

EXTRATO DE HIBISCO-COLIBRI COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM ÁCIDO SULFÚRICO

Arthur Valbon^a, Bruno F. Ribeiro^a, Maria Augusta F. Soares^a, Márcia C. C. de Oliveira^a, Marcelo A. Neves^b e Aurea Echevarria^{*a, b}

^aDepartamento de Química Orgânica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000 Seropédica – RJ, Brasil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000 Seropédica – RJ, Brasil

Recebido em 05/03/2019; aceito em 03/06/2019; publicado na web em 26/06/2019

HIBISCO-COLIBRI EXTRACT AS GREEN CORROSION INHIBITOR FOR CARBON STEEL IN SULFURIC ACID. For this work, a hydroalcoholic extract was prepared from the aerial parts of the *Malvaviscus arboreus* (Malvaceae) species, popularly known as *hibisco-colibri* in Brazil; and then, investigated by infrared and NMR spectroscopy. A class of special metabolites containing a porphyrin skeleton and pyrrole units was determined by typical absorption spectra, mainly ¹H and ¹³C NMR, thus indicating the capability of showing anti-corrosion effect. Therefore, the *M. arboreus* extract was examined as a corrosion inhibitor for AISI 1020 carbon steel in H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, using a mass loss (gravimetric) technique. Results showed good corrosion inhibition efficiency, at both time and temperature variation. The maximum efficiency observed at 500 ppm was 97.5%, at 3 h, 24 h and 48 h. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), through which a higher homogeneity was observed in the presence of the *M. arboreus* extract. The hydroalcoholic extract of *hibisco-colibri* can be considered an efficient green agent for preventing corrosion.

Keywords: *Malvaviscus arboreus*; corrosion inhibitor; ecofriendly inhibitor.

INTRODUÇÃO

Processos corrosivos são espontâneos e acontecem pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente promovendo, geralmente, a degradação de materiais metálicos ou não, que podem ser intensificados por esforços mecânicos. Corrosão é um fenômeno prejudicial para as indústrias, edifícios, pontes rodoviárias e ferroviárias, residências entre outros. Na indústria a corrosão atua afetando as propriedades físicas e químicas do metal ou suas ligas, tornando-os inapropriados para a manutenção adequada das atividades industriais, devido ao risco de acidentes, contaminação de produtos, desastres ambientais, etc.¹ Estruturas metálicas de aplicação industrial são frequentemente expostas a meios que facilitam os processos corrosivos, como, por exemplo, a água do mar e o solo, sendo danificadas antes do tempo previsto, o que gera prejuízos significativos.²

Devido aos inúmeros prejuízos causados pela corrosão, o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de proteção torna-se necessário. O uso de agentes inibidores tem sido uma alternativa bastante promissora e, os inibidores orgânicos mostram importante eficiência. Os agentes inibidores são substâncias que, quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Estes compostos orgânicos adsorvem sobre a superfície dos metais e ligas através de seus heteroátomos (geralmente oxigênio, nitrogênio e enxofre) e π -elétrons e, formam uma barreira de superfície que protege os metais da degradação corrosiva.^{3,4}

A pesquisa no campo de inibidores orgânicos de corrosão tem levado em consideração a redução de custos de produção, o aumento da eficiência e a utilização de inibidores ecologicamente corretos (*eco-friendly*). A investigação visando a utilização de extratos vegetais ou produtos naturais isolados na inibição da corrosão surgiu, no início deste século, como uma alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pelas indústrias.⁵⁻⁷

Diversas espécies vegetais são ricas em substâncias contendo anéis aromáticos, insaturações, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, capazes de interagir e até se complexar com metais, possibilitando a redução dos processos corrosivos. As principais classes presentes nos extratos incluem os ácidos orgânicos, as quinonas, os flavonoides, as catequinas, terpenóides, alcaloides, além de aminoácidos, proteínas, polissacarídeos e vitaminas que não têm efeitos adversos significativos sobre os organismos vivos e o meio ambiente.^{8,9}

Assim, devido ao baixo custo, natureza renovável, biodegradabilidade e facilidade de aplicação, vários extratos vegetais têm sido investigados quanto aos efeitos anticorrosivos. O extrato da borra de café descrito por Torres *et al*, 2011, apresentou eficiência máxima de 97% de inibição da corrosão, utilizando 400 ppm de extrato em meio de HCl 1 mol L⁻¹ frente ao aço-carbono.¹⁰ Ostovari *et al*, 2009, obteve 92% de eficiência de inibição da corrosão utilizando extrato de hena (*Lawsonia inermis*) na concentração de 1200 ppm, em aço-carbono e meio de ácido clorídrico.¹¹

O extrato das folhas de quebra-pedra (*Phyllanthus amarus*) apresentou 76% de eficiência de inibição da corrosão na concentração de 20% em meio de hidróxido de sódio.¹² A pimenta-longa (*Piper longum*) também foi estudada como potencial inibidor da corrosão de alumínio e a eficiência de inibição foi de 94% na concentração de 400 ppm, também em presença de hidróxido de sódio.¹³

Os extratos das folhas de jasmim amarelo¹⁴ (*Jasminum nudiflorum*) e amora-da-índia¹⁵ (*Morinda tinctoria*) apresentaram bons resultados na inibição da corrosão em alumínio em meio de ácido clorídrico, apresentando 93% na concentração de 1000 ppm¹⁴ e 97% na concentração de 7% (v/v),¹⁵ respectivamente.

A espécie *Malvaviscus arboreus* Cav., chamada de hibisco-colibri, pertence à família Malvaceae, é nativa do México e norte da América do Sul, mas amplamente distribuída em toda América tropical, sendo utilizada, principalmente, como planta ornamental em cercas-vivas ou isolada devido ao seu manejo simples e floração durante todo o ano. Embora não existam registros na literatura de estudos dessa espécie quanto aos efeitos frente à corrosão, recentemente,

*e-mail: echevarr@ufrj.br

outras espécies da família Malvaceae e do gênero *Hibiscus*, também vulgarmente conhecidas como hibiscos, tiveram seus extratos avaliados quanto à atividade anticorrosiva.

O extrato aquoso das folhas de *Hibiscus cannabinus*¹⁶ foi avaliado em aço-carbono em meio de ácido sulfúrico, apresentando uma eficiência de inibição da corrosão de 93% utilizando a concentração de 3000 ppm. A espécie *H. sabdariffa* foi investigada através de seu extrato aquoso das folhas frente ao aço-carbono em ácido fosfórico,¹⁷ e em liga de aço-leve em ácido clorídrico,¹⁸ mostrando eficiência anticorrosiva da ordem de 90%, e em alumínio em meio de ácido sulfúrico¹⁹ com eficiência máxima de 88%.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência anticorrosiva do extrato hidro-alcoólico de *Malvaviscus arboreus* frente ao aço-carbono AISI 1020 em ácido sulfúrico utilizando o método gravimétrico em diferentes temperaturas, visando o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (constante de adsorção, energia de ativação, entalpia e entropia), e a microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy). Além disso, realizar a prospecção das principais classes de metabólitos especiais presentes no extrato através dos espectros de infravermelho e RMN de ¹H e ¹³C.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e identificação do material vegetal

As folhas de *Malvaviscus arboreus* Cav. foram coletadas em outubro de 2016 no bairro Ecologia, localizado no Campus de Seropédica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), RJ. Uma amostra foi comparada com a exsiccata n° RBR 44958 depositada no Herbário do Departamento de Botânica da UFRRJ, identificada por Thiago de Azevedo Amorim.

Preparação do extrato vegetal

O extrato foi preparado a partir de 627,6 g das folhas, *in natura*, de *M. arboreus* por maceração em etanol:água (9:1, v:v) durante 15 dias com troca semanal do solvente. Após esse período o extrato foi filtrado e concentrado em rotaevaporador, obtendo-se o extrato cru seco (24,85 g) com 4% de rendimento.

Prospecção por infravermelho, RMN de ¹H e ¹³C

O espectro de infravermelho, utilizando-se a técnica de ATR, foi obtido em espectrofotômetro da Bruker modelo Vertex 70. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do extrato seco de *M. arboreus* foram obtidos em CDCl₃ em espectrômetro Bruker operando em 500 e 125 MHz, respectivamente.

Avaliação anticorrosiva

O potencial anticorrosivo do extrato de *M. arboreus* foi testado frente ao aço carbono AISI 1020, realizado em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na ausência (branco) e na presença de cinco concentrações do extrato, utilizando a técnica gravimétrica de perda de massa.

Os corpos de prova de dimensão de 3 cm x 3 cm x 0,15 cm, foram polidos com lixas d'água de diferentes granulometrias (150, 400, 800 mesh), em seguida as peças foram desengorduradas com etanol, secas com soprador de ar e finalmente pesadas.

Os ensaios gravimétricos foram realizados em diferentes temperaturas (308, 318, 328, 338 K) na concentração de 500 ppm, com 3 horas de imersão. A eficiência de inibição da corrosão também foi observada variando o tempo de imersão (3, 24 e 48 horas), nas concentrações de 500, 125, 50, 35, 15 ppm.¹⁰

Cada medida foi realizada em triplicata. Após o tempo de imersão, os corpos de prova foram lavados com água destilada, submetidos a banho de ultrassom imersos em etanol, secos e, finalmente, pesados.^{10,13,15,19}

A eficiência de inibição da corrosão EI_{PM} foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$EI_{PM} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

em que W_0 e W são as taxas de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente.

Análise de microscopia eletrônica de varredura

As amostras de aço carbono de 3,0 x 3,0 x 0,1 cm foram lixadas e lavadas com etanol, secas e imersas em presença e ausência de 500 ppm de extrato frente a H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, durante 24 h em temperatura ambiente. Os corpos de prova foram removidos, lavados com água, etanol e secos. As medições foram feitas usando uma Hitachi Microscópio de mesa TM 3000.²⁰⁻²²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Prospecção por infravermelho, RMN de ¹H e ¹³C

O extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus* foi submetido à prospecção das principais classes de metabólitos especiais utilizando métodos espectroscópicos de rotina. A espectroscopia é fundamental na elucidação estrutural de substâncias naturais e contribui com a ampliação de um banco de dados, o qual facilita a identificação dessas substâncias, mesmo quando estas fazem parte de uma mistura.

O espectro de infravermelho (Figura 1) informou bandas de absorção na região 3315, 3010, 2925 e 2854 cm⁻¹, as quais são associadas às vibrações de deformação axial que ocorrem nas ligações entre N-H, C-H (olefínico), CH₂ e CH₃, respectivamente. As bandas associadas às vibrações de deformação axial de ligações duplas estão representadas no espectro em 1737 (C=O da função éster), 1629 e 1583 cm⁻¹ (C=C). Bandas de confirmação de vibrações de ligação C-O de éster e RCH=CH₂ aparecem em 1259 cm⁻¹ e 931-900 cm⁻¹, respectivamente.

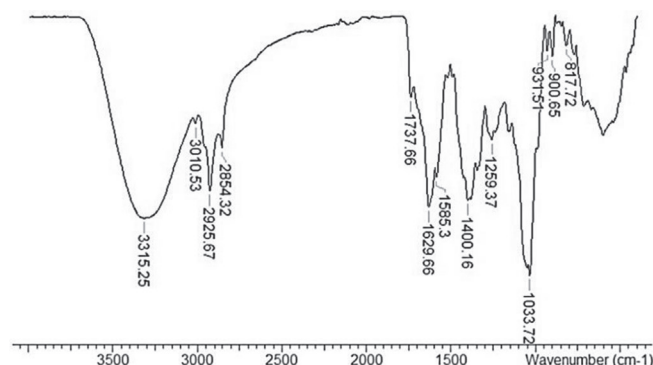


Figura 1. Espectro de infravermelho obtido do extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus*

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) pode ser usada como ferramenta de rotina na análise do perfil de metabólitos presentes em extratos obtidos de plantas, pois cada núcleo de hidrogênio e carbono, quimicamente distinto em cada metabólito presente em uma amostra, exibirá um sinal de RMN com uma frequência de ressonância característica. Nesse sentido, essa técnica foi usada

para determinar a composição química do extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus*.

O espectro RMN de ^1H (Figura 2) e de ^{13}C -DEPTQ (Figura 3) apresentaram sinais característicos de esqueleto cíclico tetrapirrólico, presente no sistema heterocíclico das porfirinas.^{23,24} Os singletos em δ_{H} 8.58, 9.42 e 9.56 ppm correspondem aos hidrogênios H-20, H-5 e H-10, os quais estão ligados a carbonos sp^2 com sinais em δ_{C} 93.15 (C-20), 97.57 (C-5) e 104.48 (C-10) ppm, presentes no sistema aromático porfirínico. Os sinais do grupo vinílico ligado a C-3 (δ_{C} 137.96) estão representados em δ_{CH} 8.02/123.04 (H-3¹/C-3¹) e 6.21, 6.24/122.85 (2H-3²/C-3²).

Os sinais de hidrogênios e carbonos referentes a duas metilas presentes nas porfirinas estão representados como singletos em δ_{CH_3} 3.27/11.29 (H-2¹/C-2¹); 3.43/12.13 (H-12¹/C-12¹). Os hidrogênios metílicos que acoplam com os grupos metilênico (δ_{CH_2} 3.71/19.49, H-8¹/C-8¹) e metínico (δ_{CH_2} 3.90/50.91, H-18/C-18) estão representados em δ_{CH_3} 1.62 (t)/17.45 (H-8² e C-8²) e 1.72 (d)/22.63 (H-18¹ e

C-18¹). Os sinais em δ_{H} 4.14 ppm para H-17, δ_{C} 50.90 ppm para C-17 e o grupo fitolato representado pelos sinais em δ_{C} 29.69 ppm (C-17¹), δ_{C} 31.93 ppm (C-17²), δ_{C} 173.95 ppm (C-17³), δ_{C} 17.45, 19.72 e 27.90 ppm (metilas do grupo fitil) e δ_{H} 0.88-1.69, 5.32 (d) e 5.38 (t) ppm corroboram com os valores compatíveis presentes no núcleo porfirínico.

A prospecção das classes de metabólitos por infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C possibilitou identificar a principal classe presente no extrato hidroalcoólico de *M. arboreus*, como sendo a das porfirinas formadas com anéis tetra-pirrólicos também presentes em extratos de outras espécies vegetais e, que apresentaram efeito quelante frente aos íons de ferro,^{25,26} indicando assim a possibilidade de apresentar efeito anticorrosivo.

Atividade anticorrosiva

A eficiência de inibição da corrosão (η_{PM}) do extrato hidroalcoólico de *M. arboreus* frente ao aço-carbono AISI 1020 em ácido

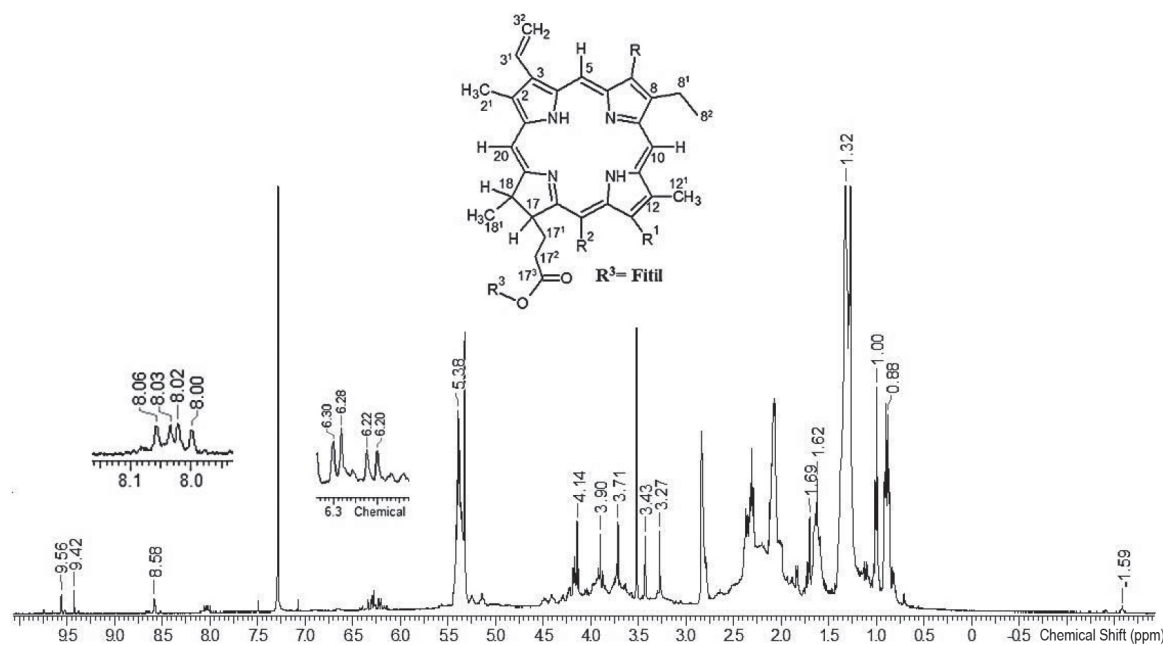


Figura 2. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus*

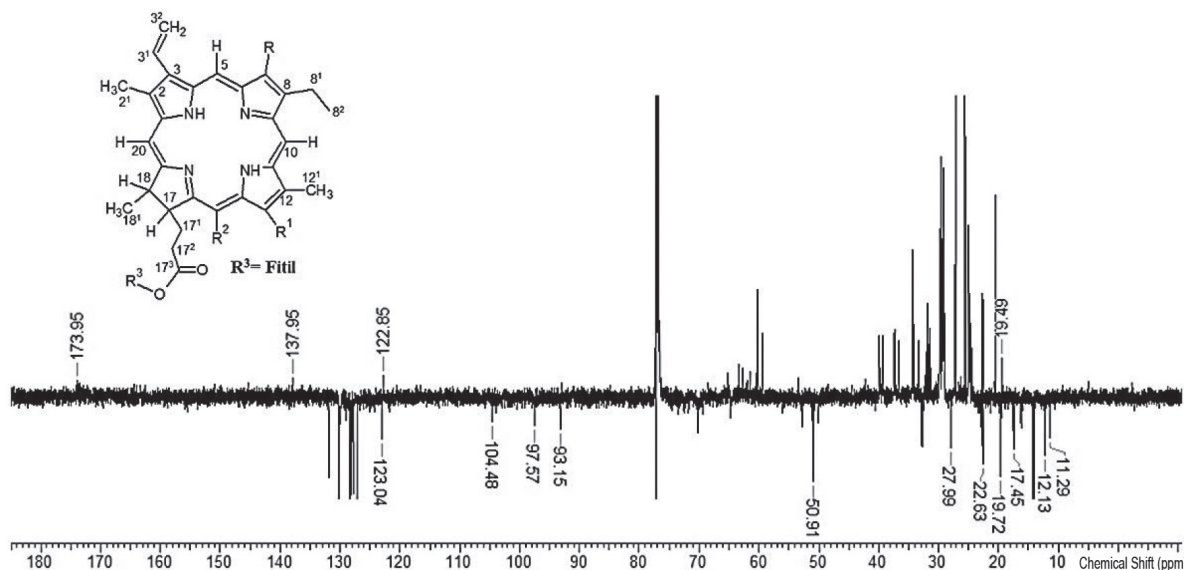


Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C -DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) do extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus*

Tabela 1. Perda de massa em H_2SO_4 1 mol L^{-1} em ausência e presença de extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* nos tempos de 3, 24 e 48 horas nas concentrações de 500, 125, 50 e 35 ppm

Concentração (ppm)	3 horas		24 horas		48 horas	
	W_{corr} (mg cm^2 h^{-1})	EI (%)	W_{corr} (mg cm^2 h^{-1})	EI (%)	W_{corr} (mg cm^2 h^{-1})	EI (%)
Branco	6,364	-	2,89	-	2,622	-
35	0,806	87,5	1,865	35,7	1,938	26,1
50	0,315	95,0	0,461	84,1	1,826	30,3
125	0,249	96,0	0,138	95,2	0,131	95,0
500	0,158	97,5	0,070	97,5	0,063	97,5

sufúrcio 1 mol L^{-1} foi avaliada pela técnica gravimétrica de perda de massa, inicialmente realizada na temperatura de 308 K, nas concentrações de 500, 125, 50, 35, 15 ppm, com tempo de imersão de 3, 24 e 48 horas.

Posteriormente, a eficiência de inibição da corrosão foi verificada variando a temperatura do meio, em 308, 318, 328, 338 K, com tempo de imersão de 3 horas e concentração de 500 ppm.

Tempo de imersão

A variação do tempo de imersão é uma ferramenta importante para análise da estabilidade do inibidor e, conseqüentemente, do filme formado na superfície do metal.²⁷

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos nos experimentos de perda de massa nos tempos de 3, 24 e 48 horas, nas concentrações de 500, 125, 50, 35 e 15 ppm.

É possível observar um aumento da eficiência de inibição da corrosão com o aumento da concentração de extrato. Com o aumento do tempo de imersão, nas concentrações de 50 e 35 ppm a eficiência de inibição decai com o tempo. Porém, a eficiência se mantém estável nos tempos de 3, 24 e 48 horas, nas concentrações de 500 e 125 ppm. Tal comportamento deve ser atribuído à estabilidade do filme adsorvido na superfície metálica, possivelmente devido à interação entre os pares de elétrons livres dos nitrogênios e ligações duplas dos anéis pirrólicos (presentes nos compostos identificados na prospecção espectroscópica) com a superfície metálica.²⁸⁻³⁰

As interações entre o extrato de *M. arboreus* e a superfície metálica podem ser estudadas pela isoterma de adsorção correspondente, que é determinada pela relação entre concentração de inibidor e grau de cobertura da superfície.

O grau de cobertura (θ) é diretamente proporcional à eficiência de inibição da corrosão e pode ser calculado de acordo com a Equação 2.^{10,21,22}

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (2)$$

em que W_0 e W são as taxas de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente.

No presente trabalho, a isoterma que melhor se adequou ao sistema de adsorção inibidor/superfície foi a de Langmuir. Esse ajuste foi verificado pelo coeficiente de correlação linear (r), obtido pela regressão linear do gráfico de C/θ versus C . A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.^{10,21,28}

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

em que C é a concentração do inibidor, K_{ads} é a constante de equilíbrio e θ é o grau de cobertura da superfície (obtido no tempo de 3 h, nas concentrações de 500, 125, 50 e 35 ppm).

Na Figura 4 é possível observar o gráfico obtido pela isoterma de Langmuir.

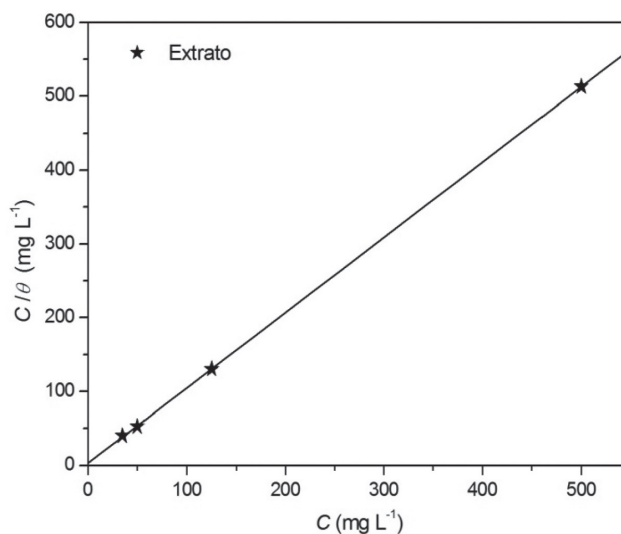


Figura 4. Isoterma de Langmuir para o extrato de *M. arboreus* em aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1}

Após a linearização, foram obtidos bons valores de coeficiente de correlação e *slope*, que são 0,9999 e 1,01, respectivamente. O valor de *slope* próximo da unidade indica que a adsorção do extrato obedece à isoterma de Langmuir.¹⁴ Tal isoterma assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente.³⁰

O valor de constante de adsorção K_{ads} foi de 0,330 L mg^{-1} . Na literatura, os valores de K_{ads} obtidos para extratos vegetais são comparáveis com o obtido neste trabalho, sendo para bons inibidores de corrosão em meio ácido, por exemplo, 0,1127 L mg^{-1} para o extrato das sementes de mamão papaia, e 0,0580 L mg^{-1} para o extrato da borra de café torrado, entre outros.^{10,31} O valor de ΔG_{ads} é um parâmetro importante para a avaliação da interação entre o agente inibidor e a superfície do metal. No entanto, trata-se de um parâmetro que envolve a massa molecular e, no caso de extratos vegetais, essas moléculas não são totalmente conhecidas, não sendo possível, portanto, realizar sua determinação.^{10,30-37}

Efeito da temperatura

A temperatura de trabalho pode influenciar a eficiência da inibição de corrosão e, geralmente, a taxa de corrosão aumenta com um aumento da temperatura. Esse fato se dá devido à evolução acelerada de H_2 que, conseqüentemente, aumenta a taxa de dissolução do metal.

Dessa forma, no presente trabalho, foi estudado o comportamento da eficiência de inibição da corrosão do extrato de *M. arboreus*, na concentração de 500 ppm para as temperaturas de 308, 318, 328 e 338 K, durante 3 horas de imersão.

Na Tabela 2 é possível observar os resultados obtidos nos experimentos com a variação de temperatura.

Tabela 2. Perda de massa em H_2SO_4 1 mol L^{-1} em ausência e presença de extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* nas temperaturas de 308, 318, 328 e 338 K na concentração de 500 ppm por 3 horas

Temperatura (K)	Extrato		EI (%)
	Branco	Extrato	
	W_{corr} (mg cm^{-2} h $^{-1}$)	W_{corr} (mg cm^{-2} h $^{-1}$)	
308	6,36	0,158	97,5
318	10,74	0,382	96,5
328	17,20	0,717	96,0
338	23,23	1,540	93,5

Observa-se o aumento da taxa de corrosão na ausência do inibidor (Branco). Porém, quando o ensaio é realizado na presença de 500 ppm de extrato de *M. arboreus*, a eficiência de inibição se mantém praticamente constante, com exceção de 338 K, em que é observada uma eficiência de 93,5%. Apesar desse comportamento, é possível afirmar que o filme adsorvido é estável até 328 K, e que sua função inibidora não foi comprometida.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 2 foi construído o gráfico de Arrhenius, $\ln W_{corr}$ versus $1/T$, que pode ser observado na Figura 5.

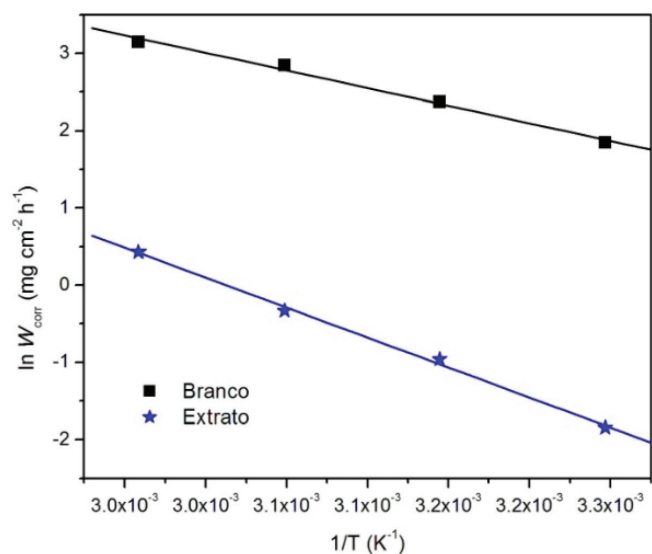


Figura 5. Gráfico de Arrhenius em função da taxa de corrosão e temperatura para o aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na ausência (Branco) e na presença de 500 ppm de *M. arboreus* (Extrato)

Após a linearização através de regressão linear, de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 4), foi calculada a energia de ativação aparente (E_a).

$$\ln W_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

em que W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a é a energia de ativação aparente, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante molar dos gases.

Na regressão linear foram obtidos bons valores de coeficiente de correlação, que são 0,9958 e 0,9986, para o experimento na ausência e na presença de extrato, respectivamente.

De forma complementar a equação de Arrhenius, a entalpia de ativação aparente (ΔH^*) e a entropia de ativação aparente (ΔS^*) podem ser calculadas a partir da equação de Eyring, que é mostrada na Equação 5:

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \ln \left[\frac{K_B}{h} e^{\Delta S^*/R} \right] - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (5)$$

em que W_{corr} é a taxa de corrosão, K_B é constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, ΔH^* é a entalpia de ativação e ΔS^* é a entropia de ativação.

A E_a , ΔH^* e ΔS^* obtidas para o processo de corrosão, na solução ácida, na ausência e na presença de extrato podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3. Energia de ativação, entalpia e entropia aparentes associados aos processos de corrosão em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , em presença e ausência do extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* na concentração de 500 ppm

	E_a (kJ mol $^{-1}$)	ΔH^* (kJ mol $^{-1}$)	ΔS^* (J K $^{-1}$ mol $^{-1}$)
Branco	37,81	35,08	-236,71
500 ppm	64,61	61,85	-180,59

Na Tabela 3 é possível observar o aumento nos valores de E_a e ΔH^* na presença de extrato, isto é, a energia de barreira necessária para iniciar um processo corrosivo é maior, o que justifica a ação inibidora do extrato. Após aumento da temperatura, foi observada uma diminuição na eficiência de inibição da corrosão (Tabela 2), o que pode ser devido a diminuição das interações eletrostáticas entre o inibidor e a superfície.³⁸⁻⁴³

Foram observados valores negativos de ΔS^* tanto na ausência quanto na presença de extrato, porém, um valor menos negativo na presença do extrato.^{36,44}

Análise de microscopia eletrônica de varredura

A Figura 6 apresenta os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura para superfície metálica, após 24 horas de imersão em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na presença de 500 ppm de extrato (Figura 6A), na ausência de extrato (Figura 6B) e antes da imersão (Figura 6C). Na Figura 6B é possível observar a superfície rugosa e irregular, caracterizando a deterioração do metal, proveniente do processo corrosivo e formação dos produtos de corrosão. Na presença de extrato (Figura 6A), a superfície é homogênea e com menor rugosidade, confirmando o caráter inibidor do extrato, observado nos ensaios gravimétricos.²¹⁻²³

CONCLUSÃO

O extrato de *M. arboreus* apresentou boa eficiência de inibição da corrosão frente ao aço-carbono AISI 1020 em meio de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . Nos estudos de eficiência em função do tempo de imersão o extrato apresentou 97,5% de eficiência de inibição da corrosão, nos tempos de 3 h, 24 h e 48 h, na temperatura de 30 °C e concentração de 500 ppm. Nessa mesma concentração, bons valores de eficiência também foram observados nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C, 96,5%, 96% e 93,5%, respectivamente.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de E_a e ΔH^* corroboraram com a eficiência de inibição da corrosão, pois na presença de extrato ambos os valores foram maiores que em sua ausência, isto é, a energia de barreira necessária para iniciar um processo corrosivo é maior, o que justifica a ação inibidora do extrato.

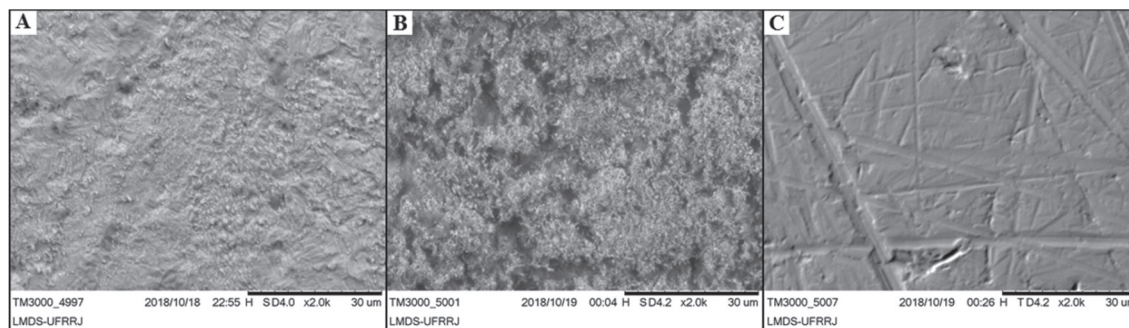


Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (2000 ×) do aço carbono AISI 1020 imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de 500 ppm de extrato de *M. arboreus*. (A), ausência de extrato (B) e superfície antes da imersão (C)

De acordo com a prospecção realizada utilizando as técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN de 1H e ^{13}C , concluiu-se que a eficiência anticorrosiva observada foi compatível com a presença de metabólitos da classe das porfirinas pirrólicas, o que justifica a capacidade quelante do extrato de *M. arboreus*.

Dessa forma, pode-se dizer que o extrato de *M. arboreus* é um potencial inibidor de corrosão verde, eficiente e estável tanto na variação de tempo, quanto de temperatura.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) e ao projeto P&D ANEEL-SUPERCABO.

REFERÊNCIAS

- Gentil, V.; *Corrosão*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
- Rossi, C. G. F. T.; Scatena Júnior, H.; Maciel, M. A. M.; Dantas, T. N. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1128.
- Verma, C.; Olasunkanmi, L.; Ebenso, E. E.; Quraishi, M.; *J. Mol. Liq.* **2017**, *251*, 100.
- Li, X.; Xie, X.; Deng, S.; Du, G.; *Corros. Sci.* **2014**, *87*, 27.
- Garai, S.; Garai, S.; Jaisankar, P.; Singh, J. K.; Elango, A.; *Corros. Sci.* **2012**, *60*, 193.
- Umorem, S.A.; Eduok, U. M.; *Carbohydr. Polym.* **2016**, *140*, 314.
- Hu, K.; Zhuang, J.; Zheng, C.; Ma, Z.; Gu, H.; Zeng, X.; Ding, J.; *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 109.
- Costa, D. C.; Costa, H.; Albuquerque, T. G.; Ramos, F.; Castilho, M. C.; Sanches-Silva, A.; *Trends Food Sci. Technol.* **2015**, *45*, 336.
- Mari, M.; Bautista-Baños, S.; Sivakumat, D.; *Postharvest Biol. Technol.* **2016**, *122*, 70.
- Torres, V. V.; Amado, R. S.; Sá, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 2385.
- Ostovari, A.; Hoseinie, S. M.; Peikari, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S. J.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1935.
- Abiola, O. K.; Otaigbe, J.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2790.
- Singh, A.; Quraishi, M. A.; *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, S1584.
- Deng, D.; Li, X.; *Corros. Sci.* **2012**, *64*, 253.
- Krishnaveni, K.; Ravichandran, J.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2014**, *24*, 2704.
- Singh, M. R.; Singh, G.; *J. Mater. Environ. Sci.* **2012**, *3*, 698.
- Abel-Rahman, H. H.; Hafez, A. M.; Helmy, A. A.; *Electrochemistry* **2015**, *83*, 440.
- Ammer, M. A. M.; Ferky, A. M.; *Turk. J. Chem.* **2015**, *39*, 1078.
- Molina-Ocampo, L. B.; Valladares-Cisneros, M. G.; Gonzalez-Rodriguez, J. G.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 388.
- Carlos, M. L. F. P.; Valbon, A.; Neves, M. A.; Santos, M. R. L.; Echevarria, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 2542.
- Valbon, A.; Neves, M. A.; Echevarria, A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 3072.
- Valbon, A.; Neves, M. A.; Echevarria, A.; *Mater. Res.* **2018**, *21*, e20170847.
- Silva, T. M. S.; Camara, C. A.; Barbosa-Filho, J. M.; Giuliatti, A. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 571.
- Amorim, A. P. O.; Ribeiro, C.; Almir, J.; Lopes, N. P.; Castro, R. N.; Oliveira, M. C. C. O.; Carvalho, M. G.; *Food Chem.* **2014**, *160*, 204.
- de Albuquerque, M. A.; Goulart, C. M.; Amorim, A. P. O.; de Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 734.
- Amorim, A. P. O.; de Oliveira, M. C. C.; Amorim, T. A.; Echevarria, A.; *Antioxidants* **2013**, *2*, 90.
- Gupta, N. K.; Verma, C.; Quhaishi, M. A.; Mukherjee, A. K.; *J. Mol. Liq.* **2016**, *215*, 47.
- Soliman, S. A.; Metwally, M. S.; Selim, S. R.; Bedair, M. A.; Abbas, M. A.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 4311.
- Hamani, H.; Douadi, T.; Daoud, D.; Al-Noaimi, M.; Rikkouh, R. A.; Chafaa, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *801*, 425.
- Torres, V. V.; Cabral, G. B.; Silva, A. C. G.; Ferreira, K. C. R.; D'Elia, E.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 423.
- Li, X. H.; Deng, S. D.; Fu, H.; *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 1641.
- Ferreira, K. C. R.; Cordeiro, R. F. B.; Nunes, J. C.; Orofino, H.; Magalhães, M.; Torres, A. G.; D'Elia, E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 406.
- Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Mater. Res.* **2014**, *17*, 1581.
- Souza, E. C. C. A.; Ripper, B. A.; Perrone, D.; D'Elia, E.; *Mater. Res.* **2016**, *19*, 1276.
- Trindade, R. S.; Santos, M. R.; Cordeiro, R. F. B.; D'Elia, E.; *Green Chem. Lett. Rev.* **2017**, *10*, 444.
- Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; Gil Cruz, A. P.; Cabral, L. M. C.; Torres, A. G.; Monteiro, M. V. C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 11941.
- Barros, I. B.; Kappel, M. A. A.; Santos, P. M.; Junior, V. F. V.; D'Elia, E.; Bastos, I. N.; *Mater. Res.* **2016**, *19*, 187.
- Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2341.
- Teixeira, V. M.; dos Santos, E. C.; Rezende, M. J. C.; D'Elia, E.; *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7*, 1780.
- Oguzie, E. E.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2998.
- Satapathy, A. K.; Gunasekaran G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2848.
- El-Etre, A. Y.; *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 278.
- Nathiya, R. S.; Raj, V.; *Egypt. J. Pet.* **2017**, *26*, 313.
- Badra, E. A.; Bedair, M. A.; Shabana, S. M.; *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 444.