

AÇÃO INIBIDORA DE EXTRATOS DA SEMENTE DO MAMÃO PAPAIA NA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM HCl 1 MOL L⁻¹**Vanessa V. Torres^{ab}, Gabriela Borges Cabral^b, Ana Carolina Gomes da Silva^b, Kelly Cristina Ribeiro Ferreira^a e Eliane D'Elia^{a*}**^aDepartamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil^bInstituto Federal do Rio de Janeiro, 25050-100 Duque de Caxias – RJ, Brasil

Recebido em 23/09/2015; aceito em 17/12/2015; publicado na web em 18/03/2016

INHIBITORY ACTION OF PAPAYA SEED EXTRACTS ON THE CORROSION OF CARBON STEEL IN 1 MOL L⁻¹ HCl SOLUTION. The effect of two papaya seed extracts (infusion and acid extracts) on the corrosion of carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl was examined. The efficiency for inhibiting the corrosion of C-steel in 1 mol L⁻¹ HCl increased with the extract concentration and decreased slightly with the temperature. The inhibitory property of the extract is discussed in terms of the mechanism by which its components adsorb onto the C-steel surface decreasing the active surface area. This adsorption process obeyed a Langmuir adsorption isotherm. The infusion extract which presented more phenolic compounds than the acid extract showed higher inhibition efficiency. The apparent activation energy (E_a) for the dissolution of C-steel slightly increased when the infusion extract was used.

Keywords: carbon steel; EIS; polarization; weight loss measurements; acid inhibition.

INTRODUÇÃO

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais praticados no controle e prevenção da corrosão, especialmente em soluções ácidas.¹⁻³ A maioria dos inibidores usados nas indústrias são compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. A ligação pode ser formada entre o par de elétrons dos átomos doadores e a superfície metálica, reduzindo, portanto, o ataque corrosivo em meio ácido. A força da adsorção vai depender da densidade eletrônica sobre o átomo doador no grupo funcional e também da polarizabilidade do grupo. Embora muitos desses compostos apresentem altas eficiências de inibição, muitos também apresentam efeitos indesejáveis, mesmo em baixas concentrações, devido a sua toxicidade e custos elevados.¹

Nos últimos anos tem aumentado significativamente o interesse no uso de compostos ambientalmente amigáveis e de baixo custo como inibidores de corrosão.¹⁻⁴⁹ Extratos de plantas são geralmente pouco dispendiosos e podem ser obtidos através de processos simples de extração. Em nossos trabalhos anteriores, a ação inibidora de extratos aquosos da borra do café, casca do alho e de algumas frutas (manga, laranja, maracujá e cajú), além do bagaço da uva tinta Pinot noir foi estudada com relação à corrosão do aço-carbono em meio HCl 1 mol L⁻¹.^{1,3-5}

A espécie *Carica papaya* L. é o mamoeiro mais cultivado em todo mundo, tendo sido descoberto pelos espanhóis no Panamá. O mamoeiro é uma das fruteiras mais comuns em quase todos os países da América tropical, amplamente conhecido no Oriente já no início do século XVIII, sendo agora largamente cultivado na Índia, Sri Lanka, Malásia e em outros países asiáticos, e, também, nos países da América do Sul, América Central e Antilhas, bem como na África tropical, Havai e Austrália. É usado para abastecer os mercados locais e na exportação de fruta fresca e, também, como fonte importante de papaína, enzima proteolítica de ação semelhante à da pepsina e tripsina, empregada para os mais variados usos nas indústrias têxteis, farmacêutica, de alimentos e de cosméticos.⁵⁰

O mamão é consumido principalmente in natura, porém apresenta diversos usos como produto processado. A industrialização do fruto maduro compreende principalmente a conservação da polpa, matéria-prima para a produção de néctar, sendo as sementes desprezadas.⁵¹ Compostos fenólicos como os ácidos caféico, ferúlico e p-cumárico estão presentes nas estruturas das sementes do mamão, principalmente na sarcotesta, que é a película gelatinosa que protege as sementes e contém maior concentração de fenóis em relação às demais estruturas.⁵²

A ação inibidora de diferentes partes do mamão papaia (folhas, sementes, interior e cascas) na corrosão do aço carbono em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ foi estudada por Okafor e Ebenso⁵³ através de ensaios gravimétricos. Neste estudo, as partes do mamão foram secas a 50 °C e trituradas para obtenção de um pó. 4 g do pó de cada parte do mamão foram colocados em 1 L de solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ para a obtenção dos extratos. A solução resultante foi guardada por 24 h, filtrada e estocada. A eficiência de inibição (E.I.) dos extratos de cada parte do mamão seguiu a seguinte tendência: folhas>sementes >interior>cascas. A E.I. aumentou com a concentração dos extratos e diminuiu com a temperatura. Adsorção física dos componentes fitoquímicos sobre a superfície metálica foi proposta como mecanismo de inibição dos extratos. Os dados experimentais se ajustaram melhor com as isotermas de Langmuir e Temkin.

Extrato aquoso das folhas do mamão papaia também foi estudado como inibidor do aço carbono em meio aquoso neutro contendo 60 ppm de Cl⁻, que simula um meio presente em sistemas de água de refrigeração, na ausência e presença de íons Zn²⁺. Este extrato foi preparado colocando 10 g das folhas trituradas com 100 mL de água bidestilada. Os autores concluíram que existe um efeito sinérgico entre o extrato e os íons Zn²⁺.⁵⁴

O processamento de alimentos gera subprodutos e resíduos que são ricos em compostos fenólicos que podem oferecer uma fonte natural e disponível de compostos antioxidantes.⁵⁵ Sabe-se que o rendimento da extração química depende da natureza dos solventes, tempo e temperatura de extração, razão amostra/solvente, assim como da composição química e das características físicas das amostras.⁵⁵

*e-mail: eliane@iq.ufrj.br

Este trabalho teve como objetivo investigar a ação inibidora de dois extratos das sementes do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹: o extrato infuso onde a extração é obtida a temperaturas mais altas que a ambiente e o extrato ácido obtido à temperatura ambiente. Dois procedimentos de extração foram realizados com intuito de observar a influência da temperatura e do pH na extração dos biocomponentes com ação anticorrosiva. Este estudo foi feito através de medidas de curvas de polarização potenciodinâmica, medidas de impedância eletroquímica, ensaios gravimétricos, análise morfológica da superfície por microscopia eletrônica de varredura e análise dos extratos quanto ao teor de fenóis totais.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção do inibidor

Os mamões (Carica papaya) utilizados nesse estudo foram comprados nos mercados do estado do Rio de Janeiro. Todos os mamões foram abertos para a retirada de suas sementes quando estavam maduros, sendo removidas as fibras que ficam localizadas juntamente com as sementes na cavidade central do fruto. As sementes foram lavadas em água corrente e secas à temperatura ambiente, posteriormente congeladas em freezer até o momento de sua utilização.

Para o preparo de cada extrato foram pesados 10 g de sementes, sendo a película gelatinosa (sarcotesta) rompida e liberada das sementes por atrito com a superfície de uma peneira, em seguida, esta mistura de sementes e películas foi usada para as seguintes extrações:

-Extração por infusão (EMI): as sementes de mamão papaia foram adicionadas em 200 mL de água destilada recém-fervida e ficando em repouso por 1 h, fora de aquecimento. Após a extração foi feita a filtração e a liofilização. O extrato seco obtido foi armazenado sob refrigeração a, aproximadamente, -3 °C até o momento de análise.

-Extração em meio ácido (EMAc): As sementes de mamão papaia foram adicionadas a 200 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente, e deixadas em repouso por 1 h. Após este tempo foi realizada a filtração com posterior neutralização, e o mesmo procedimento de liofilização e armazenagem, realizado para o infuso, foi executado para o extrato ácido.

Ensaio eletroquímicos

O material metálico utilizado na confecção dos corpos de prova foi o aço-carbono AISI 1020 (composição: 0,18% C; 0,30% Mn; 0,04% P; 0,05% S m/m). A área superficial dos corpos de prova foi de aproximadamente 1 cm², sendo a superfície lixada em uma polítrix Aropol 2V (Arotec), utilizando lixas d'água de diferentes granulometrias: 400, 1000 e 1200 mesh. Após este processo, os corpos de prova foram lavados com água destilada para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona, com o objetivo de desengordurar a superfície metálica. Ao final, a superfície metálica foi seca com jato de ar quente.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos: o aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo. O eletrólito foi uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ preparado a partir de HCl 37% m/v (Merck Co., Darmstadt, Germany) e água bidestilada. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, com a solução estagnada, naturalmente aerada e a 25 °C.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas num potencióstato/galvanostato modelo Autolab - PGSTAT 128 N, controlado pelos programas GPES/FRA (versão 4.9) da Eco-Chemie (Holanda).

Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito

aberto (PCA) durante 4.000 s para avaliar seu tempo de estabilização. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz com 10 pontos/década e amplitude de 10 mV (rms). As medidas de impedância foram realizadas no potencial de circuito aberto com regulação potencióstática. As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura igual a 1 mV s⁻¹ na direção de -300 mV para +300 mV com relação ao potencial de circuito aberto.

A eficiência de inibição da corrosão (*n*%) também foi calculada a partir das densidades de corrente de corrosão, obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica, pelo método da extrapolação de Tafel, conforme a Equação 1.

$$n\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr,0}} \quad (1)$$

em que $j_{corr,0}$ é a densidade da corrente de corrosão na ausência do inibidor e j_{corr} é a densidade da corrente de corrosão na presença de inibidor.

A eficiência de inibição (*n*%) foi calculada a partir dos valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}), obtida dos ensaios de impedância eletroquímica, conforme Equação 2.

$$n\% = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100 \quad (2)$$

em que $R_{ct,0}$ é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor e R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor.

Ensaio gravimétricos

Corpos de prova com a mesma composição daquele utilizado nos ensaios eletroquímicos foram lixados com lixa d'água de granulometria 100 mesh, jateados com microesferas de vidro, lavados com água destilada, desengordurados com acetona e secos com jato de ar quente. Três corpos de prova foram imersos na solução corrosiva por 6, 24 e 48 h na ausência e presença de 400 mg L⁻¹ do extrato EMI. A temperatura foi controlada utilizando uma célula termostatizada. Os corpos de prova foram removidos, enxaguados com água e acetona, secos com jato de ar quente. A perda de massa foi determinada gravimetricamente utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. A eficiência de inibição foi calculada usando a Equação (3)

$$n\% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

em que W_0 e W são as taxas de corrosão do aço-carbono (g cm⁻² h⁻¹) na ausência (branco) e presença do extrato, respectivamente.

O efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ foi examinado. Estes experimentos foram feitos na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato EMI a 35, 45, 55 e 65 °C após 2 h de imersão.

No presente estudo, cada experimento foi repetido três vezes sob as mesmas condições, e as diferenças relativas entre as replicatas foram menores do que 3%, indicando boa reprodutibilidade. O valor médio das três replicatas foi usado para a análise dos dados.

Análise de fenóis totais

Os extratos foram avaliados quanto ao teor de fenólicos totais por meio da metodologia proposta por Singleton *et al.*, a qual emprega o reagente de Folin-Ciocalteu e a curva de calibração do ácido gálico.⁴

Os extratos liofilizados foram reagidos com o reagente de Folin-Ciocalteu, a absorvância foi lida a 760 nm usando um espectrofotômetro modelo DU Beckman (Beckman; CA, USA), e os teores de fenóis totais foram expressos como mg de ácido gálico equivalentes por grama de extrato seco (mg GAE/g).

Análise de superfície

Os corpos de prova utilizados na análise morfológica foram tratados superficialmente com lixas d'água com granulometrias 400, 600 e 1200 mesh. Em seguida, foram lavados com água destilada, álcool e secos com jato de ar quente. Estes foram imersos por 2 h em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de 400 mg L⁻¹ dos extratos. Após este período, os corpos de prova foram retirados do meio corrosivo e secos. Utilizou-se para esta análise o microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 400, do Centro de Tecnologia Mineral com uma tensão elétrica de aceleração de 20 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio eletroquímico

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As Figuras 1A e 1B apresentam as curvas de polarização do aço-carbono em ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ na ausência e na presença de diferentes concentrações dos extratos da semente de mamão EMI e EMac, respectivamente, à temperatura ambiente. Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel podem ser vistos na Tabela 1.

Os valores de E_{CA} foram obtidos após 4000 s de imersão do eletrodo na solução em circuito aberto, enquanto que os valores de E_{corr} foram determinados pela extrapolação das retas de Tafel, i.e., com o eletrodo polarizado. Embora a natureza dos experimentos seja diferente, as comparações entre os valores de E_{CA} e E_{corr} são importantes para o entendimento da ação do inibidor.⁹ A variação nos valores de E_{CA} e E_{corr} com a adição do inibidor é uma indicação de qual reação é mais afetada: a catódica ou a anódica. O E_{CA} do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 10 a 1000 mg L⁻¹ dos extratos EMI e EMac foi ligeiramente deslocado para valores mais negativos em relação a sua ausência: de -4 a -21 mV e de -4 a -18, respectivamente. Já o E_{corr} foi deslocado por -37 mV e -24 mV na concentração de 1000 mg L⁻¹ de EMI e EMac, respectivamente. Esses resultados sugerem que sob condição de circuito aberto os extratos retardam ambas as reações: a oxidação do ferro metálico (reação 1) e a redução dos íons hidrogênio a H₂(g) (reação 2), com ação preferencial sobre os sítios catódicos. Quando o eletrodo de trabalho é polarizado, este comportamento não é afetado, porém o efeito é um pouco mais pronunciado, indicando que a adsorção possa ser dependente do potencial.⁵⁶

As curvas de polarização anódica e catódica mostram diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica, sendo a inibição mais proeminente no ramo catódico. Para o sistema aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ foram obtidos -448 mV_{ECS} para E_{corr} e 0,212 mA cm⁻² para densidade de corrente de corrosão (j_{corr}). Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos em nossos trabalhos anteriores.¹⁴ A Tabela 1 mostra que houve diminuição nas densidades de corrente de corrosão em relação ao branco em todas as concentrações estudadas, tendo a *n*% aumentado com a concentração do extrato, variando de 64 a 81% para o extrato EMI e uma variação de 40 a 78% para o extrato EMac para a faixa de concentração de 10 a 1000 mg L⁻¹, respectivamente.

Em relação às constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c), observa-se um ligeiro aumento na presença dos extratos, sugerindo que tanto a reação catódica de evolução de hidrogênio como

a anódica de dissolução metálica foram inibidas principalmente pela diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço-carbono, diminuindo o processo de corrosão.

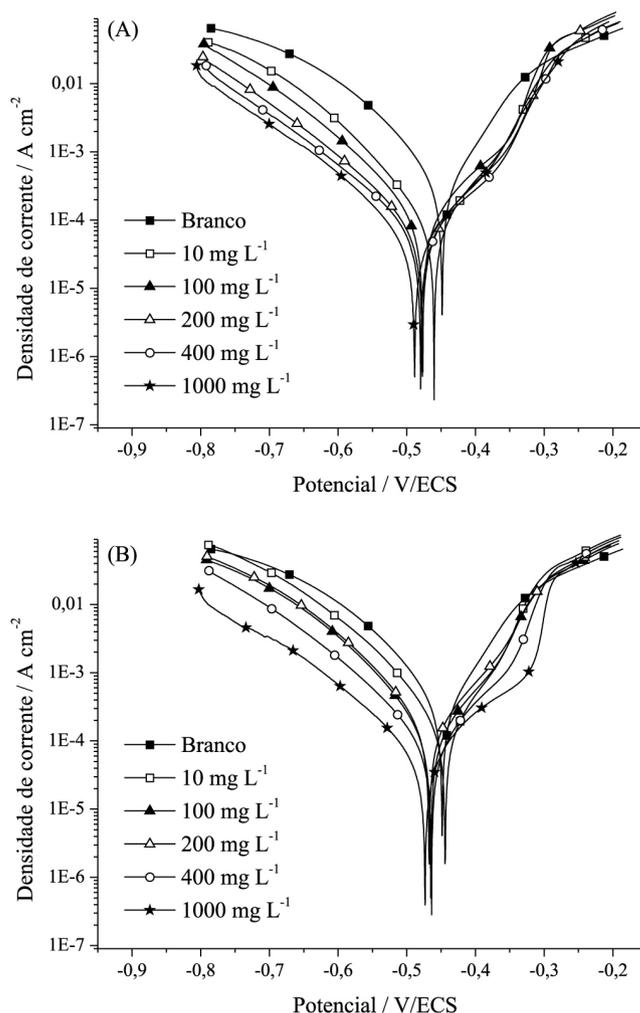


Figura 1. Curvas de polarização para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de EMI (A) e EMac (B) em diferentes concentrações

Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura 2 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ HCl na ausência e na presença de diferentes concentrações dos extratos EMI e EMac.

Em solução isenta de extrato (branco), verifica-se apenas um arco capacitivo achatado, que é característico de eletrodos sólidos devido à rugosidade da superfície durante o processo de corrosão. Este comportamento não é afetado pela presença do inibidor. Os espectros de impedância eletroquímica obtidos foram analisados empregando o circuito equivalente apresentado na Figura 3, no qual R_s representa a resistência ôhmica da solução e R_{ct} representa a resistência à transferência de carga cujo valor é inversamente proporcional à taxa de corrosão. O elemento de fase constante (CPE) foi introduzido no circuito no lugar do capacitor puro da dupla camada elétrica com

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos das curvas de Tafel para o aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações dos extratos EMI e EMAC: 10, 100, 200, 300, 400 e 1000 mg L⁻¹

	[inibidor] mg L ⁻¹	E _{CA} mV/ECS	E _{corr} mV/ECS	J _{corr} mA cm ⁻²	β _a mV/dec	-β _c mV/dec	n%
Branco	0	-485	-448	0,212	66	70	-
	10	-489	-460	0,0764	86	85	64
	100	-495	-479	0,0701	101	91	67
EMI	200	-497	-477	0,0599	100	102	72
	400	-492	-477	0,0559	109	113	74
	1000	-506	-485	0,0397	89	105	81
EMAC	10	-489	-438	0,130	69	88	40
	100	-492	-462	0,0909	79	80	57
	200	-491	-467	0,0887	73	65	58
	400	-488	-466	0,0573	83	80	73
	1000	-503	-472	0,0466	96	107	78

intuito de dar mais precisão ao ajuste dos dados. A impedância do CPE é expressa pela seguinte expressão:⁵⁷

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (4)$$

em que Y₀ é o valor do CPE, n é o expoente do CPE e está relacionado com o ângulo de fase do CPE, podendo variar de 0 a 1 de acordo com a idealidade do sistema, sendo j² = -1. As capacitâncias da dupla camada elétrica (C_{dl}) para o circuito incluindo o CPE (Figura 3) foram calculadas a partir da equação 5.

$$C_{dl} = Y_0 (\omega_{max})^{n-1} \quad (5)$$

em que ω_{max} = 2πf_{max}, sendo f_{max} a frequência onde a componente imaginária da impedância é máxima. Os valores de n% calculados a partir dos valores de R_{ct} para os extratos estudados são apresentados na Tabela 2.

Para o aço-carbono em uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi encontrado um valor de 28,1 Ω cm² para R_{ct} e 149 μF cm⁻² para a C_{dl}. Na presença dos extratos da semente de mamão pode-se verificar que a R_{ct} aumenta com a concentração, enquanto que os valores de C_{dl} diminuem pela diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço-carbono, corroborando os resultados obtidos a partir das curvas de polarização. Porém, este efeito é menos pronunciado para o extrato EMAC, quando comparado com o extrato EMI em todas as concentrações estudadas. O máximo de eficiência de inibição obtido foi de 93% e 89% para 1000 mg L⁻¹ de EMI e EMAC, respectivamente. É importante ressaltar que, para a concentração de 400 mg L⁻¹ do extrato infuso, EMI, obtemos um valor de eficiência de inibição muito próximo ao encontrado para a concentração mais elevada (92%). Estes resultados podem ser atribuídos à adsorção deste inibidor na interface metal/solução já em mais baixas concentrações.

A interação entre o inibidor e a superfície do aço-carbono pode ser descrita por isoterma de adsorção. Durante a inibição da corrosão metálica as moléculas do solvente também estão adsorvidas na interface metal/solução. Assim, a adsorção das moléculas orgânicas presentes nos extratos na solução aquosa, pode ser considerada como um processo de substituição entre os compostos orgânicos na fase aquosa [Org_(sol)] e as moléculas de água presentes na superfície metálica [H₂O_(ads)], segundo o modelo de Bockris-Devanathan-Müller:⁵⁸

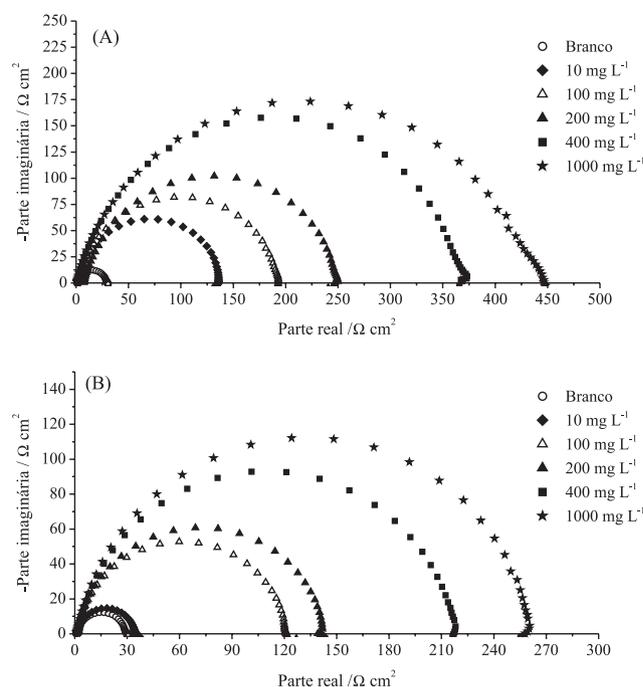
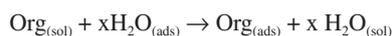


Figura 2. Diagramas de impedância eletroquímica do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos EMI (A) e EMAC (B) em diferentes concentrações

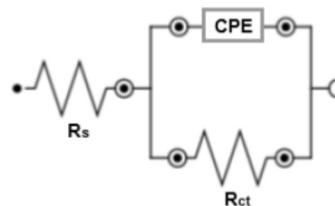


Figura 3. Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença dos extratos

onde x é o número de moléculas de água substituídas por uma molécula orgânica inibidora.

As moléculas orgânicas podem ser adsorvidas sobre a superfície metálica por diferentes formas de interação: (i) interação eletrostática entre as moléculas carregadas e a superfície metálica carregada, (ii)

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos dos diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos EMI e EMAC nas seguintes concentrações: 10, 100, 200, 300, 400, 1000 mg L⁻¹

	[Inibidor] (mg L ⁻¹)	R _{ct} (Ω cm ²)	n	Y ₀ (μMho cm ⁻²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ²)	n%
	Branco	28,1	0,9188	227	28,1	149	----
EMI	10	139,9	0,9289	115	14,0	79,9	80
	100	187,8	0,9063	105	11,0	70,6	85
	200	238,2	0,8337	84,7	11,0	41,8	88
	400	356,5	0,9247	73,8	8,8	54,6	92
	1000	432,0	0,8667	60,2	11,2	34,2	93
EMAC	10	33,7	0,9183	231	28,6	151	17
	100	119,8	0,9159	136	14,0	93,3	77
	200	142,0	0,9017	131	14,0	84,7	80
	400	214,3	0,9084	101	11,0	68,4	87
	1000	259,3	0,9092	87,6	11,0	59,6	89

interação entre pares de elétrons não compartilhados e o metal, (iii) interação de elétrons π com o metal e (iv) a combinação das formas (i)-(iii).

A eficiência de inibição é diretamente proporcional à fração de moléculas adsorvidas na superfície coberta (θ), que foi calculada de acordo com os dados obtidos a partir dos valores de R_{ct} coletados dos diagramas de impedância eletroquímica (Tabela 2). O ajuste dos dados obtidos foi realizado para diferentes isotermas de adsorção (Langmuir, Temkin, Flory-Huggins e de El-Awady *et al.*⁵⁹ de acordo com as Equações 6 a 10:

$$\theta = n\%/100 \quad (6)$$

$$\text{Langmuir: } C/\theta = 1/K + C \quad (7)$$

$$\text{Temkin: } \theta = (-2,303/2a) \log K + (-2,303/2a) \log C \quad (8)$$

$$\text{Flory-Huggins: } \log(\theta/C) = \log K + x \log(1-\theta) \quad (9)$$

$$\text{El-Awady: } \log(\theta/(1-\theta)) = \log K + y \log C \quad (10)$$

em que C é a concentração do inibidor, K é a constante de adsorção, a é o parâmetro de interação lateral entre as moléculas adsorvidas, x é o número de moléculas de água adsorvidas substituídas pelas moléculas do inibidor e y é o número de moléculas de inibidor adsorvidas em um dado sítio ativo.

Segundo de Souza *et al.*, em estudos sobre inibidores de corrosão, coeficientes de correlação aceitáveis caem geralmente entre 0,99 e 0,60.⁵⁶ Para este estudo todas as isotermas estudadas mostraram um ajuste razoável para ambos os extratos. A isoterma de Langmuir, entretanto, apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais para os extratos EMI (r²=0,9999) e EMAC (r²=0,9994), embora tenha apresentado um coeficiente angular um pouco maior que uma unidade, 1,06 e 1,08, respectivamente. A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma única molécula.⁵⁸ Como os coeficientes angulares obtidos do ajuste

da equação (7) tiveram seus valores um pouco desviados de uma unidade, é possível sugerir ou que haja interação entre as moléculas adsorvidas do inibidor ou que a relação entre sítio ativo para cada molécula adsorvida não seja de uma unidade. A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento devido a interações entre as moléculas adsorvidas (a>0, atração; a<0, repulsão).⁶⁰ Considerando os resultados obtidos na presença dos extratos EMI e EMAC, os valores de a são negativos, sugerindo uma interação repulsiva entre as moléculas adsorvidas. As isotermas de Flory-Huggins e de El-Awady *et al.*^{59,61} consideram que um sítio ativo possa ser ocupado por mais de uma molécula do inibidor ou que uma única molécula inibidora possa se adsorver em mais de um sítio ativo (parâmetros x e y, respectivamente). Valores de x maiores do que uma unidade indicam que mais do que uma molécula de água foi substituída por uma de inibidor (3,480 e 1,297 para os extratos EMI e EMAC, respectivamente), enquanto que valores de y menores do que uma unidade mostram que uma única molécula envolvida no processo de adsorção foi adsorvida em mais de um sítio ativo (0,2879 e 0,8312 para os extratos EMI e EMAC, respectivamente). Estes resultados sugerem que as moléculas adsorvidas presentes nos extratos EMI e EMAC sejam volumosas e ocupem mais de um sítio ativo.

As constantes de adsorção (K) obtidas a partir do ajuste da isoterma de Langmuir foram 0,1127 e 0,0296 L mg⁻¹ para os extratos EMI e EMAC, respectivamente. Cálculo de ΔG^o_{ads}, parâmetro termodinâmico importante para avaliação da magnitude da interação entre a molécula inibidora e o metal, não foi possível neste caso, pois a natureza química da espécie adsorvida, i.e., sua massa molar, ainda não é conhecida.

Análise de Fenóis Totais dos Extratos EMI e EMAC

O teor de fenóis totais encontrado nos extratos EMI e EMAC foi de 15,6 e 4,11 mg equivalentes de ácido gálico por g de amostra,

Tabela 3. Parâmetros de adsorção obtidos com os extratos EMI e EMAC na inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹

Isoterma	r ²		y = a + bx	
	EMI	EMAC	EMI	EMAC
Langmuir: C/θ vs. C	0,9999	0,9994	8,8699 + 1,0622x	33,756 + 1,0838x
Temkin: θ vs. logC	0,9637	0,8828	0,7219 + 0,0714x	-0,119 + 0,3751x
Flory-Huggins: log(θ/C) vs. log(1-θ)	0,9081	0,8478	1,061 + 3,480x	-1,556 + 1,297x
El-Awady: log(θ/(1-θ)) vs. log C	0,9214	0,9279	0,2628 + 0,2879x	-1,381 + 0,8312x

respectivamente. O extrato obtido por infusão EMI apresentou um teor de fenóis maior do que o extrato obtido por extração ácida EMAC. Maiores valores de pH e temperatura utilizados na extração por infusão contribuíram para uma maior extração dos compostos fenólicos. Estes resultados podem explicar a maior eficiência de inibição do extrato EMI observada em todos os ensaios eletroquímicos.

Análise de Superfície

Os resultados da morfologia da superfície do aço-carbono lixado e após imersão em solução ácida na ausência e presença dos extratos EMI e EMAC são apresentados na Figura 4. A Figura (A) mostra a superfície do aço-carbono lixada apresentando as linhas produzidas pela abrasão das lixas. Na Figura 4(B) observa-se uma superfície altamente rugosa, típica de uma superfície de aço-carbono fortemente atacada por corrosão uniforme em meio ácido, enquanto que a Figura 4(C) mostra uma superfície bem menos rugosa, indicando que o extrato EMI agiu como inibidor da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹, apresentando inclusive algumas linhas provenientes do lixamento. Por fim, a Figura 4(D) apresenta a morfologia da superfície do aço-carbono na presença do extrato EMAC, que mostra uma superfície inibida, porém, a superfície do corpo de prova na presença do extrato EMI mostrou-se menos atacada. Estes resultados estão de acordo com os resultados das curvas de polarização e dos diagramas de impedância eletroquímica obtidos para esses extratos, mostrando que o extrato infuso (EMI) é um melhor inibidor que o extrato ácido (EMAC) analisado.

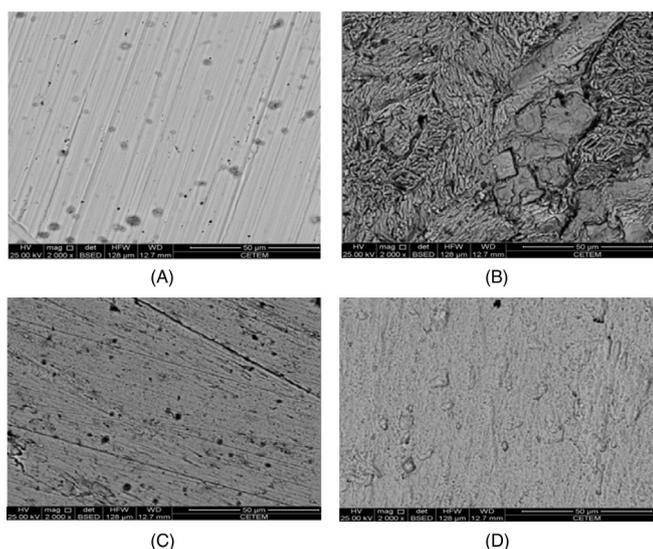


Figura 4. Micrografias da superfície (x2000) do aço-carbono lixado (A) e após imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (B) e na presença do extrato EMI (C) e EMAC (D)

Ensaio de Perda de Massa

As taxas de corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato EMI (400 mg L⁻¹) em diferentes tempos de imersão (6, 24 e 48 h) estão apresentadas na Tabela 4. Os resultados mostram que a eficiência de inibição se mantém alta mesmo para longos períodos de imersão. Este resultado indica que o filme adsorvido formado na presença do extrato é estável com o tempo e que a ação inibidora não é afetada. Comparando os valores de *n*% obtidos na presença de 400 mg L⁻¹ do EMI pelos diferentes métodos, foram obtidos 74% pelo método da extrapolação das retas de Tafel, 92% por impedância eletroquímica e 92% após 6 h de imersão pelo ensaio gravimétrico. É importante lembrar que tanto na medida de impedância eletroquímica como nos ensaios gravimétricos o eletrodo

se encontrava no E_{CA}, enquanto que nas curvas de polarização o mesmo estava polarizado, o que pode explicar a diferença nos resultados de *n*%.

Tabela 4. Valores de taxa de corrosão e eficiência de inibição para o extrato da semente de mamão EMI em meio de HCl 1 mol L⁻¹ em diferentes tempos de imersão

Tempo de imersão (h)	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) Branco	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) EMI	<i>n</i> %
6	2,33x10 ⁻³	1,97x10 ⁻⁴	92
24	2,02x10 ⁻³	1,19x10 ⁻⁴	94
48	1,56x10 ⁻³	9,90x10 ⁻⁵	94

O efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato EMI foi também examinado para um tempo de imersão de 2 h. A Tabela 5 apresenta os resultados das taxas de corrosão e eficiências de inibição com a variação da temperatura. As taxas de corrosão para o aço-carbono em meio ácido aumentaram com a temperatura tanto na ausência como na presença do extrato EMI, enquanto que a *n*% diminuiu, de 81 a 78% na faixa de 35 a 65 °C. A Figura 5 apresenta as curvas de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato.

Tabela 5. Resultados obtidos das taxas de corrosão e eficiências de inibição para o extrato EMI nas temperaturas 35, 45, 55 e 65 °C

T (°C)	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)		<i>n</i> %
	Branco	EMI	
35	5,48x10 ⁻³	1,05x10 ⁻³	81
45	8,36 x10 ⁻³	1,64x10 ⁻³	80
55	1,28x10 ⁻²	2,66x10 ⁻³	79
65	1,97x10 ⁻²	4,37x10 ⁻³	78

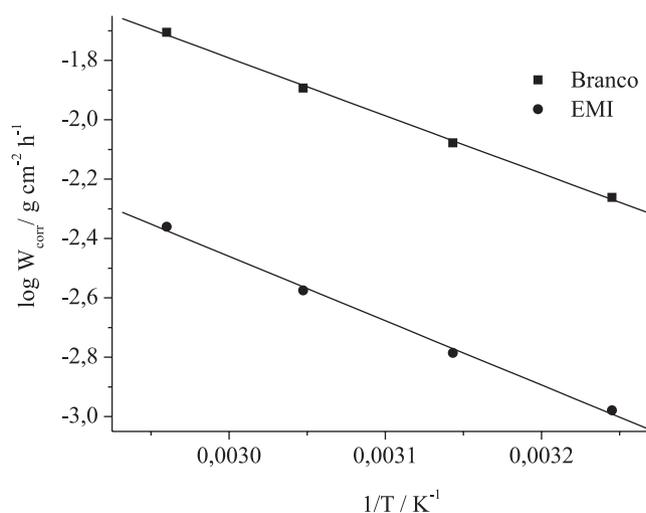


Figura 5. Curvas de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato da semente de mamão EMI

A energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão do aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos foi determinada a partir das curvas de Arrhenius, de acordo com a seguinte equação (7):

$$\log W_{corr} = \frac{-E_A}{2.303RT} + \log A \quad (12)$$

em que W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a é a energia de ativação aparente para a dissolução do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato EMI, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases. A partir das curvas de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação aparente (E_a) associada ao processo de corrosão do aço-carbono na solução de ácido livre de inibidor ($E_a = 37,2$ kJ mol⁻¹) e na presença do extrato EMI ($E_a = 41,5$ kJ mol⁻¹). O aumento da energia de ativação aparente na presença do inibidor sugere um processo de adsorção física, porém, neste caso, houve um ligeiro aumento. É importante destacar, também, que a eficiência de inibição praticamente não variou com a temperatura, diminuindo apenas de 81 a 78% na faixa de 35 a 65 °C (Tabela 4). Possivelmente, em função da grande diversidade de moléculas orgânicas presentes nos extratos, o mecanismo de inibição pode ser mais complexo, envolvendo tanto processos químicos quanto físicos com combinação das diferentes formas de interação (i)-(iii).

CONCLUSÃO

O extrato obtido a partir das sementes de mamão papaia pelo método de infusão mostrou ser um inibidor natural da corrosão para o aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ mais eficiente que o extrato obtido em meio ácido, EMAC. Este resultado pode ter ligação com o maior teor de fenóis totais encontrado no EMI. Verificou-se que o aumento da concentração levou a maiores resultados de eficiência de inibição $n(\%)$, com o máximo de 93% para 1000 mg L⁻¹ desse extrato pelas medidas de impedância eletroquímica. Para o extrato EMAC o melhor resultado foi de 89%, na mesma concentração.

Os resultados eletroquímicos de curvas de polarização anódica e catódica bem como os de impedância eletroquímica mostraram que a inibição ocorre pela diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço-carbono. O mecanismo de inibição proposto considerou que a adsorção das moléculas presentes nos extratos, levaria a uma inibição tanto da dissolução metálica, quanto da reação catódica de redução dos íons H⁺(aq) a hidrogênio molecular. A adsorção dos componentes presentes nos extratos EMI e EMAC foi melhor descrita pela isoterma de Langmuir para ambos os extratos, mas pelos coeficientes angulares obtidos, foi possível sugerir a presença de interações laterais entre as moléculas adsorvidas e/ou que uma única molécula do inibidor seja adsorvida sobre a superfície metálica em mais de um sítio ativo, implicando que as moléculas adsorvidas sejam volumosas.

Nos ensaios gravimétricos foi possível observar a estabilidade do extrato EMI como inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ mantendo uma eficiência máxima de 94% a partir de 24 h de imersão na presença de 400 mg L⁻¹. A eficiência de inibição do extrato EMI diminuiu ligeiramente com a temperatura com pequeno aumento do valor da energia de ativação aparente (E_a) do processo de corrosão do aço-carbono 1020 em meio HCl 1 mol L⁻¹ na presença do extrato. Estes resultados sugerem uma adsorção envolvendo tanto processos químicos quanto físicos.

Por fim, a análise da superfície do aço-carbono na ausência e presença desses extratos corroborou todos os resultados obtidos, mostrando que a superfície metálica na presença de EMI mostrou-se menos atacada quando comparada com a superfície metálica na presença de EMAC.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- Pereira, S. S. A. A.; Pegas, M. M.; Fernandez, T. L.; Magalhães, M.; Schontag, T. G.; Lago, D. C.; de Senna, L. F.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2012**, *65*, 360.
- Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2848.
- da Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2341.
- Torres, V. V.; Amado, R. S.; de As, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 2385.
- 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.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 11941.
- Parikh, K. S.; Joshi, K. J.; *Trans. SAEST* **2004**, *39*, 29.
- Raja, P. B.; Ja, P. B.; Sethuraman, M. G.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2977.
- Raja, P. B.; Sethuraman, M. G.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 113.
- Spinelli, A.; de Souza, F. S.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 642.
- Osvatori, A.; Hoseinie, S. M.; Peikar, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S. J.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1935.
- Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2848.
- El-Etre, A. Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 578.
- Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2310.
- El-Etre, A. Y.; Abdallah, M.; El-Tantawy, Z. E.; *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 385.
- El-Etre, A. Y.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8521.
- El-Etre, A. Y.; *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 278.
- Farooqi, I. H.; Hussain, A.; Quraishi, M. A.; Saini, P. A.; *Anti-Corros. Methods Mater.* **1999**, *46*, 328.
- Fekry, A. M.; Mohamed, R. R.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1933.
- Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M.; *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2765.
- Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Saadawy, M.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1038.
- Quraishi, M. A.; Singh, A.; Singh, V. K.; Yadav, D. K.; Singh, A. K.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 114.
- Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L.; *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2840.
- Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1143.
- Gunasekaran, G.; Chauhan, L. R.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4387.
- Hussin, M. H.; Kassim, M. J.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 461.
- Kalaiselvi, P.; Chellammal, S.; Palanichamy, S.; Subramanian, G.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 643.
- Lecante, A.; Robert, F.; Blandinières, P. A.; Roos, C.; *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, 714.
- Noor, E. A.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *131*, 160.
- Oguzie, E. E.; *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 441.
- Oguzie, E. E.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2993.
- Oguzie, E. E.; Enenebeaku, C. K.; Akalezi, C. O.; Okoro, S. C.; Ayuk, A. A.; Ejike, E. N.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 283.
- Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Uwah, I. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2310.
- Orubite, K. O.; Oforka, N. C.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1768.
- Ostovari, A.; Hoseinie, S. M.; Peikari, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S. J.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1935.
- Tan, K. W.; Kassim, M. J.; *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 569.
- Eduok, U. M.; Umoren, S. A.; Udoh, A. P.; *Arabian J. Chem.* **2012**, *5*, 325.
- Okafor, P. C.; Osabor, V. I.; Ebenso, E. E.; *Pigm. Resin Technol.* **2007**, *36*, 299.
- Okafor, P. C.; Ekpe, U. J.; Ebenso, E. E.; Oguzie, E. E.; Umo, N. S.; Etor, A. R.; *Trans. SAEST* **2006**, *41*, 82.

39. Kamal, C.; Sethuraman, M. G.; *Arabian J. Chem.* **2012**, *5*, 155.
40. Yaro, A. S.; Khadom, A. A.; Wael, R. K.; *Alexandria Eng. J.* **2013**, *52*, 129.
41. Uwah, I. E.; Okafor, P. C.; Ebiekpe, V. E.; *Arabian J. Chem.* **2013**, *6*, 285.
42. Al-Otaibi, M. S.; Al-Mayouf, A. M.; Khan, M.; Mousa, A. A.; Al-Mazroab, S. A.; Alkhathlan, H. Z.; *Arabian J. Chem.* **2014**, *7*, 340.
43. Bothi, R. P.; Abdul, R. A.; Hasnah, O.; Khalijah, A.; *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2171.
44. Emran, K. M.; Al-Ahmadi, A. O.; Torjoman, B. A.; Ahmed, N. M.; Sheekh, S. N.; *Afr. J. Pure Appl. Chem.* **2015**, *9*, 39.
45. Souza, T. F.; Magalhães, M.; Torres, V. V.; D'Elia, E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 22.
46. Teixeira, V. M.; Santos, E. D.; Rezende, M. J. C.; D'Elia, E.; *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1780.
47. Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Mater. Res.* **2014**, *17*, 1581.
48. Rubaye, A. Y. I.; Abdulwahid, A. A.; Al – Baghdadi, S. B.; Al – Amiery, A. A.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 8200.
49. Soltani, N.; Khayatkashani, M.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 46.
50. http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/mamao.html#_Toc43655428, acessada em Janeiro de 2014.
51. Viana, G. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
52. Dias, M. A.; Dias, D. C. F. S.; Borges, E. E. L.; Dias, L. A. S.; *Cienc. Rural* **2015**, *45*, 737.
53. Okafor, P. C.; Ebenso, E. E.; *Pigm. Resin Technol.* **2007**, *36*, 134.
54. Kavitha, N.; Manjula, P.; Anandha kumar, N.; *Res. J. Chem. Sci.* **2014**, *4*, 88.
55. Dai, J.; Russell, J. M.; *Molecules* **2010**, *15*, 7313.
56. de Souza, F. S.; Gonçalves, R. S.; Spinelli, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 81.
57. Hsu, C. H.; Mansfeld, F.; *Corrosion* **2001**, *57*, 747.
58. Gileadi, E.; *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists*, VCH Publishers Inc.: New York, 1993.
59. El-Awady, A. A.; Abd-El-Nabey, B. A.; Aziz, S. G.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2149.
60. Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1193.
61. Karthikaiselvi, R.; Subhashini, S.; *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* **2014**, *16*, 74.