



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
DO AÇO-CARBONO 1020

ANA CLARA FAVILLA BAUERFELDT

RIO DE JANEIRO

2015

ANA CLARA FAVILLA BAUERFELDT

AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
DO AÇO-CARBONO 1020

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2015

AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
DO AÇO-CARBONO 1020

ANA CLARA FAVILLA BAUERFELDT

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Química com Atribuições Tecnológicas.

Data da aprovação: /__/

Banca examinadora:

Eliane D'Elia – Profa. Dsc, Orientador

Emerson Schwingel Ribeiro – Prof. Dsc, UFRJ

Vanessa Vasconcelos Torres – Profa. Dsc, IFRJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Beth e Cid (in memorian).

Esse trabalho é pra vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força para superar as dificuldades e ter concluído essa etapa da minha vida.

A minha mãe Beth que sempre esteve ao meu lado, como maior incentivadora. Que cuidou e deu todo apoio necessário pra que esse trabalho fosse concluído.

Ao meu irmão Glauco por todo ensinamento, parceria, troca, paciência e amor dedicado a mim durante esses longos anos de graduação.

Ao meu filho Pedro Henrique, meu grande amor que chegou no meio da graduação e me encheu de forças pra concluí-la.

Ao meu companheiro Bruno por todo amor compartilhado durante todos esses anos.

A minha vó Lurdes pelo apoio em todas as áreas da minha vida.

A Prof^a. Dr. Eliane D'Elia pela orientação, oportunidade e ensinamentos durante a elaboração deste trabalho.

As amigas Clara, Rafaella, Elaine, Tati, Paula, Nathália e Luisa pelos momentos de descontração e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pelos bons momentos que passamos juntos.

A todos os amigos e familiares que torceram e apoiaram a realização desse trabalh

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DO EXTRATO DE FARELO DE SOJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020

ALUNO: Ana Clara Favilla Bauerfeldt

ORIENTADOR: Eliane D'Elia, Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química-UFRJ

Neste trabalho, o extrato de farelo de soja foi avaliado como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio ácido de HCl 1 mol L⁻¹. Para tanto, ensaios de perda de massa, de impedância eletroquímica e curvas de polarização, além da análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura foram realizados. A determinação de fenóis e saponinas totais foram conduzidas, como uma tentativa de caracterização dos ativos responsáveis pela inibição. Os resultados dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos mostraram que a eficiência de inibição não depende significativamente da concentração de extrato, na faixa de concentrações estudada neste trabalho, atingindo o valor máximo de 96% de inibição. Através dos ensaios gravimétricos com variação da temperatura, foi observado que a presença do extrato causa uma diminuição da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão, quando comparado com o ensaio do branco, e ainda que a eficiência de inibição aumenta com aumento da temperatura, sugerindo um mecanismo de adsorção química. As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que as densidades de corrosão anódica e catódica são menores na presença do extrato e que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais negativos. Os diagramas de Nyquist e Bode mostraram aumento da resistência de transferência de carga e diminuição da capacitância da dupla camada elétrica nos ensaios na presença do inibidor quando comparados aos ensaios na ausência de inibidor. A adsorção do extrato na superfície do eletrodo obedeceu a isoterma de Langmuir. A análise da superfície indicou que a presença do extrato confere uma proteção à superfície do aço-carbono. A análise do teor de fenóis e saponinas totais no extrato de farelo de soja apresentou resultado de aproximadamente 1 e 6% respectivamente.

ABSTRACT

BAUERFELDT, Ana Clara Favilla. Evaluation of Soybean Press Cake Extract as a Corrosion Inhibitor for 1020 Carbon Steel. Monograph – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

In this work, the soybean meal extract has been evaluated as a corrosion inhibitor for the carbon steel in HCl 1 mol L⁻¹ media. Weight loss, electrochemical impedance, polarization curves essays, as well as surface analysis by scanning electron microscopy, have been performed. The determinations of total phenols and saponines have been done, in order to tentatively characterize the actives responsible for the inhibition. The results of the gravimetric and electrochemical essays showed that the inhibition efficiency do not significantly depends on the extract concentration, in the range of concentration values studied in this work, reaching the maximum value of 96%. From the gravimetric essays with variation of the temperature, it could be noted that the presence of the extract causes a decrease of the apparent activation energy corresponding to the corrosion process, in comparison with the blank essay, and that the inhibition efficiency increases as the temperature increases, suggesting a mechanism based on chemical adsorption. The potentiodynamic polarization curves showed that both anodic and cathodic corrosion densities are decreased in the presence of the extract and that the corrosion potential is shifted to negative values. The Nyquist and Bode diagrams showed, on the presence of the extract, an increase of the resistance to charge transfer and decrease of the double layer capacitance with respect to those experiments conducted with absence of the inhibitor. The adsorption of the extract on the electrode surface obeyed the Langmuir isotherm. Surface analysis suggested that the carbon steel surface is protected in presence of the extract. Total phenols and saponines contents are approximately 1 and 6%, respectively.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Corrosão.....	15
3.2 Inibidores de corrosão.....	15
3.2.1 Inibidores anódicos	16
3.2.2 Inibidores catódicos.....	17
3.2.3 Inibidores de adsorção.....	17
3.2.3 Inibidores Naturais	18
3.3 Potencial de corrosão e curvas de polarização.....	20
3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	23
3.5 Soja	26
3.5.1 Farelo de soja	27
4. MATERIAS E MÉTODOS	30
4.1. Obtenção do extrato seco do farelo de soja	30
4.2. Preparação dos corpos de prova.....	30
4.3. Meio Corrosivo	30
4.4. Ensaio gravimétricos	30
4.5. Ensaio gravimétricos com variação da temperatura.....	31
4.6. Análise de superfície utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.7. Ensaio eletroquímicos	32
4.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	33
4.7.2 Curvas de polarização potenciodinâmica.....	33
4.8. Determinação de Fenóis Totais.....	34
4.9. Determinação do teor de saponinas.	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Perda de Massa	37
5.2 Curvas de Polarização.....	39
5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	41
5.4 MEV.....	46

5.5 Fenóis Totais e Saponinas Totais.....	46
6. CONCLUSÕES	49
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor (GENTIL, 2011).....	16
Figura 2. Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor (GENTIL, 2011).....	17
Figura 3. Polarização anódica e catódica de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).....	21
Figura 4. Curvas de polarização, utilizando o método da extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).	23
Figura 5. Circuito equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).	25
Figura 6. Diagrama de Nyquist, representando os valores obtidos em um ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para um processo corrosivo representado pelo circuito equivalente da Figura 5 (WOLYNEC, 2003).....	25
Figura 7. Estrutura Química da Isoflavona.....	27
Figura 8. Estágios do processo químico industrial da extração do óleo de soja. (VIANNA, 1999).....	28
Figura 9. Gráfico $\log W_{corr}$ versus $1/T$ para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 200 mg L^{-1} do extrato do farelo de soja.	39
Figura 10. Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtida para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença do extrato de farelo de soja.	40
Figura 11. Diagramas de Nyquist para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	42
Figura 12. Diagramas de Bode para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	43
Figura 13: Isoterma de Langmuir obtida para o aço-carbono 1020 em ensaios de impedâncias utilizando diferentes concentrações do extrato do farelo de soja em soluções de HCl 1 mol L^{-1}	45
Figura 14. Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para: (A) ensaio em branco; (B) ensaio na presença de inibidor em 400 mg L^{-1}	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Soluções para análise de saponinas totais.	36
Tabela 2: Resultados dos Ensaios Gravimétricos Conduzidos com Distintas Condições Iniciais.	37
Tabela 3: Efeito da Temperatura na ação inibidora do extrato de farelo de soja na corrosão do aço-carbono 1020 em ensaio com tempo de imersão de 2 horas e concentração de inibidor 200 mg L ⁻¹	38
Tabela 4: Parâmetros de Tafel e eficiência de inibição de corrosão.....	41
Tabela 5: Resultados obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	44
Tabela 6: Resultados do teor de fenóis totais para o extrato do farelo de soja.....	48
Tabela 7: Resultados do teor de saponinas totais para o extrato do farelo de soja.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Ampére

Cdl- Capacitância da dupla camada elétrica

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EI%- Eficiência de inibição

ppm – partes por milhão

f- Frequência

EAG- Equivalente de ácido gálico

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

V- Volt

W – taxa de corrosão

Rct- Resistência de transferência de carga

Ω - Ohm

Θ - Grau de recobrimento

W_{corr} – Taxa de corrosão

Rct- Resistência de transferência de carga

OCP - potencial de circuito aberto

E_{corr} - potencial de corrosão

j_{corr} - densidade da corrente de corrosão

β_a - constantes de Tafel anódica

β_c - constantes de Tafel catódica

EIS – Espctroscopia de impedância eletroquímica

DP – desvio padrão

1. INTRODUÇÃO

A corrosão está presente na indústria de petróleo atacando a superfície metálica de tanques, tubulação, linhas de dutos e outros equipamentos. Problemas relacionados à corrosão surgem nessas linhas devido à corrosividade por parte dos líquidos que por eles passam.

Pesquisas realizadas em diversos países apontam a corrosão como um dos principais problemas das indústrias e indicam que seja gasto cerca de 1 a 3% do PIB na busca de alternativas para conter a corrosão e na reposição de materiais danificados por este processo (<http://macaeoffshore.com.br/>).

No Brasil, o gasto com produtos e tratamentos de combate à corrosão é avaliado em até 10 bilhões de dólares e em sua maior parte investido na indústria petrolífera. Nesse contexto, estudos de agentes que inibam esse processo são de vital importância econômica e se tornam essenciais (<http://macaeoffshore.com.br/>).

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo, tem por objetivo evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. A eficiência de proteção desempenhada pelos inibidores depende do tipo de metal e liga, bem como da agressividade do meio utilizado (GENTIL, 2011).

Na indústria do petróleo e gás, os inibidores de corrosão são utilizados principalmente para combater os processos corrosivos relacionados à atuação do gás carbônico e dos ácidos utilizados em operações de estimulação de reservatórios e/ou remoção de incrustações das tubulações (MAINIER, 2004).

A busca por inibidores de corrosão cada vez mais eficazes pelas indústrias leva à síntese de formulações cada vez mais complexas e muitas vezes mais tóxicas ao meio ambiente. A maioria dos produtos utilizados com esta finalidade é uma mistura de substâncias orgânicas, com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. (GENTIL, 2011).

No entanto, com a crescente preocupação ambiental no sentido de minimizar ou utilizar produtos atóxicos e compatíveis com o meio ambiente para evitar impactos ambientais, as empresas do segmento de petróleo e gás têm procurado produtos e tratamentos que unam proteção anticorrosiva e preservação ambiental (MAINIER, 2004).

Neste sentido, é crescente a pesquisa sobre inibidores de corrosão naturais, ditos ecológicos ou verdes, que além de colaborar com preservação ambiental, tem baixíssimo custo de produção. Na literatura é possível encontrar resultados de eficiência de inibição de até 100% pelo uso de inibidores naturais (CHETOUANI et al, 2004).

Extratos da borra de café (TORRES et al., 2011), do bagaço de uva (da ROCHA et al., 2012), da casca de alho (PEREIRA et al, 2010), das cascas de manga, laranja, maracujá e caju (da ROCHA et al, 2014) e da erva mate (SOUZA et al., 2015) têm sido investigados, no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (DQI/IQ/UFRJ) como possíveis inibidores “verdes” de corrosão, mostrando alta eficiência de inibição. Além destes, o farelo de soja, proveniente da produção do óleo de soja, pode representar mais uma alternativa sustentável para a inibição de corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido.

2. OBJETIVO

Investigar a ação do extrato aquoso do farelo de soja como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido de HCl 1 mol L⁻¹.

- ✓ Para isso, serão realizados testes de inibição da corrosão, utilizando os seguintes ensaios:
 - Ensaios gravimétricos variando concentração do inibidor, tempo e temperatura de imersão;
 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do aço-carbono;
 - Ensaios eletroquímicos de Impedância Eletroquímica e curvas de Polarização Potenciodinâmica

- ✓ Determinar o teor de fenóis totais e de saponinas totais do extrato aquoso do farelo de soja.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL 2011).

A corrosão eletroquímica envolve reações de oxirredução, que são reações em que há variação do número de oxidação e, conseqüentemente, perda e ganho de elétrons. Como exemplo tem-se o ferro sendo atacado pelo ácido clorídrico:



O fenômeno de oxirredução é simultâneo, sempre que há perda de elétrons (oxidação) há também ganho de elétrons (redução):



Somando-se as equações parciais de oxidação (3.2) e de redução (3.3), tem-se a equação iônica total:



Estas reações devem ocorrer na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

3.2 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam nas

fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da corrosividade do meio (GENTIL, 2011).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados, quanto à composição, em orgânicos e inorgânicos e quanto ao comportamento, em inibidores oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2011).

3.2.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos atuam no anodo, retardando ou impedindo as reações anódicas. Reagem preferencialmente com o produto da corrosão, resultando numa camada aderente e insolúvel na superfície do metal, ocorrendo polarização anódica.

Quando usados, causam um aumento no potencial de corrosão e uma diminuição na densidade de corrente de corrosão (**Figura 1**). Alguns exemplos são os hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos de metais alcalinos, pois estes reagem com a os íons metálicos produzidos no anodo, formando produtos com ação protetora da superfície do metal.

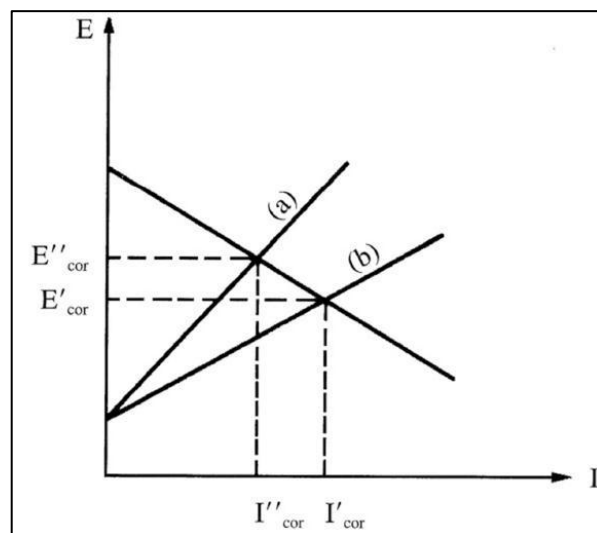


Figura 1. Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor (GENTIL, 2011).

3.2.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações no catodo. De maneira mais específica, atuam inibindo o processo catódico, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, através da liberação de íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica e produzir compostos insolúveis.

Alguns exemplos são os sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel, pois seus cátions reagem com as hidroxilas na área catódica formando os respectivos hidróxidos insolúveis.

Essa inibição provoca acentuada polarização catódica, impedindo que o metal entre em solução mesmo que este não esteja totalmente coberto. Por essa razão são considerados mais seguros que os inibidores anódicos. A adição desses inibidores causa uma diminuição do potencial de corrosão e da densidade de corrente de corrosão (**Figura 2**).

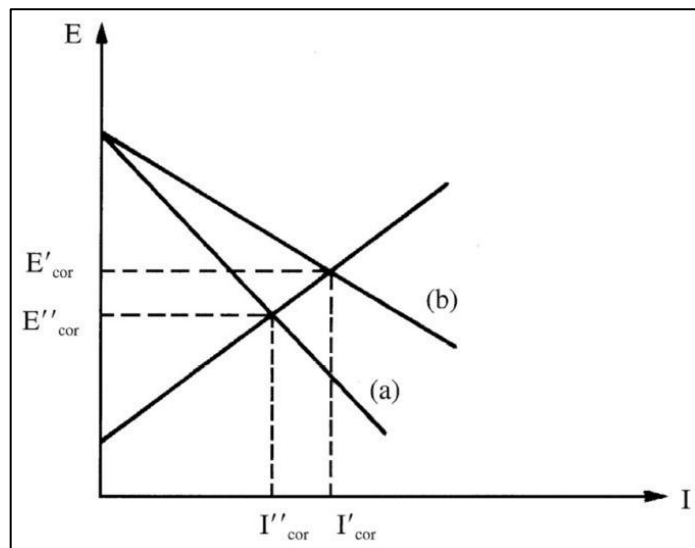


Figura 2. Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor (GENTIL, 2011).

3.2.3 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras e possuem a capacidade de formar películas sobre as regiões anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Incluem-se nesta classe os compostos orgânicos com grupos fortemente

polares, como colóides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, como aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréias substituídas (GENTIL, 2011).

3.2.3 Inibidores Naturais

Extratos naturais vêm sendo muito estudados nos últimos anos por apresentarem baixo custo e bons comportamentos como inibidores de corrosão de vários metais e ligas, sem contar com o baixo impacto ambiental.

El-Etre e colaboradores (2005) demonstraram o efeito anticorrosivo do extrato aquoso das folhas de henna (*Lawsonia*) como inibidor de corrosão do aço-carbono em soluções ácidas, neutras e alcalinas. Usando técnicas eletroquímicas de polarização, eles constaram que a eficiência de inibição aumenta com a concentração do extrato nos três meios corrosivos analisados. A máxima eficiência de inibição encontrada foi de 95,78%, no ensaio com aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹. O mecanismo de adsorção obedeceu à isoterma de Langmuir nos três meios estudados.

O mel natural foi testado como inibidor da corrosão do cobre em meio de cloreto de sódio pelos ensaios de perda de massa e de curvas de polarização catódica. Os resultados obtidos demonstraram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do inibidor, mas depois de alguns dias a eficiência começa a cair por causa do crescimento de colônias de fungos no meio (EL ETRE, 1998).

Torres e colaboradores (2011), avaliaram a inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ utilizando extratos aquosos da borra de café, através de técnicas eletroquímicas e medidas gravimétricas. A eficiência de inibição desses extratos aumentou com o aumento das suas concentrações, bem como com o aumento da temperatura. A maior eficiência de inibição (97%) foi obtida para o ensaio com 24 horas de imersão, na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato obtido via decocção. Para os ensaios com maiores tempos de imersão, houve uma queda na eficiência de inibição, que mostrou a instabilidade do extrato com o passar do tempo.

O efeito da inibição promovida pelo L-ácido ascórbico foi avaliado na corrosão do aço em soluções com pH variando de 2 a 6, utilizando técnicas eletroquímicas e medidas gravimétricas. A maior eficiência de inibição (69%) foi observada para o ensaio usando 10^{-3} mol L⁻¹ de ácido ascórbico, em meio com pH 4. Para as mesmas condições do ensaio, os autores constataram um aumento na energia de ativação em relação ao ensaio branco, obtida a partir da construção do gráfico de Arrhenius (FERREIRA et al, 2004).

Extratos de bagaço de uva (DA ROCHA et al, 2012) e casca de alho (PEREIRA et al, 2012) foram testados como inibidores da corrosão do aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Os dois extratos apresentaram maior eficiência de inibição com o aumento de suas concentrações. O aumento da temperatura causou uma diminuição da eficiência de inibição do extrato de bagaço de uva e um aumento na eficiência de inibição do extrato de casca de alho.

A pectina foi recentemente testada como inibidor de corrosão do aço-carbono em solução de HCl através de técnicas eletroquímicas e de medidas de perda de massa. Foi observado um aumento da eficiência de inibição com o aumento da concentração de pectina e com o aumento da temperatura. A diminuição da energia de ativação associada à reação de corrosão, na presença do inibidor indicou a sua adsorção química sobre a superfície do metal. Os resultados obtidos pelas curvas de polarização indicaram que a pectina é um inibidor do tipo misto, pois afetou tanto a reação de oxidação como de redução (FIORI-BIMBI et al, 2015).

O efeito inibidor do extrato da folha de oliveira (*Olea europaea*) na corrosão do aço carbono em ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ foi estudado por El-Eltre (2007). A eficiência de inibição máxima foi de 91%, na concentração de 900 mg L⁻¹ do extrato. Foram feitos ensaios eletroquímicos de curvas de polarização e a partir deles foi observado que a presença do extrato desloca o potencial de corrosão para valores mais negativos e diminui a densidade de corrente de corrosão. Segundo o autor, houve adsorção de compostos fenólicos, presentes no extrato, sobre a superfície do metal (EL-ELTRE, 2007).

Yan e colaboradores (2008), investigaram a ação das purinas e seus derivados, tais como, guanina, adenina, 2,6-diaminopurina, 6-tioguanina e 2,6-dithiopurine, como inibidores de corrosão do aço-carbono em solução HCl 1 mol L⁻¹. Foram feitos ensaios eletroquímicos, gravimétricos e cálculos de química quântica para avaliar a eficiência de inibição. As curvas

de polarização mostraram que nos ensaios com presença da purina, houve inibição das reações anódica e catódica do processo de corrosão. Os resultados dos cálculos de química quântica demonstraram que a inibição pode ser devido à adsorção física, que poderiam resultar do empilhamento entre os elétrons das purinas e a superfície do metal. Foi constatado que a eficiência de inibição aumenta com a concentração da purina e de seus derivados estudados.

O comportamento inibidor do extrato de morango na corrosão do aço em solução de HCl 1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Métodos eletroquímicos e gravimétricos foram utilizados e os resultados apontaram que a inibição de corrosão conferida pelo extrato de morango foi mais pronunciada em solução de HCl. Pode-se observar que a inibição aumenta com a concentração do extrato nos dois meios analisados. Os resultados das medidas de polarização indicam que o extrato de morango comportou-se como um inibidor do tipo misto por afetar tanto a reação de evolução do hidrogênio como a reação de dissolução do aço. A adsorção obedeceu à isoterma de Langmuir (UMOREN et al., 2015).

3.3 Potencial de corrosão e curvas de polarização.

Quando um eletrodo está em equilíbrio, se estabelece um potencial de equilíbrio onde, uma reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede tanto no sentido de oxidação como no de redução. A polarização ocorre quando esse potencial é alterado, como por exemplo, com a imposição de um potencial externo. A diferença entre o potencial de equilíbrio e o potencial resultante da polarização, chama-se sobretensão ou sobrepotencial (η) (WOLYNEC, 2003).

Quando o potencial é deslocado para valores mais baixos, houve uma polarização catódica com aplicação de uma sobretensão catódica. Se o potencial for deslocado para valores maiores, a polarização é dita anódica e houve uma aplicação de sobretensão anódica (**Figura 3**).

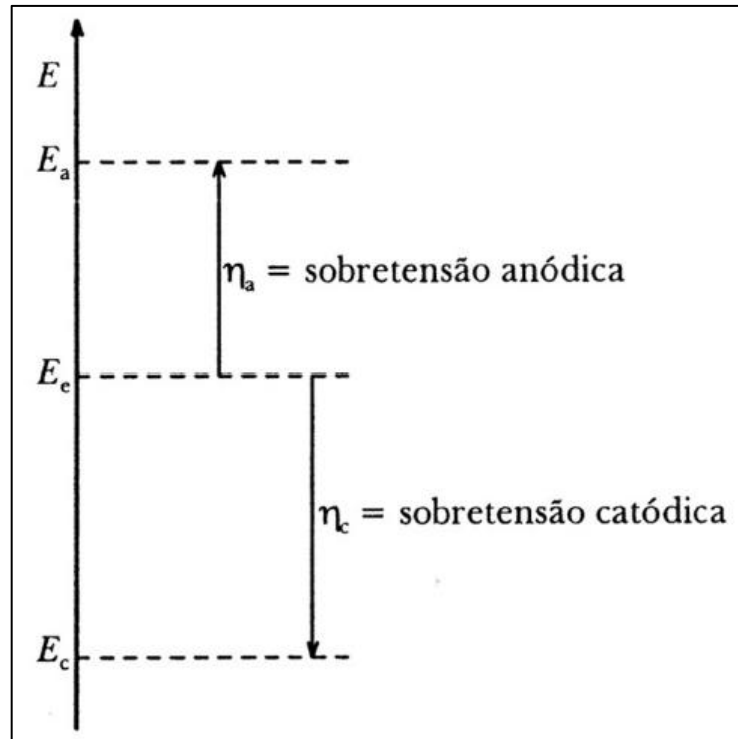


Figura 3. Polarização anódica e catódica de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Um metal, que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão (E_{corr}), que é um potencial intermediário entre os potenciais de equilíbrio da reação anódica e da reação catódica. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. Conhecendo o valor do potencial de corrosão pode-se avaliar o comportamento dos inibidores de corrosão que podem promover proteção anódica, catódica ou ambas.

Durante a corrosão, a densidade de corrente correspondente ao potencial de corrosão é chamada densidade de corrente de corrosão, que é igual a densidade de corrente da reação anódica e catódica pois as velocidades das reações de oxidação e redução são iguais.

Nos estudos de corrosão, é interessante obter curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida pelo potenciostato, para isso, pode-se usar o método potenciodinâmico, em que o potencial do eletrodo é variado continuamente e a resposta de corrente é registrada.

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade e morfologia dos processos que ocorrem na interface metal solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos.

A relação entre a sobretensão aplicada a um metal em solução e a densidade de corrente (j) foi estabelecida empiricamente por Tafel (lei de Tafel) e a expressão matemática dessa lei é conhecida como equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log j \quad \text{(Equação 1)}$$

Na polarização anódica:

$$\eta_a = a_a + b_a \log j_a \quad \text{(Equação 2)}$$

onde os coeficientes a_a e b_a são expressos por:

$$a_a = \left(\frac{-2,3RT}{\beta nF} \right) \log j_{corr} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$b_a = \frac{2,3RT}{\beta nF} \quad \text{(Equação 4)}$$

Já na polarização catódica, tem-se:

$$\eta_c = a_c - b_c \log j_c \quad \text{(Equação 5)}$$

onde os coeficientes a_c e b_c são expressos por:

$$a_c = \left(\frac{-2,3RT}{(1-\beta)nF} \right) \log j_{corr} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$b_c = \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \quad \text{(Equação 7)}$$

Os coeficientes a e b são as chamadas constantes de Tafel, sendo β o coeficiente de transferência de carga da reação anódica e $(1 - \beta)$ o coeficiente de transferência de carga da reação catódica, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura absoluta em Kelvin e F é a constante de Faraday.

Ao obter a curva de polarização, fazendo-se uma polarização anódica e catódica a partir do potencial de circuito aberto de um metal que esteja sofrendo corrosão, a lei de Tafel pode ser representada em um gráfico de E vs $\log(i)$ se o processo estiver sob controle de transferência de carga (**Figura 4**). Verifica-se que neste gráfico, a extrapolação das retas de Tafel determina o potencial de corrosão e também o valor da densidade de corrente de corrosão, além dos parâmetros β_a e β_c , que são obtidos pelas inclinações das retas anódica e catódica.

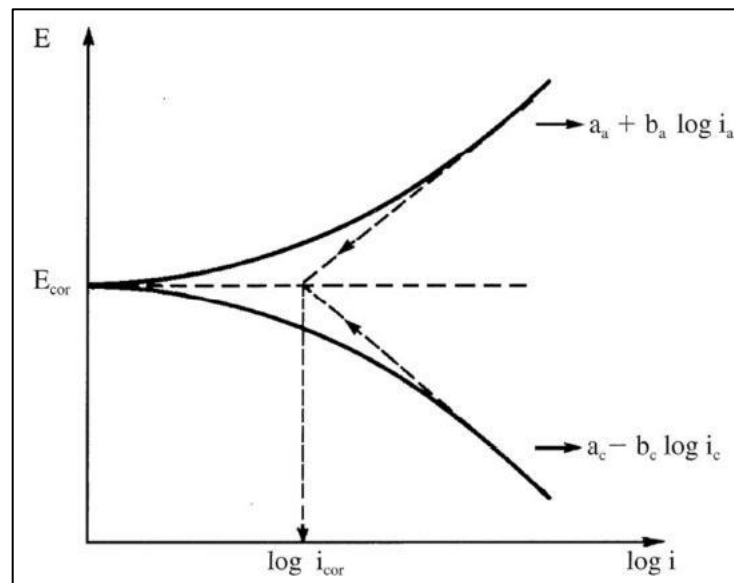


Figura 4. Curvas de polarização, utilizando o método da extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica é um complemento às técnicas de polarização muito utilizada nos estudos de corrosão e possibilita grandes avanços a essas pesquisas (WOLYNEC, 2003).

Nesse método, aplica-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência que possibilitam a medida da taxa de corrosão, resistência de polarização e capacitância da dupla camada elétrica em uma única medida.

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

$$E(t) = A \cos(\omega t) \quad \text{(Equação 8)}$$

A resposta da corrente elétrica para essa oscilação do potencial obedece a equação

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad \text{(Equação 9)}$$

sendo a frequência angular ω dada por $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência com que a corrente alternada oscila e ϕ a defasagem de corrente ou ângulo de fase com relação ao potencial.

A relação entre potencial e corrente é dada pela equação:

$$E(t) = Z I(t) \quad \text{(Equação 10)}$$

É possível exprimir a impedância por meio das relações:

$$Z = |Z| \exp j\phi \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde $|Z|$ é o módulo da impedância, j é o número complexo e ϕ é a diferença de fase entre a corrente e o potencial .

$$Z = Z_r + jZ_i \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde Z é a impedância, Z_r é a parte real e Z_i é a parte imaginária do número complexo Z .

No método de espectroscopia de impedância eletroquímica as medidas de Z são obtidas utilizando-se um potenciostato, o qual envia à célula eletroquímica um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente alternada (WOLYNEC, 2003).

O processo de corrosão de um metal que esteja sob transferência de carga e seja atribuído a uma única constante de tempo e à capacitância da dupla camada elétrica pode ser representado pelo circuito equivalente da **Figura 5**. Neste caso, o digrama de Nyquist é representado por um único arco capacitivo (**Figura 6**). A capacitância da dupla camada elétrica é calculada pela seguinte expressão:

$$CDL = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R_{pt}} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 13})$$

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

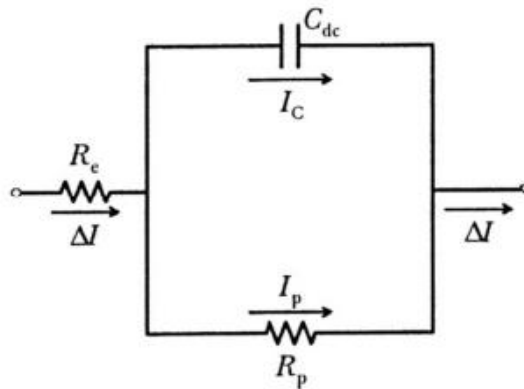


Figura 5. Circuito equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).

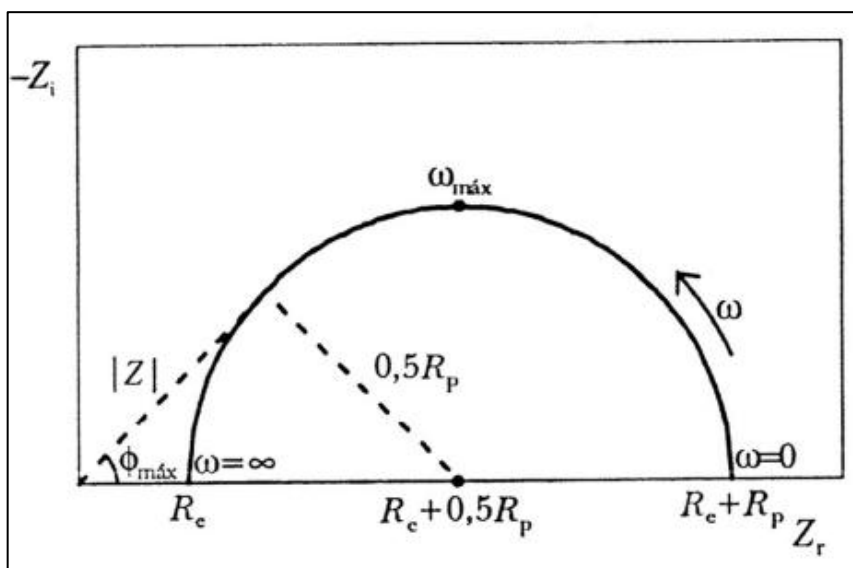


Figura 6. Diagrama de Nyquist, representando os valores obtidos em um ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para um processo corrosivo representado pelo circuito equivalente da **Figura 5** (WOLYNEC, 2003).

É possível observar neste diagrama que em altas frequências, a impedância é dada pela resistência da solução (R_e) e em baixas frequências, que são os pontos localizados no lado direito do diagrama, a impedância é a soma das resistências da solução e de polarização ($R_e + R_p$).

3.5 Soja

A soja (*Glycine Max.* (L) Merrill) é um produto agrícola de grande interesse mundial graças à versatilidade de aplicação de seus produtos na alimentação humana e animal e ao seu valor econômico nos mercados nacional e internacional. O Brasil está entre os maiores produtores de soja do mundo e a leguminosa é cultivada em várias regiões do País (SILVA et al, 2006).

Diversas pesquisas sobre a soja mostram os vários benefícios do seu consumo para saúde humana devido a sua composição nutricional. O grão de soja contém aproximadamente 20% de lipídios, 40% de proteínas, 35% de carboidratos (dos quais 17% são fibras dietéticas) e 5% de cinzas em base seca. Esse conteúdo pode variar dependendo de fatores genéticos (tipo de cultivar) e ambientais (localização geográfica e época de semeadura). Além disso, a soja também contém diversas vitaminas em sua composição (GONÇALVES et al, 2014) (SILVA, 2014).

Os triacilgliceróis compreendem cerca de 96% da fração lipídica da soja. Outros componentes são os fosfolipídios, matéria insaponificável (tocoferóis e fitoesteróis) e os ácidos graxos livres. A maioria dos carboidratos presentes na soja são polissacarídeos não amiláceos e oligossacarídeos (SILVA, 2014).

As vitaminas hidrossolúveis presentes no grão são principalmente tiamina, riboflavina, niacina, ácido pantotênico e ácido fólico. A fração lipossolúvel é composta principalmente pelas vitaminas A e E, porém, como ocorre com a vitamina C, quantidades significativas de vitamina A somente estão presentes nos grãos imaturos ou sementes germinadas (SILVA, 2014).

Os efeitos benéficos da ingestão da soja podem estar relacionados não somente à sua rica composição nutricional, mas também à presença de componentes bioativos no grão, os

chamados fitoquímicos. Por esse motivo a soja tem sido pesquisada também como fonte dessas substâncias, pois tem sido observada uma relação entre o consumo de soja e a redução dos riscos de doenças crônicas não-infecciosas como as doenças cardiovasculares, alguns tipos de cânceres e osteoporose (SILVA et al, 2006).

A soja possui uma enorme gama de fitoquímicos que são componentes do metabolismo secundário das plantas com grande importância em sua sobrevivência e funcionamento apropriado. Dentre as principais classes podemos citar os compostos fenólicos, em especial as isoflavonas (**Figura 7**), e os terpenos, sendo as saponinas o principal representante na soja e seus derivados (SILVA, 2014).

Diversos efeitos à saúde são relacionados às saponinas da soja, incluindo atividade anticâncer de cólon, fígado e mama, efeito hipocolesterolêmico e cardioprotetor, atividade antiviral, ação hepatoprotetora e atividade antioxidante. Com relação às isoflavonas, seu consumo tem sido associado a múltiplos efeitos benéficos em diversas doenças crônicas e condições patológicas, incluindo certos tipos de câncer, doenças cardiovasculares e prevenção da obesidade (SILVA, 2014).

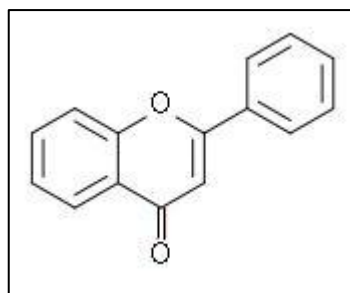


Figura 7. Estrutura Química da Isoflavona.

3.5.1 Farelo de soja

Estima-se que a ingestão diária de soja e seus derivados tradicionais nos países asiáticos seja de aproximadamente 20 a 80 g, enquanto que nos países ocidentais esse consumo é estimado em apenas 1 a 3 g por dia. Nos países ocidentais raramente a soja é

consumida na forma integral, sendo o grão utilizado usualmente para a extração do óleo, um dos mais utilizados para cocção no mundo (SILVA, 2014).

A extração do óleo é realizada com solvente orgânico ou por prensagem, sendo a extração com solvente a mais utilizada na indústria (**Figura 8**). No processo de extração com solvente orgânico utiliza-se geralmente o hexano, que tem ponto de ebulição próximo a 70°C. Os flocos laminados são introduzidos no extrator após passarem por um processo de limpeza e secagem. Ao final do processo obtém-se o óleo e um resíduo protéico, conhecido como farelo ou torta de soja (SILVA, 2014).

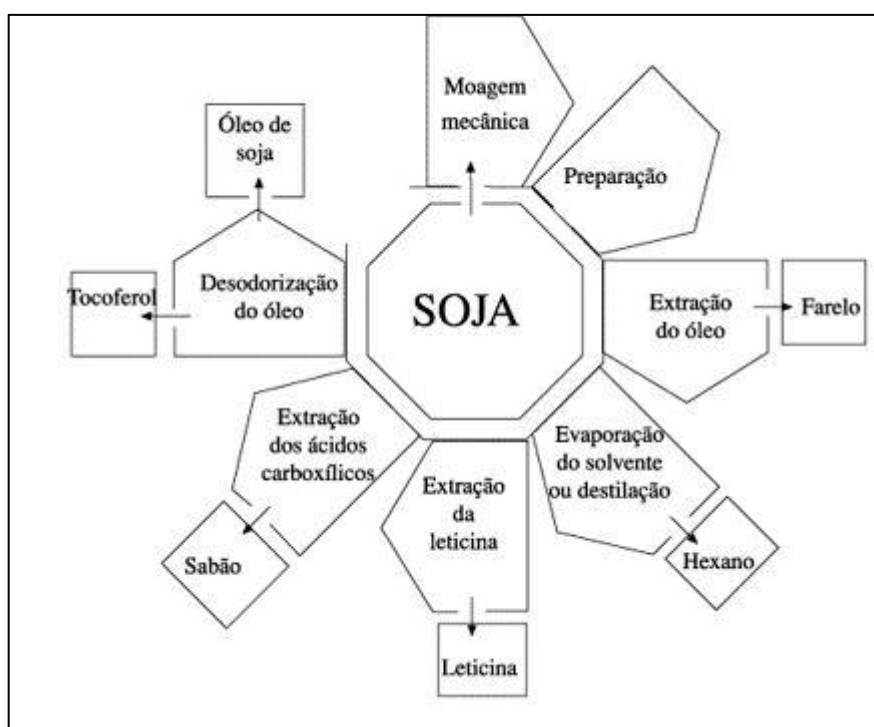


Figura 8. Estágios do processo químico industrial da extração do óleo de soja. (VIANNA, 1999).

Além do elevado conteúdo proteico, tem-se mostrado que a torta também apresenta quantidades significativas de componentes funcionais, como as isoflavonas e saponinas. Portanto, seria de grande vantagem para a indústria alimentícia, em especial a de alimentos funcionais, a incorporação destes componentes funcionais nos alimentos através da torta de soja. Por ser um co-produto da indústria do óleo de soja, essa matéria prima também possui a vantagem do baixo custo (SILVA, 2014).

Em relação à composição nutricional, os teores de proteínas e carboidratos no farelo de soja se mostram maiores que nos grãos de soja. Silva (2014) mostrou que o teor de proteínas nos grãos está na faixa de 30 a 40 %, enquanto que em amostras de farelo, 40 a 50 %. Em relação aos teores de carboidrato, valores nas faixas de 35 a 45% e 40 a 45% foram encontrados nas amostras de grãos e farelos de soja, respectivamente.

Silva (2014) também demonstrou que o farelo de soja é uma rica fonte de isoflavonas e saponinas de soja. O extrato seco obtido a partir do farelo de soja apresentou cerca de 5,6 mg/g de isoflavonas totais e 15,3 mg/g de saponinas de soja. Além disso, a análise do teor de fenóis totais, flavonoides totais e de saponinas totais mostrou ser 57%, 29 % e 32 %, respectivamente superiores em farelo de soja do que no próprio grão de soja. Os autores correlacionaram esse aumento nos teores devido à extração de lipídeos na produção de farelo de soja, que causa um enriquecimento dos componentes funcionais presentes na fração de proteína.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1. Obtenção do extrato seco do farelo de soja

O extrato foi obtido por infusão. Para tal, 50 g de farelo de soja foram adicionados a 500 mL de água bidestilada a 100 °C, permanecendo em repouso por 1 hora fora do aquecimento. Em seguida foi realizada filtração e o filtrado foi congelado para posterior liofilização, a fim de obter o extrato seco.

4.2. Preparação dos corpos de prova.

A liga utilizada na confecção dos corpos-de-prova foi o aço-carbono AISI 1020 (composição: 97 - 99% Fe; 0,30% Mn; 0,18 – 0,23% C; 0,04% P; 0,05% S m/m).

Para realização do ensaio de perda de massa, foram utilizados pequenas placas de aço-carbono 1020 com área aproximada de 14 cm².

Os corpos-de-prova foram previamente lixados com lixas d'água com granulometria até 100 mesh e em seguida jateados com areia.

4.3. Meio Corrosivo

Nos ensaios de corrosão foi utilizado como meio corrosivo a solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtida a partir de HCl 37% (Merck Co.) diluído em água bidestilada.

4.4. Ensaio gravimétricos

Foram preparadas soluções do extrato seco do farelo de soja nas concentrações de 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹ em HCl 1 mol L⁻¹.

Três corpos-de-prova previamente pesados e de área medida, foram imersos em um béquer contendo a solução corrosiva na ausência e na presença do inibidor. O tempo de imersão foi de 2, 24 e 48 horas.

Ao fim do ensaio, os corpos de prova foram retirados do meio corrosivo, lavados com água destilada e acetona e após secos, foram pesados em balança analítica, a fim de obter a massa final. Este procedimento foi realizado em duplicata.

A perda de massa foi determinada pela variação de massa do corpo de prova (massa inicial – massa final).

Para estas medidas as áreas foram medidas com paquímetro digital e as massas foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg.

A taxa de corrosão (W_{corr}) foi determinada por:

$$W_{corr} = \frac{\text{Perda de massa}}{\text{tempo} \times A} \quad \text{(Equação 14)}$$

onde A é a área do corpo-de-prova.

A eficiência de inibição ($EI\%$) foi determinada segundo tal equação:

$$EI\% = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \quad \text{(Equação 15)}$$

onde $W_{corr,0}$ é a taxa de corrosão na ausência de inibidor e W_{corr} é a taxa de corrosão na presença do inibidor.

4.5. Ensaio gravimétricos com variação da temperatura

Foram realizados ensaios a diferentes temperaturas: 25, 35, 45 e 55 °C. Os ensaios foram feitos de maneira semelhante aos descritos no item 4.4, porém o parâmetro concentração do extrato de farelo de soja foi fixado em 200 mg L⁻¹ e o parâmetro tempo de imersão foi fixado em 2 horas.

Através deste ensaio determina-se graficamente a energia de ativação aparente (E_a) associada ao processo de corrosão, de acordo com a equação de Arrhenius.

$$\log W_{corr} = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log A \quad \text{(Equação 16)}$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, A é o fator pré-exponencial, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases ideais.

4.6. Análise de superfície utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os corpos-de-prova utilizados na análise morfológica foram tratados superficialmente com lixas d'água com granulometrias 100, 300, 600 e 1200 mesh até obtenção de superfície espelhada. Em seguida, foram lavados com água destilada e álcool comercial e secos naturalmente. Foi realizado o ensaio de perda de massa com imersão por 2 horas em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} na ausência e presença de 400 mg L^{-1} do extrato de farelo de soja. Após esse período, os corpos-de-prova foram retirados do meio corrosivo e secos. Para análise da superfície utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quanta 400 do Centro de Tecnologia Mineral, que possui magnitude de 2000 x.

4.7. Ensaio eletroquímicos

O aço-carbono 1020 foi usado como eletrodo de trabalho nos ensaios eletroquímicos, para isso ele foi lixado em poletroz com lixas d'água de granulometria 100, 320, 600, 1200 e 2000 mesh. Após ser lixadas, foi lavado com água destilada e acetona e seco naturalmente.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula contendo três eletrodos: o aço-carbono 1020 com área de contato com a solução fixada em $0,758 \text{ cm}^2$, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina (0,5 mm de espessura) de grande área superficial como contra-eletrodo. O aparelho utilizado foi o potenciostato modelo Autolab PGSTAT 128 N da Metrohm, acoplado a um computador.

4.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O programa utilizado nos ensaios de impedância foi o FRA (Frequency Response Analyzer System), que permite aquisição e tratamento dos dados, com intervalo de frequência de 100 kHz - 10 mHz, com pontos distribuídos na escala logarítmica com 10 pontos/ década na amplitude de 10 mV (rms). As medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão com regulação potencioestática.

A eficiência de inibição ($EI\%$) foi determinada a partir da equação:

$$EI(\%) = \theta \times 100 \quad \text{(Equação 17)}$$

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \quad \text{(Equação 18)}$$

onde θ é o grau de recobrimento e R_{ct} é o valor da resistência de transferência de carga na presença do inibidor e R_{ct}° é o valor da resistência de transferência de carga na ausência do inibidor.

4.7.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

Antes de cada leitura foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto (E_{CA}) durante 4000 segundos que é o tempo necessário para sua estabilização.

As curvas de polarização foram traçadas de -300 mV a +300 mV em relação ao E_{CA} , com velocidade de varredura igual a 1 mV s⁻¹ utilizando um sistema potencioestato/galvanostato Autolab - PGSTAT 128 N controlado pelo programa GPES (General Purpose Electrochemical System), que além de controlar o experimento, permite a aquisição e tratamento de dados.

A eficiência de inibição ($EI\%$) foi determinada pela equação:

$$EI(\%) = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \times 100 \quad \text{(Equação 19)}$$

onde $j_{corr,0}$ é a densidade de corrente de corrosão na ausência de inibidor e j_{corr} é a densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor.

4.8. Determinação de Fenóis Totais

Ensaio realizado pelo Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Departamento de Bioquímica. IQ/UFRJ.

A solução padrão estoque de fenóis totais foi preparada a partir da solubilização de 0,01 g de ácido gálico (pesado com precisão de 0,1 mg) em 1 mL de Etanol PA e avolumado para 10 mL em balão volumétrico com água Milli-Q.

A partir da solução estoque, foram preparadas soluções padrão para a curva analítica, em concentrações: $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, $15 \mu\text{g mL}^{-1}$, $25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $65 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Para o preparo da solução de carbonato de sódio 20% (m/v), 20 g de Na_2CO_3 foram pesados em erlenmeyer, adicionando-se 80 mL de água Milli-Q e levando à fervura em placa de aquecimento. Após fervura, a solução foi deixada em repouso por 24 horas. Antes de utilizar, a solução foi filtrada para um balão de 100 mL e avolumada com água Milli-Q.

As amostras para o ensaio de fenóis foram preparadas a partir da solubilização de 0,05 g de extrato de farelo de soja em água Milli-Q. A solução foi transferida para balão volumétrico de 10,0 mL e avolumada com água Milli-Q.

Procedimento de Ensaio: Pipetar 200 μL das soluções padrões e das amostras em tubos de ensaio, acrescentar 1400 μL de água Milli-Q, depois adicionar 100 μL do reagente de Folin, agitar no vortex, esperar no mínimo 30 segundos (não ultrapassar 8 minutos), adicionar

300 µL de carbonato de sódio e agitar novamente. Levar os tubos ao banho-maria a 40 °C por 30 minutos.

A análise foi conduzida em Espectrofotômetro. As absorvâncias de padrões e amostras são registradas em comprimento de onda 765 nm.

O ensaio em branco foi preparado da mesma maneira.

4.9. Determinação do teor de saponinas.

Ensaio realizado pelo Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos, Departamento de Bioquímica. IQ/UFRJ.

O extrato padrão de saponinas foi preparado a partir da solubilização de 10 mg do padrão de saponinas em metanol e avolumado para 10 mL em balão volumétrico com metanol. A solução foi deixada no ultrassom por 10 minutos e posteriormente acondicionada no congelador.

A solução de Vanilina foi preparada solubilizando 1 g de vanilina em etanol e avolumando para 10 mL com etanol, esta solução foi acondicionada no congelador.

Para o preparo da solução de Ácido Sulfúrico, diluiu-se 75 mL de ácido sulfúrico 97% em 20 mL de água deionizada com banho de gelo. Avolumou-se até 100 mL na proveta.

A partir da solução estoque de saponinas, foram preparadas soluções padrão para a curva analítica:

- 0,1 mg/mL: 0,1 mL da solução mãe (1 mg/mL) e 0,9 mL de metanol;
- 0,2 mg/mL: 0,2 mL da solução mãe (1 mg/mL) e 0,8 mL de metanol;
- 0,3 mg/mL: 0,3 mL da solução mãe (1 mg/mL) e 0,7 mL de metanol;
- 0,4 mg/mL: 0,4 mL da solução mãe (1 mg/mL) e 0,6 mL de metanol;
- 0,8 mg/mL: sendo 0,8 mL da solução mãe (1 mg/mL) e 0,2 mL de metanol;
- 1,0 mg/mL: Pipetar a solução padrão sem nenhuma diluição.

Em tubos de ensaio as seguintes soluções foram adicionadas:

Tabela 1: Soluções para análise de saponinas totais.

TUBO	METANOL (mL)	PADRÃO (mL)	AMOSTRA (mL)	VANILINA (mL)
BRANCO	0,1	---	----	0,1
P1	---	0,1	----	0,1
P2	---	0,1	----	0,1
P3	----	0,1	-----	0,1
P4	----	0,1	-----	0,1
P5	----	0,1	-----	0,1
P6	----	0,1	----	0,1
AMOSTRA	----	----	0,1	0,1

Os tubos foram colocados em banho de gelo por 5 minutos, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico 72% em cada tubo, agitando em vórtex após cada adição, em seguida levou-se os tubos ao banho-maria a 60°C por 10 minutos. Após esse período, eles foram resfriados novamente no banho de gelo por aproximadamente 5 minutos e realizou-se a leitura da absorbância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste projeto. Os resultados serão apresentados para cada ensaio realizado, em tópicos correspondentes a cada ensaio.

5.1 Perda de Massa

Os ensaios gravimétricos foram conduzidos na ausência e presença do extrato do farelo de soja em diferentes concentrações e tempos de imersão. A **Tabela 2** mostra os resultados dos ensaios gravimétricos realizados com aço-carbono 1020 variando a concentração do extrato e o tempo de imersão: média e desvio-padrão (DP) das taxas de corrosão (W_{corr}) observadas e eficiência de inibição (EI). Observa-se que a média da taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração de inibidor para todos os tempos de imersão estudados.

Tabela 2: Resultados dos Ensaio Gravimétricos Conduzidos com Distintas Condições Iniciais.

Tempo de imersão (horas)	Concentração do inibidor (mg L^{-1})	Média W_{corr} ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	DP W_{corr} ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	EI (%)
2	0	0,003514	0,000065	-
	100	0,001471	0,000083	58
	200	0,001208	0,000078	66
	400	0,001121	0,000050	68
	800	0,001011	0,000005	71
24	0	0,001856	0,000109	-
	100	0,000205	0,000005	89
	200	0,000166	0,000009	91
	400	0,000136	0,000020	93
	800	0,000128	0,000005	93
48	0	0,001156	0,000034	-
	100	0,000119	0,000005	90
	200	0,000105	0,000006	91
	400	0,000084	0,000016	93
	800	0,000065	0,000008	93

Para o tempo de imersão de 2 horas, a eficiência de inibição (EI) aumentou com a concentração de inibidor, chegando a um máximo de 71% de inibição utilizando 800 mg L⁻¹ de farelo de soja. Verificou-se que para os tempos de imersão de 24 e 48 horas a eficiência de inibição (EI) não variou significativamente com o aumento da concentração do inibidor, apresentando valor máximo de 93% a partir de 400 mg L⁻¹ de extrato de farelo de soja.

Foi avaliado o efeito da temperatura na ação inibidora do extrato de farelo de soja na corrosão do aço-carbono 1020 em ensaio com tempo de imersão de 2 horas e concentração de 200 mg L⁻¹ de inibidor. De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 3**, observa-se que tanto na ausência como na presença de 200 mg L⁻¹ do inibidor o valor médio da taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura. Neste caso, observa-se ainda um aumento da eficiência de inibição com a temperatura. A maior eficiência de inibição da corrosão, 80%, foi encontrada no ensaio à temperatura de 55°C.

Tabela 3: Efeito da Temperatura na ação inibidora do extrato de farelo de soja na corrosão do aço-carbono 1020 em ensaio com tempo de imersão de 2 horas e concentração de inibidor 200 mg L⁻¹.

BRANCO			200 mg L ⁻¹ INIBIDOR		
Temperatura (°C)	Média W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	DP W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	Média W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	DP W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
25	0,003187	0,000110	0,001001	0,000038	69
35	0,004814	0,000090	0,001314	0,000048	73
45	0,008106	0,000118	0,001793	0,000053	78
55	0,012016	0,000132	0,002367	0,000144	80

Com os dados obtidos, foi possível determinar, graficamente, a energia de ativação aparente associada à corrosão do aço-carbono 1020. A **Figura 9** mostra o gráfico de Arrhenius, onde o logaritmo da taxa de corrosão é expresso em função do inverso da temperatura absoluta do ensaio.

A energia de ativação aparente obtida para o ensaio na ausência de inibidor foi de 36,5 kJ mol⁻¹ e igual a 23,2 kJ mol⁻¹ na presença de 200 mg L⁻¹ de inibidor.

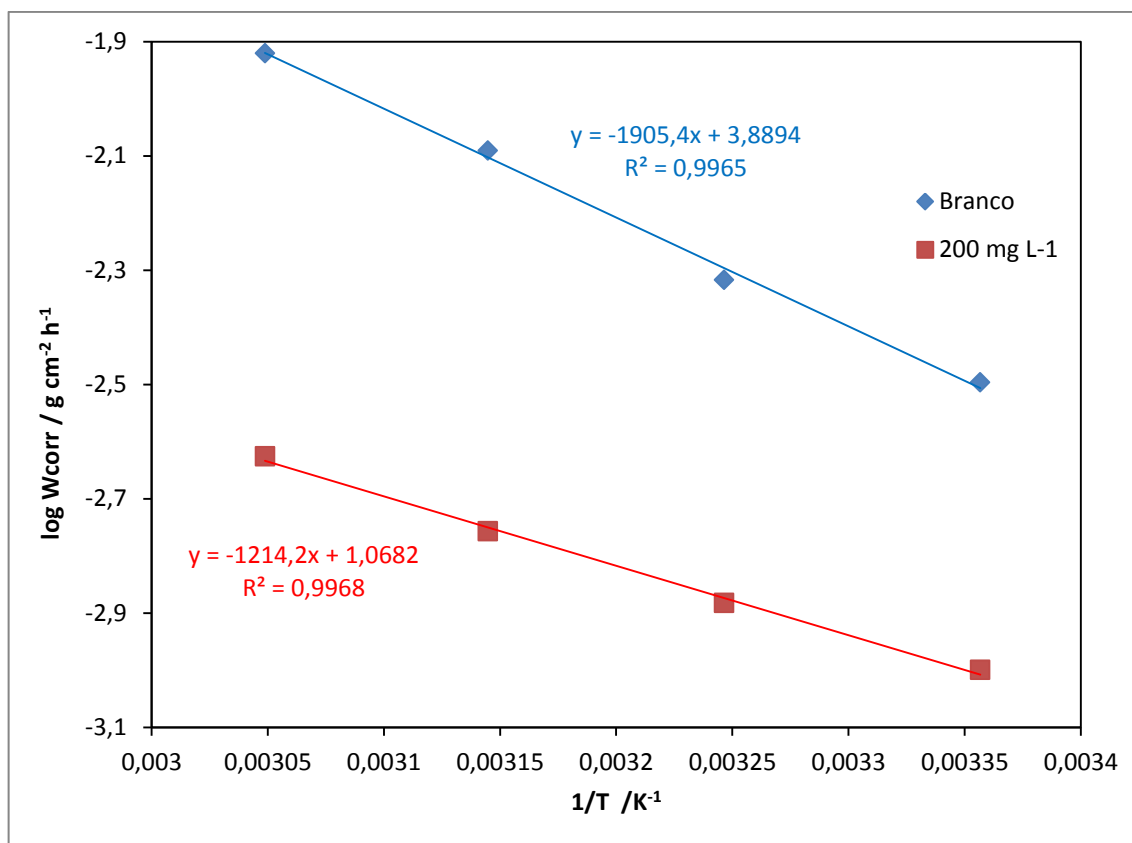


Figura 9. Gráfico log W_{corr} versus 1/T para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato do farelo de soja.

Pode-se observar que em temperaturas mais elevadas há uma maior diferença entre as taxas de corrosão obtidas na ausência e na presença do inibidor. O aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura e a diminuição da inclinação da reta obtida para o ensaio na presença do inibidor comparada com a reta obtida no ensaio do branco, e por consequência a menor energia de ativação aparente associada à corrosão na presença do inibidor indica uma adsorção química do inibidor na superfície do metal. No caso de ser uma adsorção física, o esperado seria encontrar uma eficiência de inibição menor em temperaturas mais elevadas, pois nestas condições a dessorção do inibidor da superfície do metal seria favorecida.

5.2 Curvas de Polarização

A **Figura 10** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os ensaios com aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor.

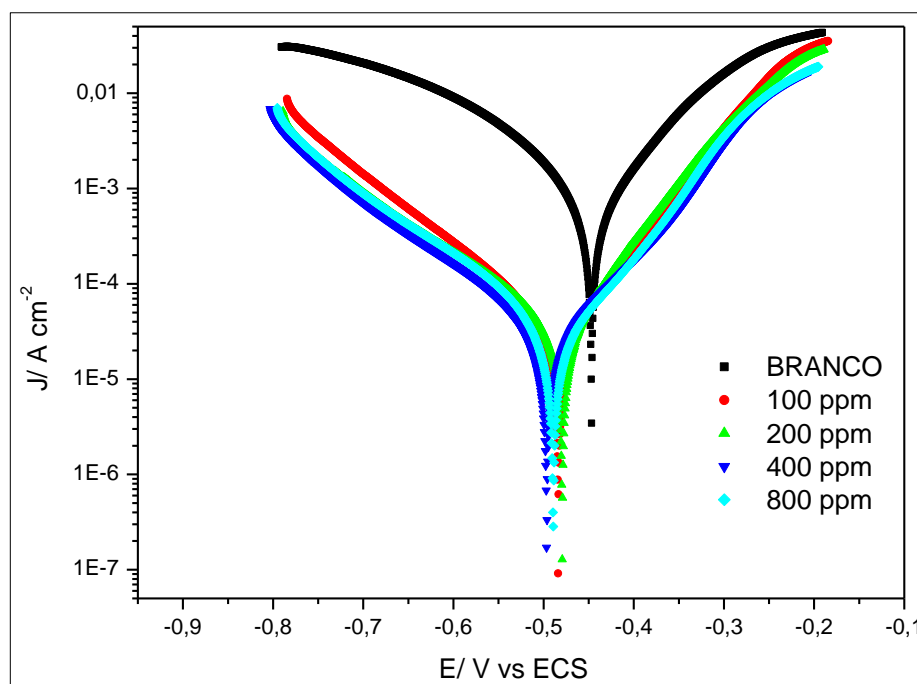


Figura 10. Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtida para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e na presença do extrato de farelo de soja.

As curvas de polarização mostram que a presença do extrato causou um decréscimo nas densidades de corrente anódica e catódica, sendo esse decréscimo mais expressivo no ramo catódico. Isso mostra que a adição do inibidor reduz a dissolução do metal, bem como retarda a reação de evolução do hidrogênio, e, conseqüentemente, diminuiu o processo de corrosão.

Também pode ser observado que a adição do inibidor desloca o potencial de corrosão para valores mais negativos, sendo a maior variação do potencial de corrosão em relação ao branco, observada para o ensaio com 400 mg L⁻¹ do extrato de farelo de soja. Como o deslocamento máximo foi de 42 mV, não se pode afirmar que o inibidor seja do tipo catódico. Um inibidor pode ser classificado como catódico ou anódico se a diferença do potencial de corrosão for maior que 85 mV com relação ao potencial de corrosão obtido no ensaio do branco (TORRES et al, 2011).

Na **Tabela 4** encontram-se os parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação das retas de Tafel. Pode-se observar que houve uma diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}) na presença do extrato de farelo de soja em relação ao branco.

O aumento do valor da constante anódica de Tafel sugere que o inibidor cause uma modificação no mecanismo de dissolução do metal e o aumento do valor da constante catódica de Tafel sugere que a presença do inibidor modifica o mecanismo de redução de H^+ a H_2 (TORRES et al, 2011). Analisando as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c) na tabela 3, não verifica-se um aumento no valor de β_a e β_c na presença do inibidor então não pode-se afirmar que o extrato do farelo de soja atue no mecanismo das reações anódica e catódica.

Tabela 4: Parâmetros de Tafel e eficiência de inibição de corrosão.

INIBIDOR (mg L ⁻¹)	E_{CA} (mV)	E_{corr} (mV)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	EI (%)
0	-489	-441	79	102	0,59	
100	-483	-469	84	141	0,05	92%
200	-485	-472	78	157	0,043	93%
400	-483	-483	106	158	0,037	94%
800	-481	-468	92	164	0,042	93%

Pode-se perceber uma redução significativa da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) comparando o ensaio na ausência de inibidor com os ensaios na presença de inibidor. O aumento da concentração do inibidor não altera expressivamente a densidade de corrente de corrosão e a eficiência de inibição que teve valor calculado de 92 a 94% de inibição.

5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A **Figura 11** mostra os diagramas de Nyquist para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

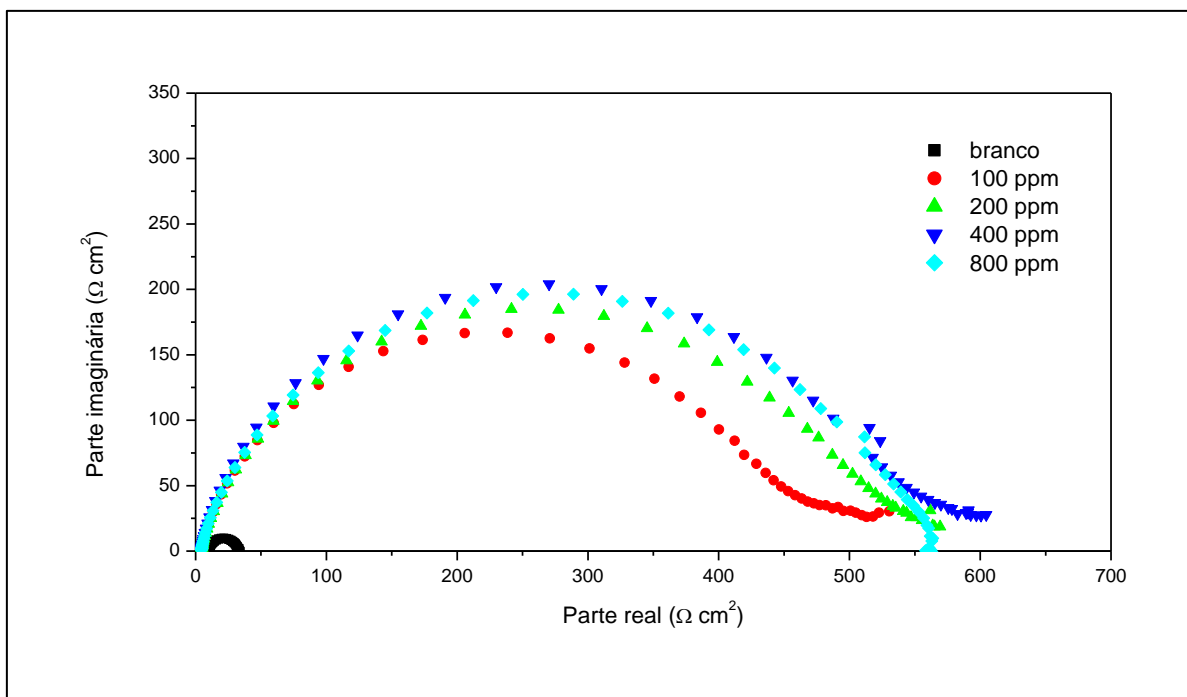


Figura 11. Diagramas de Nyquist para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os diagramas de Nyquist mostram que tanto no ensaio realizado na ausência como nos ensaios realizados na presença de inibidor, encontra-se apenas um arco capacitivo achatado, indicando que a reação é controlada pela transferência de carga. Este arco achatado é característico de eletrodos sólidos e pode ser atribuído a não homogeneidade da superfície durante a corrosão, à capacitância da dupla camada elétrica e a uma etapa de transferência de carga (PEREIRA et al, 2012).

Os diagramas de impedância podem ser vistos na **Figura 12** na forma de diagramas de Bode. Neles é possível ver uma única constante de tempo tanto no ensaio na ausência como nos ensaios na presença do inibidor.

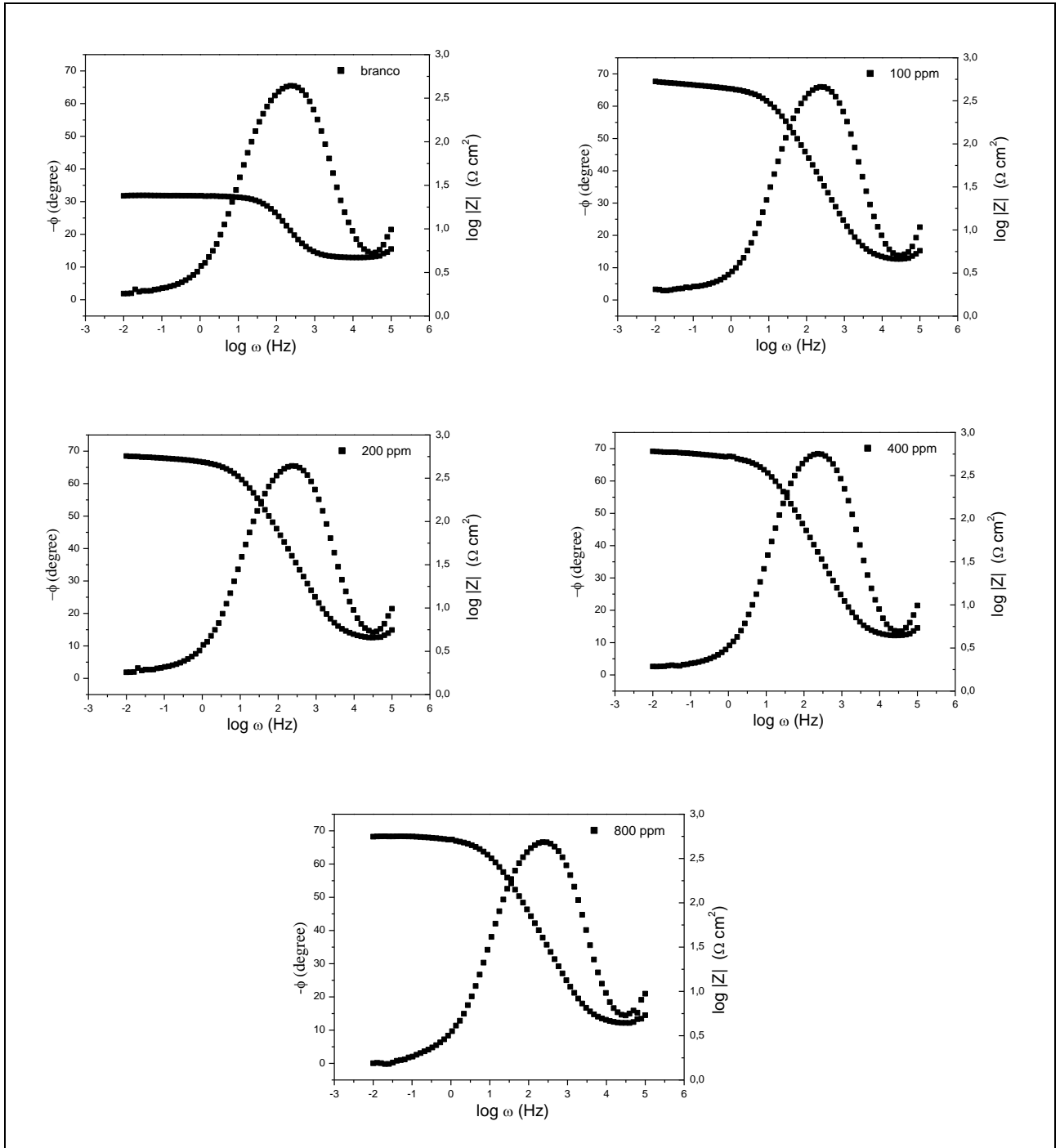


Figura 12. Diagramas de Bode para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Na **Tabela 5** encontram-se os parâmetros experimentais obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 5: Resultados obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

INIBIDOR mg L ⁻¹	f _{máx} Hz	C _{dl} μF cm ⁻²	R _{ct} Ω m ²	EI
0	90,5	232	18	
100	8,9	86	365	95%
200	11,05	98	413	96%
400	11,05	76	432	96%
800	11,05	96	439	96%

Pode-se observar que houve diminuição da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e um aumento da resistência de transferência de carga (R_{ct}) nos ensaios realizados com a presença do extrato de farelo de soja em relação ao ensaio em branco. Os resultados podem ser atribuídos à adsorção de substâncias, presentes nos extratos, na interface metal/solução que resulta na formação de uma camada protetora que pode diminuir a área de contato entre o metal e a solução, diminuindo a transferência de carga.

A eficiência de inibição (EI), calculada a partir da R_{ct} não variou com o aumento da concentração do inibidor e obteve valor de 95 e 96% de inibição.

Com os valores de R_{ct} e o cálculo do grau de recobrimento do inibidor (θ) (**Equação 18**), foi possível utilizar o modelo da isoterma de Langmuir (**Equação 20**) para descrever a relação entre a concentração do inibidor (C) e seu grau de recobrimento (θ).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{(Equação 20)}$$

A **Figura 13** apresenta a Isoterma de Langmuir obtida para o aço-carbono 1020 a partir dos resultados de impedância utilizando diferentes concentrações do extrato do farelo de soja em soluções de HCl 1 mol L^{-1} .

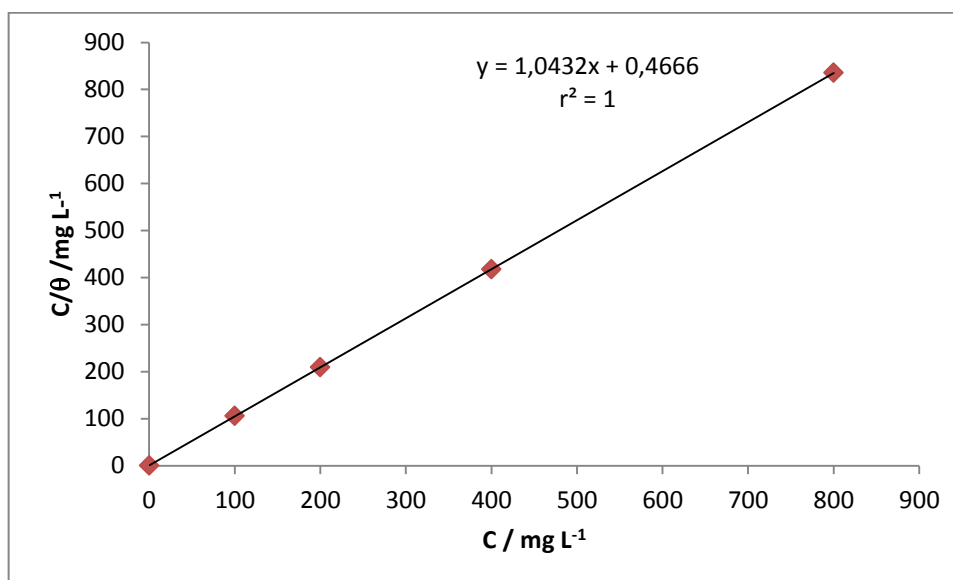


Figura 13: Isoterma de Langmuir obtida para o aço-carbono 1020 em ensaios de impedâncias utilizando diferentes concentrações do extrato do farelo de soja em soluções de HCl 1 mol L^{-1}

Os valores obtidos para θ traçados em função da concentração dos extratos se ajustaram à isoterma de Langmuir com ótima linearidade, com coeficiente de correlação linear (r^2) igual a 1, coeficiente angular igual a 1,04. A constante de equilíbrio de adsorção calculada a partir do gráfico tem valor de $2,14 \text{ L mg}^{-1}$.

A isoterma de Langmuir é utilizada para demonstrar a adsorção em monocamada e está baseada nas hipóteses que a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, que todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme e que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação de sítios vizinhos (ATKINS, 2012).

5.4 MEV

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura são mostradas na **Figura 14**. As figuras **14A** e **14B** mostram, respectivamente, a superfície do aço-carbono após ensaio de 2 horas com ausência e presença de 400 mg L^{-1} de inibidor. Observa-se que a imagem da superfície do aço carbono após ensaio na ausência de inibidor está bastante rugosa e com presença de produtos de corrosão e cavidades causadas pelo ataque do ácido clorídrico à superfície do metal. A superfície obtida após ensaio com presença do inibidor está menos rugosa, caracterizando uma proteção à superfície do metal conferida pelo inibidor. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos pela perda de massa e pelos ensaios eletroquímicos.

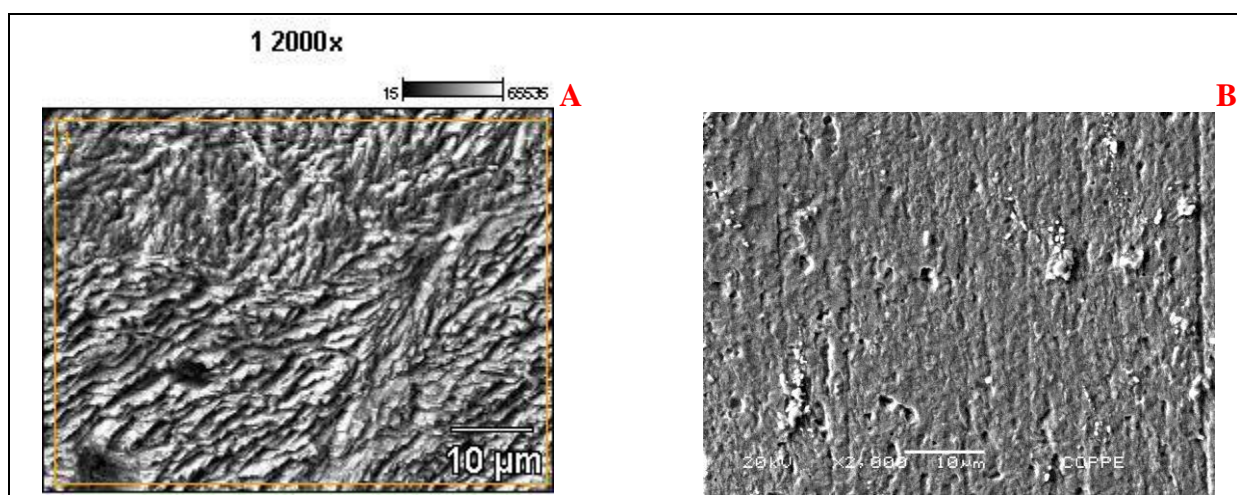


Figura 14. Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para: (A) ensaio em branco; (B) ensaio na presença de inibidor em 400 mg L^{-1} .

5.5 Fenóis Totais e Saponinas Totais.

As **Tabelas 5** e **6** apresentam os resultados do teor de fenóis totais e saponinas totais, respectivamente, encontrados no extrato do farelo de soja. Através da análise conduzida por espectrofotômetro, seguindo a metodologia descrita nos itens 4.8 e 4.9, foi possível calcular

os teores de fenóis e saponinas que apresentaram resultado de 1050,51 mg de fenóis e 6.655 mg de saponinas em 100 g de extrato de farelo de soja.

Silva (2014) obteve dois extratos secos de farelo de soja, um utilizando etanol e outro utilizando uma mistura ternária de água, etanol e acetato de etila como solvente e mediu o teor de fenóis e saponinas pelo método espectrofotométrico. O teor de fenóis totais e saponinas totais encontrados para os extrato etanólico foi de 480 mg e 4.390 mg em 100 g de extrato, respectivamente. Para o extrato em que foi utilizado a mistura ternária como solvente, os teores de fenóis totais e saponinas totais foi 1.050 mg e 25.310 mg em 100 g de extrato, respectivamente.

Os compostos fenólicos e as saponinas podem ser apontados como possíveis responsáveis pela eficiência de inibição do farelo de soja por apresentarem características antioxidantes e surfactantes, respectivamente.

6. CONCLUSÕES

O estudo da ação inibidora do extrato de farelo de soja na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ levou a conclusão que este extrato é um eficiente inibidor de corrosão nas condições analisadas. Os ensaios gravimétricos e eletroquímicos e o resultado da análise da superfície do aço-carbono corroboraram entre si e mostraram que o extrato de farelo de soja possui eficiência de inibição de até 96% e que ele concede proteção à superfície do aço-carbono.

Nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, a presença do extrato promoveu o aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura e diminuição da energia de ativação do processo de corrosão, em relação aos ensaios realizados na ausência de inibidor, caracterizando um mecanismo de adsorção química do extrato na superfície metálica.

Os resultados obtidos a partir das curvas de polarização e dos diagramas de impedância eletroquímica mostram que o extrato de farelo de soja age como inibidor por meio de um processo de adsorção, reduzindo as densidades de corrente anódica e catódica e aumentando a resistência de transferência de carga, o que leva à diminuição das densidades de corrente de corrosão.

O processo de adsorção de substâncias presentes no extrato de farelo de soja na superfície do metal obedeceu a isoterma de Langmuir, o que indica a ausência de forças de interação entre as moléculas adsorvidas.

A análise do teor de fenóis totais e saponinas totais apresentou resultado de 1050,51 mg de fenóis e 6.655 mg de saponinas em 100 g de extrato de farelo de soja. Esses resultados levam à hipótese de que essas substâncias poderiam ser apontadas como responsáveis pela eficiência de inibição de corrosão do extrato de farelo de soja. Trabalhos futuros de avaliação da eficiência de inibição de extratos enriquecidos com fenóis e saponinas são necessários para confirmar essa hipótese.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudar a eficiência de inibição de extratos enriquecidos com saponinas e fenóis na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ para avaliá-los como possíveis responsáveis pela eficiência de inibição do farelo de soja.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<<http://macaeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia3&edicao=18>>, Acesso em 22 de abril de 2015.

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

CHETOUANI, A.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. **Pigment & Resin Technology**, v. 33, n.1, p. 26-31, 2004.

da 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. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 7, 11941 – 11956, 2012.

EL-ETRE, A. Y.. Natural Honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. copper in neutral aqueous solution. **Corrosion Science**, Vol 40, No. 11, pp 1845-1850, 1998.

EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWWY, Z. E., Corrosion Inhibition of Metals Using Lawsonia Extract. **Corrosion Science**, n. 47, p. 385-395, 2005.

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

FERREIRA, E.S.; GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F.C.; SPINELLI, A. Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, 83, 129–134, 2004.

FIORI-BIMBI, V.M.; ALVAREZ, E.P.; VACA,H.; GERVASI, A.C. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. **Corrosion Science**, 92 192–199, 2015.

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

GONÇALVES, C. L.; de ANDRADE, C. P. A.; RIBEIRO, P. G.; SEIBEL, F. N.. Caracterização de duas cultivares de soja. **Biochemistry and Biotechnology Reports**. v.3, n.1, p. 33-40, 2014.

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

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

ROCHA, J.C. ; PONCIANO GOMES, J.A.C ; DELIA, E. . Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2341-2348, 2010.

SILVA, O. F., **Caracterização, isolamento e estabilidade de compostos bioativos da torta de soja**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, S. M.; NAVES, V.M.M.; de OLIVEIRA, B.R.; LEITE, M.S.O., Composição química e valor proteico do resíduo de soja em relação ao grão de soja, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 26(3): 571-576, 2006.

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

TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; de 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**, 53, 2385–2392, 2011.

UMOREN, A. S.; OBOT, B. I.; GASEM, M. Z.; Adsorption and corrosion inhibition characteristics of strawberry fruit extract at steel/acids interfaces: experimental and theoretical approaches. **Ionics**, 21:1171–1186, 2015.

VIANNA, F. J.; PIRES, X. D.; VIANA, H. L. Processo químico industrial de extração de óleo vegetal: um experimento de química geral. **Quím. Nova**, São Paulo, v.22, n.5, p.765-768, Sep. 1999. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500021&lng=en&nrm=iso>. Access on 12 May 2015.

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

YAN, Y.; LI, W.; CAI, L.; HOU, B.. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. **Electrochimica Acta**, 53, 5953–5960, 2008.