

grãos de soja Glycine Max (L.). 2010. 137 f.Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP). 2010. Disponivel em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/USP_a2860dfd2740ede3397af64aee604efd>. Acesso em: 19 jun. 2020.

[68] FREITAS, C. S. **Extração e purificação parcial de peptídeos com atividade antimicrobiana a partir os grãos e farelo de soja (Glycine Max).** 2014. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Quimica, Uniersidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro. 2014. Disponivel em: <<https://ppgcal.iq.ufrj.br/pesquisa/teses-e-dissertacoes/dissertacoes-2014/>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

[69] BARAĆ, M. B.; STANOJEVIĆ, S. P.; JOVANOVIĆ, S. T.; PEŠIĆ, M. B. Soy Protein Modification: A Review. **Acta Periodica Technologica.** v. 35, p. 3-16, 2004. Disponivel em: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1450-71880435003B#.Yar3G7pv_IU>. Acesso em: 19 jun. 2020.

[70] FERREIRA, E. S. **Efeito da proteína β-Conglicinina da soja no metabolismo lipídico de animais submetidos à dieta hipercolesterolêmica.** 2008.102 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Araraquara (SP). 2008. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/88646>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

[71] MURPHY, P. A. Soybean Proteins. In: JOHNSON, L. A.; WHITE, P. J.; GALLOWAY,R. (Org.). **SOYBEANS: Chemistry, Production Processing, and Utilization.** Urbana, IL : Academic Press : AOCS Press, 2008. p. 229-267.

[72] DELLA TORRE, J. C. M. **Proteínas de soja e colágeno: Validação das metodologias de quantificação e avaliação tecnológica do uso em produtos cárneos.** 2004. 277 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 2004. Disponível em: <https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP_7eea2db79db83e8ae27ae913d12d6f89>. Acesso em: 20 jun. 2020.

[73] DEAK, N. A.; JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W.; RHEE, K. C. Soy Protein Products, Processing, and Utilization. In: JOHNSON, L. A.; WHITE, P. J.; GALLOWAY,R. (Org.). **SOYBEANS: Chemistry, Production Processing, and Utilization.** Urbana, IL : Academic Press : AOCS Press, 2008. p.661-724.

[74] GERMAN, B.; DAMODARAN, S.; KINSELLA, J. E. Thermal Dissociation and Association Behavior of Soy Proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 30, p. 807–811, 1982. Disponivel em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00113a002>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

[75] MARUYAMA, Nobuyuki.; ADACHI, Mmotoyasu; TAKAHASHI, Koji; YAGASAKI, Kazuhiro; KOHNO, Mitsutaka; TAKENAKA, Yasuyuki; OKUDA, Eiko; NAKAGAWA, Shuko; MIKAMI, Bunzo; UTSUMI, Shigeru. Crystal Structures of Recombinant and Native Soybean β-Conglycinin β Homotrimers. **European Journal of Biochemistry**, v. 268, p. 3595–3604, dez. 2001. Disponível em: <<https://febs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1046/j.1432-1327.2001.02268.x>>. Acesso em: 20 jun. 2020.

- [76] TANG, C. Nanostructures of Soy Proteins for Encapsulation of Food Bioactive Ingredients. In:
- [77] BADLEY, R. A.; ATKINSON, D.; HAUSER, H.; OLDANI, D.; GREEN, J. P.; STUBBS, J. M. The Structure, Physical and Chemical Properties of the Soy Bean Protein Glycinin. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 412, p. 214-228, dez. 1975. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0005-2795\(75\)90036-7](https://doi.org/10.1016/0005-2795(75)90036-7)>. Acesso em: 19 jan. 2020.
- [78] PARAÍSO, P. R. **Modelagem e análise do processo de obtenção do óleo de soja**. 2001. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP). 2001. Disponível em: <https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP_3c1025d28c3e70265e85c39d44ab0e82>. Acesso em: 09 jan. 2020.
- [79] VIANNA, J. F.; PIRES, D. X.; VIANA, L. H. Processamento químico industrial de extração de óleo vegetal: Um experimento de química geral. **Química Nova**, v. 22, p. 765–768. Set. 1999. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/gk7gs6MJvdD5P65wSpDdVzw/?lang=pt>>. Acesso em: 09 jan. 2020.
- [80] Sociedade Nacional de Agricultura (SNA). Indústria tem margens de lucro melhores com soja, farelo e óleo. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <<https://www.sna.agr.br/industria-tem-margens-de-lucro-melhores-com-soja-farelo-e-oleo/>>. Acesso em 21 jan. 2021.
- [81] Experimental Biosciences. Biuret Protein Assay. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/methods/protein/biuret.html>>. Acesso em: 27 nov. 2019.
- [82] DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3,p. 350–356, 1956. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/216090838_Calorimetric_Dubois_Method_for_Determination_of_Sugar_and_Related_Substances. Acesso em: 30 jan. 2020.
- [83] LIMA, K. C. S.; PAIVA, V. M.; PERRONE, D.; D'ELIA, E.; RIPPER, B.; SIMÕES, G.; ROCCO, M. L. M.; VEIGA, A. G. Glycine max meal extracts as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 12756-12772, nov. – dez., 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420317427>> Acesso em: 16 de mar. de 2021.
- [84] TORRES, A. G.; DONANGELO, C. M.; PERRONE, D.; TRUGO, L. C. ; N. M. F. T. e et al. CADERNO DE PROTOCOLOS DE AULAS PRÁTICAS - QUÍMICA DE ALIMENTOS - (IQB351). 2015, p 87.
- [85] LAEMMLI, U. K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. **Nature**, v. 227, p. 680–685, ago. 1970. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/227680a0>>. Acesso em: 30 jan. 2020.
- [86] MARTINS, M. E. G. Desvio padrão amostral. **Revista de Ciência Elementar**. v. 1, n. 1, p. 1, out./dez. 2013. Disponível em:

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj2-NjN9sv0AhUiI7kGHTDYArYQFnoECAkQAQ&url=https%3A%2F%2Frce.casadasciencias.org%2Fart%2F2013%2F022%2F&usg=AOvVaw1Jh0Njh576MsehHN_eqrGJ> Acesso em: 27 jun. 2020.

[87] ANDRIOTTI, J. L. S. **Técnicas Estatísticas Aplicáveis a Tratamento de Informações Oriundas de Procedimentos Laboratoriais**. Porto Alegre: CPRM, 2005. E-book. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/451>. Acesso em: 01 set. 2021.

[88] RUMSEY, D. **Estatística 2 para leigos**. Rio de Janeiro: Alta books, 2014. 408 p. E-book.

[89] SILVA, J. P.; SANTOS, Y. R. P.; BELLO, M. I. M. C. **Aplicação da ANOVA e dos testes de Fisher e Tukey em dados de recalque de edifícios de múltiplos pavimentos**. Periódicos Instituto Federal da Paraíba. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id5388>. Acesso em: 01 set. 2021.

[90] ASTM International. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM G31-72. 2004. Disponivel em: <<https://www.astm.org/g0031-72r04.html>>. Acesso em: 27 jul. 2017.

[91] ABOUD, Y.; TANANE, O.; EL BOUARI, A.; SALGHI, R.; HAMMOUTI, B.; CHETOUANI, A.; JODEH, S. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution Using Pomegranate Leave Extracts. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 51 n. 8, p.557–565, 2016. Disponivel em:
<<https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000058>> Acesso em: 27 jun. 2020.

[92] JAFARI, H.; DANAEE, I.; ESKANDARI, H.; RASHVANDAVEI, M. Combined Computational and Experimental Study on the Adsorption and Inhibition Effects of N₂O₂ Schiff Base on the Corrosion of API 5L Grade B Steel in 1mol/L HCl. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 3,p. 239–252, 2014. Disponivel em:
<<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.01.003>>. Acesso em: 27 jun. 2020.

[93] HAMDY, A.; EL-GENDY, N. S. Thermodynamic, Adsorption and Electrochemical Studies for Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Henna Extract in Acid Medium. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22 (1), p. 17–25, 2013. Disponivel em:
<<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.06.002>>. Acesso em: 27 jun. 2020.

[94] Trindade, R. da S.; Dos Santos, M. R.; Cordeiro, R. F. B.; D'Elia, E. A Study of the Gorse Aqueous Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Aqueous Solution. **Green Chemistry Letters and Reviews**, 2017, 10 (4), 444–454.
<<https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1398354>>. Acesso em: 27 jun. 2019.

[95] MANSFIELD, F.; KENDIG, M. Technical note: Concerning the Choice of Scan Rate in Polarization Measurements. **Corrosion**, v. 37, n. 9, p. 545–546, set. 1981. Disponivel em:
<<https://doi.org/10.5006/1.3580804>>. Acesso em: 27 jun. 2017.

[96] PEREIRA, S. S. A. A.; PÊGAS, M. M.; FERNÁNDEZ, T. L.; MAGALHÃES, M.; SCHÖNTAG, T. G.; LAGO, D. C.; SENNA, L. F.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous

garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 65, p. 360-366, dez., 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.038>>. Acesso em: 18 de mar. de 2020

[97] SOUZA, T. F.; MAGALHÃES, M.; TORRES, V. V.; D'ELIA, E. Inhibitory action of *Ilex paraguariensis* extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v.10, 2015, p. 22-33. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Inhibitory-Action-of-Ilex-paraguariensis-Extracts-Souza-Magalh%C3%A3es/e92a0a64624c0b511a93d1b8004c993ebe998931>. Acesso em: 01 jan. 2021.

[98] TORRES, V. V.; RAYOL, V. A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G. M.; AGUIAR, L. C. S.; MACHADO, S. P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E. Study of Thioureas Derivatives Synthesized from a Green Route as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl Solution. **Corrosion Science**, v. 79, p. 108–118, 2014. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.032>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

[99] JIANHONG, Tan; LEI, Guo; HONG, Yang; FAN, Zhang; EL BAKRI, Y. Synergistic effect of potassium iodide and sodium dodecyl sulfonate on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl medium: a combined experimental and theoretical investigation. **The Royal Society of Chemistry Advances**, n. 10, p. 15163-15170, abr. 2020. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1039/D0RA02011G>>. Acesso em: Acesso em: 21 jun. 2021.

[100] NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza (CE) : Ed. UFC, 2014. p. 255. E-book. Disponivel em: <<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

[101] FREITAS, M. L. F.; ALBANO, K. M.; TELLIS, V. R. N. Characterization of Biopolymers and Soy Protein Isolate-High-Methoxyl Pectin Complex. **Polimeros**, v. 27, n. 1, p. 62–67, 2017. Disponivel em:<<https://doi.org/10.1590/0104-1428.2404>>. Acesso em: 27 jun. 2020.

[102] SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. In: PACKER, L. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1999. Disponivel em: <[https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)>. Acesso em: 27 jan. 2018.

[103] SHIAU, Ing-Luen; SHIH, Tzenge-Lien; WANG, Ya-Nang; CHEN, Hsin-Tai; LAN, Haw-Farn; LIN, Han Chien; YANG, Bing-Yuan; KO, Chun-Han; MURASE, Yasuride. Quantification for Saponin from a Soapberry (*Sapindus Mukorossi Gaertn*) in Cleaning Products by a Chromatographic and Two Colorimetric Assays. **Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University**, v. 54, p. 215–221, 2009. Acesso em: 27 jan. 2018.

[104] The Association of Official Analytical Chemists, AOAC . **Official Methods of Analysis**, 17th ed., 2000. Disponivel em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/z423645>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

[105] DEACON, B. D. Rapid Determination of Protein in Soybean Meals. **J Am Oil Chem. Soc.**, v. 49, n. 11, p. 660-661, nov. 1972. Disponivel em:

<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/4673070/>> Acesso em: 27 jun. 2017.

[106] BOSCO, M.; TOFFANIN, R.; PALO, D.; ZATTI, L.; SEGRE, A. High-Resolution 1H NMR Investigation of Coffee. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n. 6, p. 869–878, maio 1999. Disponivel em : <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(19990501\)79:6<869::AID-JSFA302>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(19990501)79:6<869::AID-JSFA302>3.0.CO;2-6)>. Acesso em: 27 jan. 2018.

[107] HIDAYAT, M.; SUJATNO, M.; SUTADIPURA, N.; SETIAWAN; FARIED, A. β -Conglycinin Content Obtained from Two Soybean Varieties Using Different Preparation and Extraction Methods. **HAYATI Journal of Biosciences**, v. 18, n. 1, p. 37–42, mar. 2011. Disponivel em: <<https://doi.org/10.4308/hjb.18.1.37>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

[108] ROMAGNOLO, D.; POLAN, C. E.; BARBEAU, W. E. Degradability of Soybean Meal Protein Fractions as Determined by Sodium Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis. **Journal of Dairy Science**, v. 73, n. 9, p. 2379–2385, 1990. Disponivel em: <[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(90\)78921-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(90)78921-7)> Acesso em: 23 fev. 2019.

[109] SHAWEN, Wu; MURPHY, P. A.; JOHNSON, L. A.; FRATZKE, A. R.; REUBER, M. A. Pilot-Plant Fractionation of Soybean Glycinin and β -Conglycinin. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 3, p. 285–293, mar. 1999. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1007/s11746-999-0233-x>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

[110] YAKLICH, R. W. B-Conglycinin and Glycinin in High-Protein Soybean Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 729–735, 2001. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1021/jf001110s>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

[111] ROCHA, J. C. da; GOMES, J. A. da C. P.; D'ÉLIA, E. Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1581–1587, 2017. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1590/1516-1439.285014>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

[112] ZHENG, Peitao; LI, Yuqi; LI, Feng; OU, Yangting; LIN, Qiaojia; CHEN, Nairong. Development of Defatted Soy Flour-Based Adhesives by Acid Hydrolysis of Carbohydrates. **Polymers**, v. 9, n. 5, p. 153, abr. 2017. Disponivel em: <<https://doi.org/10.3390/polym9050153>> Acesso em: 23 fev. 2019.

[113] NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST X-Ray Photoelectron Spectrometry Database**. *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*, 2012. Disponivel em: <<https://srdata.nist.gov/xps/>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

[114] ZHANG, Bing-Han; FAN, Bo; LI, Ming; ZHANG, Yue-Hong; GAO, Zheng-wua. Effects of Thermal Treatment on the Properties of Defatted Soya Bean Flour and Its Adhesion to Plywood. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 5, maio 2018. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1098/rsos.180015>> Acesso em: 23 fev. 2019.

[115] LIAN, Wenhui. **Synthesis and properties of 5,10,15,20-tetra[4-(3,5-dioctoxybenzamidephenyl] porphyrin and its metal complexes**. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 3, p. 335-348, 2012. Disponivel em: <<https://doi.org/10.2298/JSC110516190L>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

- [116] LAL, Chhagan; JAIN, I. P. Electronic Structure of 2H-Tetraphenylporphyrin at Fe/Si (100) Interface. **Research Article**, v. 2013, n. 4, 7 p. jul. 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/258045606_Electronic_Structure_of_2H-Tetraphenylporphyrin_at_FeSi_100_Interface>. Acesso em: 23 fev. 2019.
- [117] LAL, Chhagan; CAPUTO, Marco; GOLDONI, Andrea; JAIN, Indraprabha. Conformational Adaptation of 2H-Tetraphenylporphyrin at Fe/Si(1 0 0) Interface during Metalation. **Journal of Materials Research and Technology**, 2014, 3 (1), 42–47. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.10.009>>. Acesso em: 23 fev. 2019.
- [118] VERMA, Chandra Jeet; PANDEY, Rajiv K.; PRAKASH, Rajiv. In Situ One Step Synthesis of Fe Inserted Octaethylporphyrin/Polyindole: A Multifunctional Hybrid Material with Improved Electrochemical and Electrical Properties. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 2018, 227 (November), 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.015>.
- [119] UEL. Arquivos. **Tabela- Valores da amplitude total estudentizada (q), para uso no teste de Tukey aos níveis de significância de 5% e 1%**. [S. l.]. Disponível em: http://www.uel.br/pessoal/biz/pages/arquivos/Agronomia/Tabela_para_o_Teste_de_Tukey.pdf. Acesso em: 01 set. 2021.

APÊNDICE A - Curva analítica de caseína

A análise de proteínas foi realizada através do metodologia de Biureto modificado. É apresentado na tabela 26 os valores de absorbância para as diferentes concentrações de caseína utilizados na curva analítica padrão.

Tabela 26: Valores de leitura das absorbâncias da solução padrão de caseína.

Tubo	Concentração (mg.mL ⁻¹)	Absorvância
1	0	0
2	2	0,080
3	4	0,161
4	6	0,236
5	8	0,315
6	10	0,386

Os dados da tabela 26, foram usados na construção da curva analítica, apresentada na Figura 49 (Absorvância *versus* Concentração).

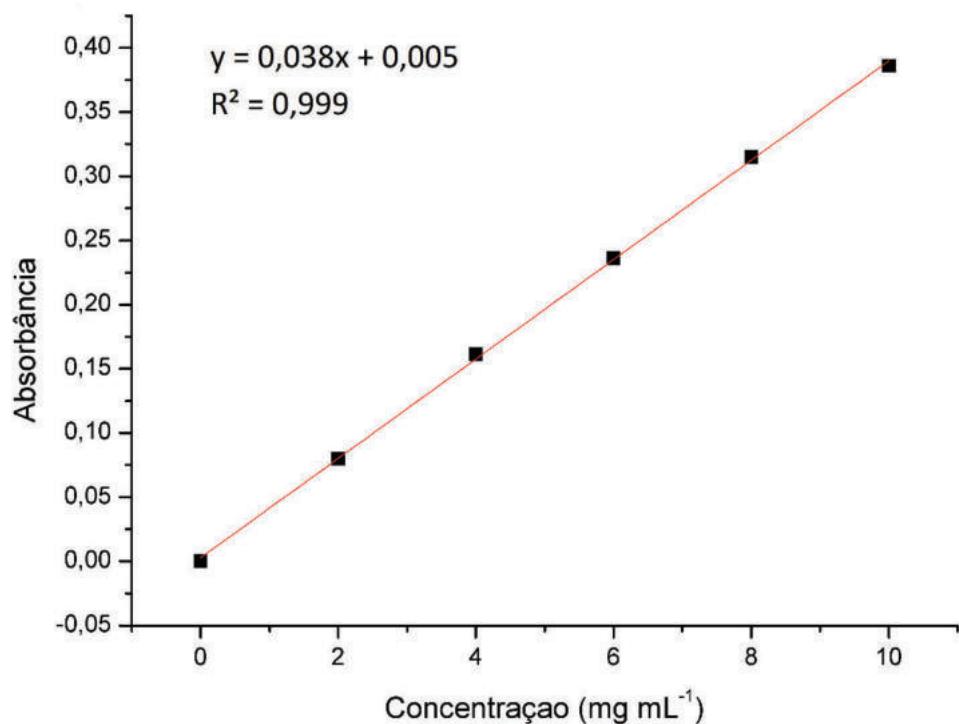


Figura 49: Curva analítica de caseína.

Protocolo de preparação: Reagente Biureto – Dissolver 1,5 g de CuSO₄.5H₂O e 6 g tartarato duplo de sódio e potássio (C₄H₄O₆.Na.K.4H₂O) em 500 mL de água. Adicionar 300 mL de NaOH 10%. Completar a 1000 mL com água.

APÊNDICE B - Curva analítica de glicose

A análise de carboidratos foi realizada através do método do Fenol-Sulfúrico ou de Dubois. É apresentado na tabela 27 os valores de absorbância para as diferentes concentrações de glicose utilizados na curva analítica padrão.

Tabela 27: Valores de leitura das absorbâncias da solução padrão de glicose.

Tubo	Concentração (mg.mL ⁻¹)	Absorvância
1	0	0
2	0,01	0,115
3	0,02	0,245
4	0,04	0,505
5	0,06	0,764
6	0,08	1,046
7	0,10	1,293

Os dados da tabela 27, foram usados na construção da curva analítica, apresentada na Figura 50 (Absorvância *versus* Concentração).

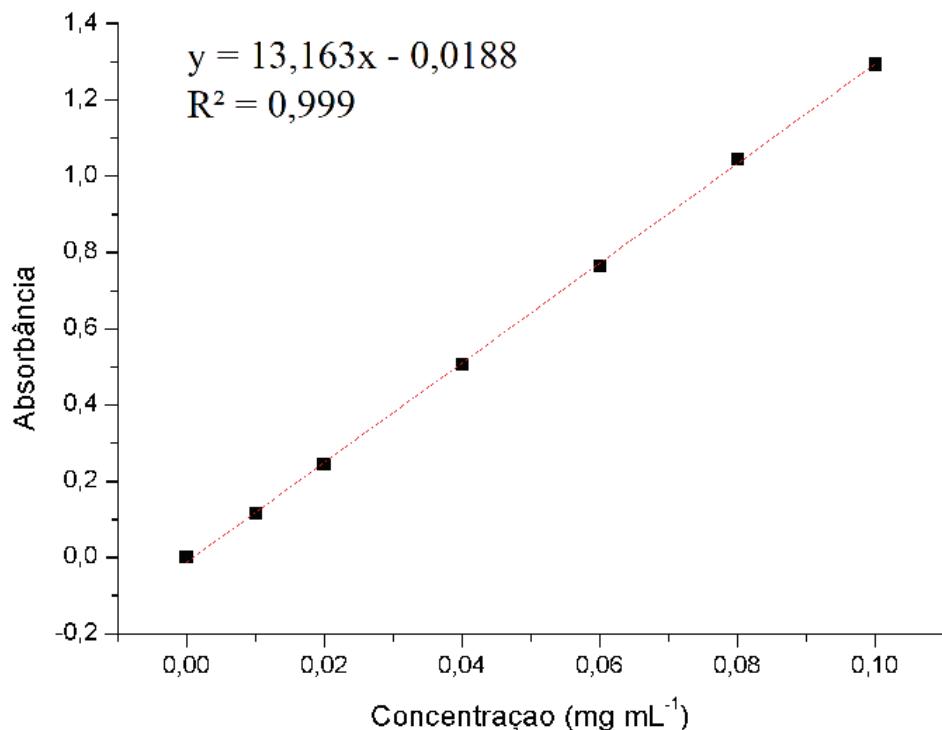


Figura 50: Curva analítica de glicose.

ANEXO A -Tabela de valores críticos do teste de Grubbs[87]

A tabela 28 contém os valores críticos para o teste de Grubbs, com α valendo 0,10, 0,05, 0,025, 0,01 e 0,005, unicaudais, ao se usar teste bicaudal se deve adotar a mesma tabela com o dobro das probabilidades α ; esta tabela tem incrementos unitários para tamanhos de amostra entre 3 e 40 observações e incrementos de 10 unidades entre amostras com 40 a 140 observações.

Tabela 28: valores críticos para o teste de Grubbs

<i>n</i>	α	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
3		1.148	1.153	1.155	1.155	1.155
4		1.425	1.463	1.481	1.492	1.496
5		1.602	1.672	1.715	1.749	1.764
6		1.729	1.822	1.887	1.944	1.973
7		1.828	1.938	2.020	2.097	2.139
8		1.909	2.032	2.126	2.221	2.274
9		1.977	2.110	2.215	2.323	2.387
10		2.036	2.176	2.290	2.410	2.482
11		2.088	2.234	2.355	2.485	2.564
12		2.134	2.285	2.412	2.550	2.636
13		2.175	2.331	2.462	2.607	2.699
14		2.213	2.371	2.507	2.659	2.755
15		2.247	2.409	2.549	2.705	2.806
16		2.279	2.443	2.585	2.747	2.852
17		2.309	2.475	2.620	2.785	2.894
18		2.335	2.504	2.651	2.821	2.932
19		2.361	2.532	2.681	2.854	2.968
20		2.385	2.557	2.709	2.884	3.001
21		2.408	2.580	2.733	2.912	3.031
22		2.429	2.603	2.758	2.939	3.060
23		2.448	2.624	2.781	2.963	3.087
24		2.467	2.644	2.802	2.987	3.112
25		2.486	2.663	2.822	3.009	3.135
26		2.502	2.681	2.841	3.029	3.157
27		2.519	2.698	2.859	3.049	3.178
28		2.534	2.714	2.876	3.068	3.199
29		2.549	2.730	2.893	3.085	3.218
30		2.563	2.745	2.908	3.103	3.236
31		2.577	2.759	2.924	3.119	3.253
32		2.591	2.773	2.938	3.135	3.270
33		2.604	2.786	2.952	3.150	3.286
34		2.616	2.799	2.965	3.164	3.301
35		2.628	2.811	2.979	3.178	3.316
36		2.639	2.823	2.991	3.191	3.330
37		2.650	2.835	3.003	3.204	3.343
38		2.661	2.846	3.014	3.216	3.356
39		2.671	2.857	3.025	3.228	3.369
40		2.682	2.866	3.036	3.240	3.381
50		2.768	2.956	3.128	3.336	3.483
60		2.837	3.025	3.199	3.411	3.560
70		2.893	3.082	3.257	3.471	3.622
80		2.940	3.130	3.305	3.521	3.673
90		2.981	3.171	3.347	3.563	3.716
100		3.017	3.207	3.383	3.600	3.754
110		3.049	3.239	3.415	3.632	3.787
120		3.078	3.267	3.444	3.662	3.817
130		3.104	3.294	3.470	3.688	3.843
140		3.129	3.318	3.493	3.712	3.867

ANEXO B - Tabela para uso no teste de Tukey[119]

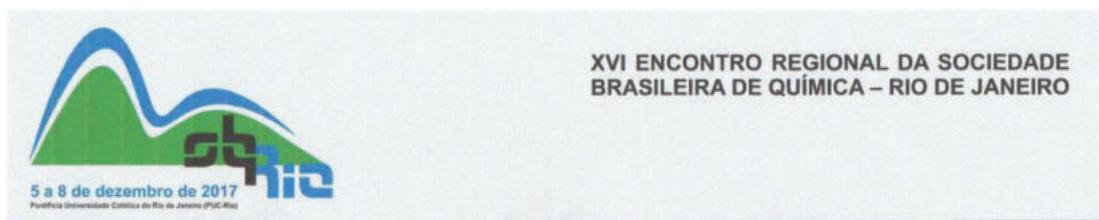
Tabela- Valores da amplitude total estudentizada (q), para uso no teste de Tukey aos níveis de significância de 5% e 1%.

<i>v (g/erro)</i>	<i>a</i>	<i>t (número de tratamentos)</i>								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,05	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
	0,01	5,70	6,98	7,80	8,42	8,91	9,32	9,67	9,97	10,24
6	0,05	3,46	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
	0,01	5,24	6,33	7,03	7,56	7,97	8,32	8,61	8,87	9,10
7	0,05	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
	0,01	4,95	5,92	6,54	7,01	7,37	7,68	7,94	8,17	8,37
8	0,05	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
	0,01	4,75	5,64	6,20	6,62	6,96	7,24	7,47	7,68	7,86
9	0,05	3,20	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
	0,01	4,60	5,43	5,96	6,35	6,66	6,91	7,13	7,33	7,49
10	0,05	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60
	0,01	4,48	5,27	5,77	6,14	6,43	6,67	6,87	7,05	7,21
11	0,05	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49
	0,01	4,39	5,15	5,62	5,97	6,25	6,48	6,67	6,84	6,99
12	0,05	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
	0,01	4,32	5,05	5,50	5,84	6,1	6,32	6,51	6,67	6,81
13	0,05	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
	0,01	4,26	4,96	5,40	5,73	5,98	6,19	6,37	6,53	6,67
14	0,05	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
	0,01	4,21	4,89	5,32	5,63	5,88	6,08	6,26	6,41	6,54
15	0,05	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,20
	0,01	4,17	4,84	5,25	5,56	5,8	5,99	6,16	6,31	6,44
16	0,05	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15
	0,01	4,13	4,79	5,19	5,49	5,72	5,92	6,08	6,22	6,35
17	0,05	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,70	4,86	4,99	5,11
	0,01	4,10	4,74	5,14	5,43	5,66	5,85	6,01	6,15	6,27
18	0,05	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
	0,01	4,07	4,70	5,09	5,38	5,60	5,79	5,94	6,08	6,20
19	0,05	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
	0,01	4,05	4,67	5,05	5,33	5,55	5,73	5,89	6,02	6,14
20	0,05	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01
	0,01	4,02	4,64	5,02	5,29	5,51	5,69	5,84	5,97	6,09
24	0,05	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
	0,01	3,96	4,55	4,91	5,17	5,37	5,54	5,69	5,81	5,92
30	0,05	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82
	0,01	3,89	4,45	4,80	5,05	5,24	5,40	5,54	5,65	5,76
40	0,05	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
	0,01	3,82	4,37	4,70	4,93	5,11	5,26	5,39	5,50	5,60
60	0,05	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
	0,01	3,76	4,28	4,59	4,82	4,99	5,13	5,25	5,36	5,45
120	0,05	2,80	3,36	3,68	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56
	0,01	3,70	4,20	4,50	4,71	4,87	5,01	5,12	5,21	5,30
∞	0,05	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
	0,01	3,64	4,12	4,40	4,60	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16

ANEXO C - Participações em eventos e publicações

27/01/2018

Certificado Trabalho



CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho

Estudo comparativo da ação inibidora do farelo de soja como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl 1M e de H₂SO₄ 0,5 M.

de autoria(s)

Lima, K. C. S.; D'Elia, E. ; Perrone, D.

apresentado no **XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Rio de Janeiro - SBQ-Rio 2017**, realizado de 05 a 08 de dezembro de 2017, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro, 08 de dezembro de 2017.


David Rodrigues da Rocha
Presidente da Comissão Organizadora do
XVI Encontro Regional da SBQ-Rio



SBEE - Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica
Universidade Federal do ABC – UFABC
Alameda da Universidade, s/nº - Bairro Anchieta - São Bernardo do Campo - Telefone: (11) 4996 0163
E-mail: sbee.eletron@gmail.com

Certificado de Participação

A Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica certifica que

Klícia Carla de Santana de Lima

participou da 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica em 08 e 09 de novembro de 2018, na Escola de Educação Física e Esporte - USP.



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo
Coordenador da Comissão Científica



Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos
Coordenador da Comissão Organizadora



Ação inibidora do farelo de *Glycine max* na inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido

Glycine max bran inhibitory action in the carbon steel corrosion inhibition in acidic medium

K. Santana ^(1,*), D. Perrone ⁽²⁾, E. D' Elia ⁽¹⁾

¹Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT, Bloco A, sala 634A
- Cidade Universitária - RJ - Brazil.

²Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT, Bloco A, sala 528A
- Cidade Universitária - RJ - Brazil.

Abstract: Acid solutions are widely used in industry in the cleaning of boilers, acid pickling, acidification of oil wells, however due to the low corrosion resistance of carbon steel in acidic environment [1], it becomes necessary to develop corrosion prevention methods among which the use of corrosion inhibitors is one of the best methods investigated [2]. Some inhibitors derived from plants significantly decrease the corrosion rate by protecting the metals of corrosive degradation [2,3]. In this sense, extracts of the soybean (*Glycine max*) bran, obtained by different extraction techniques, presented good results in corrosion tests of the carbon steel in acidic solution. Soybean bran is an industrial co-product of the soybean oil processing, which is abundant and of low economic value. The extracts investigated were prepared by infusion of the soybean bran (AE) and its high molecular weight fraction (HMWF) obtained in Amicon® of 3kDa cutoff. The content of total phenols, saponins and proteins had been determined by Singleton, Shiu and Kjeldahl methods, respectively. The inhibitory action of AE and its HMWF in the carbon steel corrosion in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ were investigated by electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization curves, weight loss measurements and surface analysis. The inhibition efficiency increased slightly with the extracts concentration and increased with the temperature. The apparent activation energy (Ea) for the dissolution of C-steel decreased when the extracts were used. The best result for the inhibition efficiency of these extracts was obtained with a AE and HMWF extract concentration of 400 mg L⁻¹ with an efficiency equal to 83.5% and 76.8%, respectively. The morphological analysis in the presence of the AE and its HMWF extracts reveals a much less rough surface when compared to the blank. Present study showed that examined AE and HMWF extracts act as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution, making it an alternative to synthetic commercial inhibitors.

Agradecimentos:

PGQu and CNPq

Referências:

- [1] J. C. Da Rocha et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2012) 11941–11956..
- [2] H. Lgaz, C. Verma, et al., *J. Mol. Liq.*, (2018) 99–120.
- [3] V. V. Torres et al., *Corros. Sci.*, 7, (2011) 2385–2392.

* e-mail do autor principal: klicia.carla@gmail.com

1^a CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE DADOS ConBraPA 2020 - Virtual

Certificado

Sessão Poster #11

Certificamos que

Klícia Carla de Santana de Lima

Apresentou o trabalho

O ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS COMPONENTES PRESENTES NOS EXTRATOS DO FARELO DE SOJA (*GLYCINE MAX*) SOBRE O AÇO CARBONO IMERSO EM MEIO ÁCIDO

Durante a ConBraPA 2020 que ocorreu de forma virtual entre 23 e 25 de novembro de 2020.

E 16

Prof. Dr. Marcelo Bracellos
Vice Presidente da ConBraPA 2022

Presidente da ConBrapa 2020
conbrapa2020@pent.coppe.ufrj.br

contato@2020@pent.coppe.unij.br

卷之三

Prof. Dr. José Carlos Pinto
Presidente de Honra da ConBrAPA 2020



1^a CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE DADOS ConBraPA 2020 - Virtual

Certificado

Sessão Poster #11

Certificamos que

Klícia Carla de Santana de Lima

ESTUDO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO NO EFEITO INIBIDOR DE EXTRATOS DA PROTEÍNA ISOLADA DA SOJA NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Durante a ConBraPA 2020 que ocorreu de forma virtual entre
23 e 25 de novembro de 2020.

E 16

Ernests June

 Prof. Dr. José Carlos Pinto
Presidente do Honra da CeeBraPA 2020





Available online at www.sciencedirect.com

jmr&t
Journal of Materials Research and Technology
<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-materials-research-and-technology>



Original Article

Glycine max meal extracts as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution



Klícia Carla de Santana de Lima^{a,*}, Victor Magno Paiva^a, Daniel Perrone^b, Beatriz Ripper^b, Grazieli Simões^d, Maria Luiza M. Rocco^c, Amanda Garcez da Veiga^c, Eliane D'Elia^a

^a Departamento de Química Inorgânica, Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Centro de Tecnologia, Bloco A – sala 634A, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, CEP 21941-909, RJ, Brazil

^b Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 528A, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, CEP 21941-909, RJ, Brazil

^c Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons, Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Centro de Tecnologia, Bloco A – Sala 402, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, CEP 21941-909, RJ, Brazil

^d Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons, Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Centro de Tecnologia, Bloco A – Sala 402, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, CEP 21941-909, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 April 2020

Accepted 2 September 2020

Keywords:

Glycine max meal extracts
Corrosion inhibitor
Mild steel
acid Corrosion and surface tests

ABSTRACT

The soybean (Glycine Max) meal extracts inhibitory action, the aqueous extract by infusion (AE), its high molecular weight fraction (HMWF) and the aqueous extract by infusion of a commercially isolated soy protein (CIP) towards the mild steel corrosion in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ was investigated by weight loss measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and potentiodynamic polarization curves. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used, respectively, to characterize morphologically and chemically the surface. The total content of proteins in the different extracts was determined by a quantitative method, the Biuret methods, as well as by two qualitative methods, the nuclear magnetic resonance (NMR) and sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis analysis (SDS-PAGE). The AE, its HMWF and CIP extracts acted as good corrosion inhibitors, reaching inhibition efficiencies of 85.2%, 88.7% and 94.8% for 800 mg L⁻¹, respectively, from the j_{corr} data. The polarization curves show that these extracts act as mixed-type inhibitor with predominantly cathodic characteristics. The adsorption of components from AE, its HMWF, and CIP on the mild steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm. The SEM results indicate that the surface was covered by the inhibitor and the XPS analyses confirm chemical interactions between the extracts components and the mild steel surface. The results obtained with HMWF from AE and CIP suggest that the proteins are probably responsible for the inhibitory action.

© 2020 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Corresponding author.

E-mail: klicia.santana@pos.iq.ufrj.br (K.C. Lima).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.019>

2238-7854/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).